

高等学校教学参考书

三元络合物 及其在分析化学中的应用

罗宗铭 编

高等教育出版社

高等学校教学参考书

三元络合物 及其在分析化学中的应用

罗宗铭 编

高等教育出版社

高等学校教学参考书
三元络合物
及其在分析化学中的应用
罗宗铭 编

*

高等教育出版社 出版
新华书店北京发行所发行
河北省香河县印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张6.75 字数150,000

1981年9月第1版 1987年7月第2次印刷

印数 7,801—10,300

书号 13010·0660 定价 1.10 元

编写说明

为适应高等工业学校学生在学习无机化学及分析化学的基础上,进一步对三元络合物及其在分析化学中的应用扩大与加深了解,特编写这本教学参考书。

本书对三元络合物的基本内容作了概括介绍:适当阐述了三元络合物的形成及其稳定性的有关原理及理论;简要介绍了三元络合物的基本性质;举例说明了测定三元络合物组成的常用光度方法。在应用方面,着重介绍了三元络合物在溶剂萃取分离、光度分析、荧光分析等方面的应用,对其它方面的应用则作了扼要的叙述,并指出了必要的参考资料,以便查考。在附录中,列有三元络合物的应用概况及代表三元络合物相对稳定性的一些重配常数及常数差。

本书也可供高等院校分析化学专业的学生及从事分析化学的科技人员参考。

本书初稿承成都科学技术大学、杭州大学、天津大学、湖南大学、北京化工学院及大连工学院等兄弟院校提出宝贵修改意见,成都地质学院张长陵、冯孝阳、马怀国、谭龙华等同志进行审阅。在定稿过程中,工科教材编审委员会进行详细复审,提出宝贵意见,在此一并表示感谢。由于编者水平有限,学习不够,加之编写时间紧迫,缺点错误在所难免,诚望读者批评指正。

编者

1978年12月

目 录

绪言

第一章 三元络合物的基本概念及主要类型 2

§ 1-1 基本概念	2
1-1-1 络合物	2
1-1-2 络合物的组成	3
1-1-3 简单配位体络合物与螯合物	5
1-1-4 二元络合物与三元络合物	6
1-1-5 络合物存在的普遍性	7
§ 1-2 三元络合物的形成	9
§ 1-3 三元络合物的主要类型及其反应特征	16
1-3-1 异配位体三元络合物	16
1-3-2 离子缔合三元络合物(离子对络合物)	21
1-3-3 三元胶束络合物	34
1-3-4 三元杂多酸络合物	42
1-3-5 异核三元络合物	45
复习题	48

第二章 三元络合物的特性 50

§ 2-1 三元络合物的基本物理性质和化学性质	50
2-1-1 三元络合物的稳定性	50
2-1-2 三元络合物的颜色	52
2-1-3 三元络合物的反应选择性	59
2-1-4 三元络合物的氧化还原特性	60
2-1-5 三元络合物的溶解度与可萃取性能	61
§ 2-2 三元络合物的稳定常数	63
2-2-1 二元络合物的稳定常数	63
2-2-2 三元络合物的稳定常数	65

§ 2-3 影响三元络合物稳定性的因素	69
复习题	80
第三章 有色络合物组成的测定——光度测定法	82
§ 3-1 测定络合物组成的意义	82
§ 3-2 有色络合物的组成和稳定常数的测定方法	83
3-2-1 连续变化法(等摩尔系列法)	84
3-2-2 平衡移动法	90
3-2-3 摩尔比法	94
3-2-4 斜率比法	96
3-2-5 直线法	98
3-2-6 三元相图法	101
复习题	105
第四章 三元络合物在分析化学中的应用	107
§ 4-1 三元络合物在溶剂萃取分离及萃取光度法中的应用	107
§ 4-2 光度分析及胶束增溶光度法	116
4-2-1 光度分析法	116
4-2-2 胶束增溶光度法	125
§ 4-3 荧光光度法及萃取荧光光度法	130
§ 4-4 其它应用	137
4-4-1 重量法	138
4-4-2 络合滴定法	139
4-4-3 色层分离、原子吸收分光光度分析及其它应用	141
复习题	147
主要参考文献	149
附录	151
附表 1 分析化学中常用的季铵盐	151
附表 2 胶束增溶光度法中常用的酸性染料	152
附表 3-1 金属的卤素三元络合物的 $\log K_r$ (25°C)	155
附表 3-2 卤素三元络阴离子的 $\log K_r$	157
附表 3-3 金属离子-假卤素-卤素三元络合物的 $\log K_r$	157

附表 3-4	同含氧酸根配位体形成的三元络合物的 $\log K_f$	158
附表 3-5	含羟基的三元络合物的 $\log K_f$	159
附表 3-6	金属离子- NH_3 -吡啶三元络合物的 $\log K_f$	160
附表 3-7	金属离子- NH_3 -阴离子三元络合物的 $\log K_f$	160
附表 3-8	三元螯合物的 $\log K_f$	161
附表 3-9	稀土-N-羟乙基乙二胺三乙酸盐(HEDTA)与亚氨基二乙酸盐(IMDA)或 N-羟乙基亚氨基二乙酸盐(HIMDA)形成的三元络合物的 $\Delta \log K$ (0.1 M KNO_3 , 25°C).....	163
附表 3-10	含不同配位基的配位体与金属离子形成的三元络合物的 $\Delta \log K$	164
附表 3-11	一些含单基配位体的三元络合物的稳定性	166
附表 3-12	某些配位体的酸度常数及与 Cu^{2+} 形成的二元络合物的稳定常数(离子强度 $I=0.1$, 25°C)	168
附表 3-13	Cu^{2+} 的一些三元络合物的 $\log K_f$ 及 $\Delta \log K$ (离子强度 $I=0.1$, 25°C).....	169
附表 4	常用的液体阴离子交换剂	171
附表 5	常用萃取溶剂的物理常数(15~30°C)	174
附表 6-1	金属络阴离子同胺类或脒类化合物的萃取	178
附表 6-2	络阳离子与阴离子或染料阴离子生成的络合物的萃取	181
附表 6-3	阴离子与络阳离子或染料阳离子生成的络合物的萃取	181
附表 6-4	络阳离子或染料阳离子与络阴离子生成的离子络合物的萃取	183
附表 6-5	用碱性染料以萃取光度法测定的一些元素	184
附表 7	用胶束增溶分光光度法测定的一些元素	188
附表 8	三元络合物在荧光分析中的应用	196

绪 言

三元络合物与二元络合物或二元螯合物相比, 其分析特性更为优越, 如反应的灵敏度高, 选择性好, 对光的吸收大, 水溶性小, 可萃取性能强等等, 这些特性对分析测定都是十分有利的。因此, 它在分析化学中的地位, 显得十分重要。

以形成三元络合物为基础, 可以对原有的一些分析方法进行改进; 一些灵敏、准确、快速和选择性好的新方法的建立, 一般都与三元络合物的应用有关。因此, 近十多年来, 三元络合物在分析化学中的应用, 发展十分迅速。目前它不仅对于测定方法的建立和改进起着重大作用, 而且在元素的分离、富集等方面也有很重要的作用; 它不仅对无机物的分析, 而且对有机物的分析, 特别是生物化学的分析也有重要的意义。限于篇幅, 本书只叙述三元络合物应用于无机分析方面的内容。

三元络合物在化学分析, 特别在光度分析中的应用越来越多。目前, 要使光度分析有所发展, 除了寻找新的、特效而灵敏的有机试剂外, 发展新的三元络合物体系, 以提高分析的灵敏度与选择性, 则是一个重要的途径。在仪器分析中, 如色谱分析、原子吸收分光光度分析、电化学分析等, 利用三元络合物的也日益增多。

三元络合物的理论研究, 还远远落后于实际应用, 不少反应机理、络合物的构型及其稳定性等目前尚不清楚, 但从现有的一些实际资料, 总结一些规律, 将已有的一些不完整的理论加以归纳, 以提高对三元络合物的认识, 发展有关理论, 更新现有的分析方法, 无疑是有好处的。

第一章 三元络合物的基本概念及主要类型

§ 1-1 基本概念

1-1-1 络合物

一个A离子(或原子)同几个B离子(或分子)或几个B离子和C离子(或分子)以配位键的方式结合起来,形成的具有一定特性和一定稳定性^①的复杂化学质点,一般称为络合离子(简称络离子)或络合分子。在任何状态下,凡是络合分子或由络离子所组成的化合物,称为络合物。

例如,在浅蓝色的 CuSO_4 水溶液中加入氨水,便得到一种深蓝色溶液,蒸发此溶液,可得蓝色结晶,用X射线研究其结构,证明它已不是简单的 CuSO_4 ,而是组成更为复杂的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 。它是由复杂离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 与 SO_4^{2-} 所组成的化合物。在 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中, Cu^{2+} 与 NH_3 是以配位键相结合的,并且这种离子是在溶液中具有一定稳定性的化学质点,所以它是络离子, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 是络合物。同样, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{Py})_2]$ (Py表示吡啶N)等复杂离子或分子,其中均含有配位键,在水溶液中也具有一定稳定性,所以,它们都是络离子或络合分子。

习惯上,络离子与络合物常常不加区别地都叫做络合物。

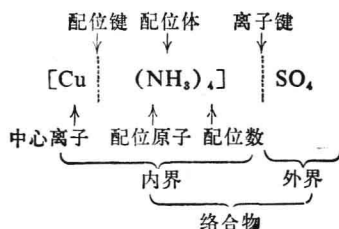
① 有些络离子只能在固态或气态或特殊溶剂中存在,溶于水便立即离解成组分物质。如 $\text{LiCl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{KCl} \cdot \text{CuCl}_2$,在晶体中虽然存在 CuCl_3^- 络离子,但溶于水便立即离解为 Li^+ 、 Cu^{2+} 、 Cl^- 和 K^+ 、 Cu^{2+} 、 Cl^- 等离子。

1-1-2 络合物的组成

络合物一般可分为内界和外界两个组成部分。内界由中心离子和配位体组成(即络离子),在络离子以外的其他组分则为外界。在络合物的化学式中,一般用方括号将内界括起来,方括号以外的部分为外界。例如 $K_4[Fe(CN)_6]$ 中一个 Fe^{2+} 和六个 CN^- 组成内界,四个 K^+ 处在外界。络合分子本身不带电荷,因而没有外界,例如 $[Cu(SCN)_2(Py)_2]$ 。

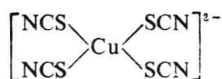
络合物中的金属离子(或原子)^①称为中心离子(或原子),与中心离子(或原子)起络合作用的离子(或分子),称配位体。配位体中的配位原子(直接同中心离子络合的原子,即键合原子),向中心离子提供一对未参加成键的自由电子对(孤对电子)与中心离子共用,从而在配位原子与中心离子间产生一定的化学结合力,称之为配位键(配价键)。配位键不同于正常的共价键,配位键共用电子对是由配位体的配位原子单独提供的,而共价键的共用电子对是由成键的两个原子各提供一个电子而形成的。

在络离子中,与中心离子(或原子)络合的配位原子的数目,称为中心离子的配位数。例如, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 络离子中,一个中心离子 Cu^{2+} 与 4 个配位体 NH_3 中的 4 个配位原子 N 结合,故中心离子的配位数为 4。现以 $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ 为例,将络合物的组成表示如下:

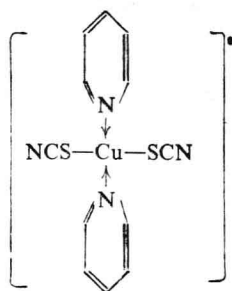


① 一些具有高氧化态的非金属元素,如 SiF_6^{2-} 中的 Si^{4+} 、 PF_6^- 中的 P^{5+} 等也是常见的中心离子,带负电荷的 I^- 和 S^{2-} 也可作为中心离子形成 I_3^- 、 I_5^- 和 S_8^{2-} 络离子。

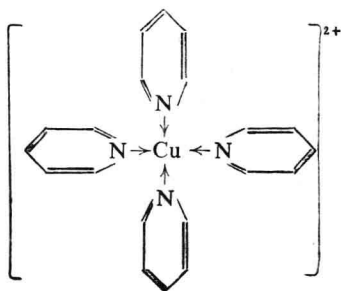
在络合物的形成过程中,参与络合作用的配位体的配位原子,有的不带电荷,有的带电荷,如 NH_3 和吡啶中的 N 原子是不带电荷的,而 SCN^- 及 OH^- 的配位原子 S 和 O 则带负电荷。当它们与中心离子形成配位键时,前者提供孤对电子与中心离子共用,后者除提供孤对电子外,还有静电作用。为了反映这种差别,一般在络合物的结构式中,常用箭号 $\rightarrow$ 表示不带电荷的配位原子与中心离子形成的配位键;用实线 $—$ 表示带电荷的配位原子与中心离子形成的配位键。例如 $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{Py})_2]$ 及 $[\text{Cu}(\text{Py})_4]^{2+}$ 的结构式可简单表示如下:



(1)



(2)



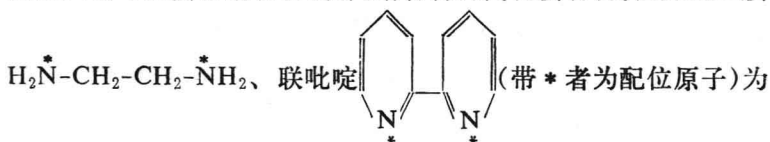
(3)

用箭号表示的配位键,其所指的方向是配位原子提供孤对电子进入中心离子的价电子空轨道的方向。

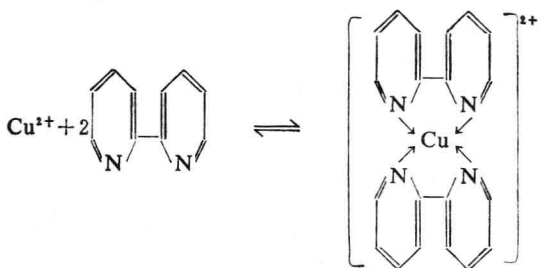
络离子的电荷数，为中心离子电荷数与配位体总电荷数的代数和。例如上述络离子(1)的电荷数为 -2 ，即等于其中心离子 Cu^{2+} 的电荷数 $+2$ 与4个配位体 SCN^- 的总电荷数 -4 之和： $+2-4=-2$ 。同样，络合物(2)的电荷数为零($+2-2=0$)，故它是电中性的络合分子。络离子(3)的电荷数，就是中心离子的电荷数，等于 $+2$ ，因为4个配位体都是电中性的吡啶。

1-1-3 简单配位体络合物与螯合物

只含有一个配位原子的配位体，叫单基配位体，它与金属离子形成的络合物为简单配位体络合物，如上述(1)、(2)及(3)这类络合物。含有2个或2个以上配位原子的配位体，叫多基配位体，其配位原子间相隔2~3个非配位原子时，就可能与金属离子形成五员或六员环的螯合络合物(或内络合物)，简称螯合物。例如乙二胺



多基配位体，它们与金属离子生成具有环状结构的螯合物：



两个联吡啶配位体与一个中心离子形成了两个五员环，此时中心离子 Cu^{2+} 的配位数仍为4，但配位体只有两个，这说明螯合物的配位数与配位体的个数并不相等，它不同于简单配位体络合物，后者的配位数等于配位体的个数。因此，一般螯合物的组成是用中心离子与配位体个数之比，即络合比来表示的。例如，上述

Cu^{2+} 与联吡啶的螯合物的组成为 $\text{Cu}^{2+}:\text{联吡啶}=1:2$; Co^{3+} 与 CN^- 及联吡啶(bipy)生成的三元络合物 $[\text{Co}(\text{CN})_4\text{bipy}]^-$, 其络合比为 $\text{Co}^{3+}:\text{CN}^-:\text{biPy}=1:4:1$ 。

不论是简单配位体络合物或是螯合物, 统称为络合物。

1-1-4 二元络合物与三元络合物

一种中心离子只与一种配位体(络合剂)络合而生成的络合物, 称为二元络合物, 例如 $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Cu}(\text{Py})_4]^{2+}$ 。一种中心离子同时与两种或两种以上的配位体络合而生成的一种具有三个组分或多个组分的络合物, 称为三元络合物或多元络合物, 例如 $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{Py})_2]$ 是由一种中心离子 Cu^{2+} 同时与两种配位体 SCN^- 及 Py 络合所生成的一种络合物, 故为三元络合物, 一种配位体同时与两种金属离子形成的络合物, 也是三元络合物, 例如 $[\text{FeSnCl}_5]$ 。但是, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 不能认为是含两种金属离子和一种配位体的三元络合物, 因为它溶于水时, 便完全电离成为 K^+ 、 Al^{3+} 、 SO_4^{2-} 等简单离子, 所以 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 只是一种复盐。

前述络合物(2)是含有两种配位体的三元络合物, 可以看成是由二元络合物(1)和(3)产生的, 故把络合物(1)和(3)叫做络合物(2)的母体络合物。总的说来, 三元络合物与母体络合物在物理性质和化学性质上存在着显著的差别, 即三元络合物的性质并不是它的母体络合物性质的加合。基于这个原因, 把三元络合物或多元络合物叫做混合络合物是不确切的, 这容易使人误解为它是其母体络合物的混合体。一般所说的混合配位体络合物或异配位体络合物或杂配位体络合物, 仅仅是指三元络合物或多元络合物的一种类型, 也不能概括两种金属离子同时与一种配位体或几种配位体所形成的三元络合物或多元络合物的情况。本书采用的三元络合物或多元络合物的提法, 它既包括一种中心离子与两种或几种配位体形成的各种类型的络合物, 也包括两种金属离子与一种配位体或几种配位体所形成的络合物。目前, 在分析化学中应用较

多的是三元络合物，至于四元以上的多元络合物应用尚少，所以，本书着重讨论三元络合物。

1-1-5 络合物存在的普遍性

水分子是一种极性分子，它作为一种溶剂，往往与溶于水中的金属离子结合成水合金属离子，例如 Cu^{2+} 与 H_2O 结合成 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ ， Fe^{3+} 在水溶液中也会形成 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 等，所以溶液中并没有简单的金属离子存在，也就是说溶液中不存在“裸体”离子。通常我们所说的溶液中的简单金属离子也是指这种水合离子而言的。图 1 为一种水合金属离子模型。在离子球体的表层形成了 A、B 及 C 三个区域：远离球体的 C 区域，只是水分子互相作用成缔合水分子，不受金属离子电场的影响；在 B 区域内，由于金属离子的电场作用，缔合水分子的结构破裂而成为较为无序的水分子，该区域叫做结构破裂区；A 区域内，水分子受金属离子的强烈吸引，形成具有固定数量的、较为有秩序的水合层。

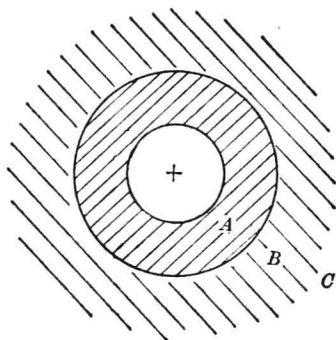


图 1 水合金属离子模型

水合层的厚薄，即被束缚的

水分子的多少及牢固程度，与金属离子的性质（离子电荷、半径大小及核外电子分布等）有关。金属离子半径大，电荷高时，它的球体表面积大，电荷密度高，就容易容纳更多的水合分子。

为什么金属离子会水合呢？因为水分子是极性分子，其靠氧的一端带负电荷，靠氢原子一端带正电荷，形成如图 2 所示的偶极分子，因此，靠氧的一端的负电荷容易受金属离子正电荷的吸引（图 3）；另一方面，在水分子中的氧原子上有自由电子对存在，它可以向金属离子提供电子对，形成配位键。只是水分子中氧提供

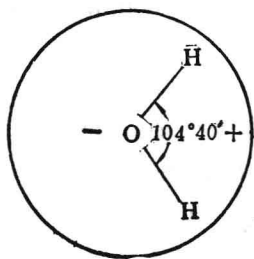


图 2 水的偶极分子

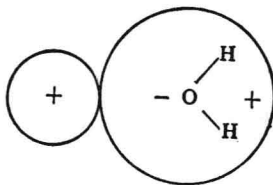
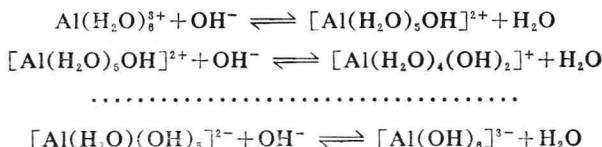
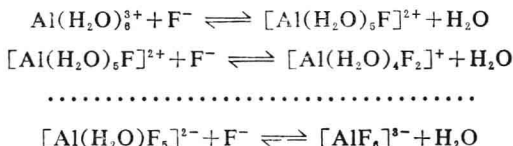


图 3 金属离子与水分子的作用

电子对的能力弱,形成的配位键不够牢固,容易被其它配位体所置换。例如:

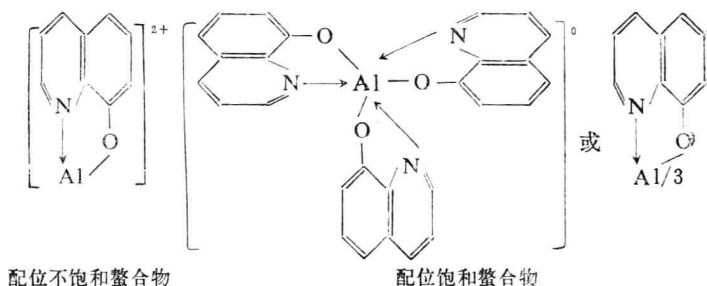


又如



这些以 OH^- 或 F^- 作配位体形成的羟基络合物(羟基络离子)或氟络合物(氟络离子),是以 OH^- 或 F^- 逐渐置换直接与金属离子结合的水分子而形成的。严格说来,水合离子就是以水分子作配位体的络离子,故溶液中络合物是普遍存在的。但在分析化学中,常不把水分子作配位体(仅当作一种溶剂),因而不把水合离子当作络合物。所以 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ 、 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ 、 $\dots$ 、 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_5]^{2-}$ 等羟基络合物或 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]^{2+}$ 、 $\dots$ 、 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_5]^{2-}$ 等氟络离子,也不视为具有两种配位体的三元络合物,而是视为溶剂化的二元络合物。在书写这些络合物的分子式或结构式时,一般不写溶剂水分子,即写成 $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$ 、

$[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$, 或 $[\text{AlF}]^{2+}$ 、 $[\text{AlF}_2]^+$ 等等。在上述络合物中 OH^- 或 F^- 并未把水分子完全置换出来, 也就是说, 上述络合物中 OH^- 或 F^- 的数目都未达到 Al^{3+} 的最高配位数 6, 因此, 这些络合物称为配位不饱和络合物, 而 $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ 或 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 则为配位饱和络合物。对多基配位体的络合物, 它是否属配位饱和络合物, 则取决于其配位原子的个数是否满足中心离子配位数的要求。例如, 一个 Al^{3+} 与一个 8-羟基喹啉生成 1:1 的螯合物, 由于一个 8-羟基喹啉分子只提供两个配位原子(氧和氮), 不满足 Al^{3+} 配位数为 6 的要求, 故这个螯合物为配位不饱和的螯合物; 如果 Al^{3+} :8-羟基喹啉 = 1:3, 则该螯合物为配位饱和螯合物。



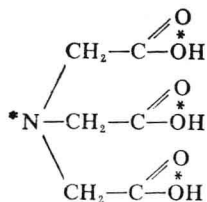
§ 1-2 三元络合物的形成

对于二元络合物, 可以根据它们的络合物稳定常数来了解络合物形成的难易与稳定性的大小。但对三元络合物, 目前测得的稳定常数很少, 且测得的多为简单配位体三元络合物的。因此, 只能根据以下几个原理推断三元络合物的形成及其稳定性。

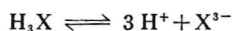
(1) 配位饱和原理: 如果形成的二元络合物配位不饱和, 那么, 在有其它配位体存在, 而且这种配位体也能与这种中心离子形成二元络合物时, 该配位体就很容易加入二元络合物中, 形成更稳定的配位饱和的三元络合物。

例如, 次氨基三乙酸(NTA)为四基配位体, 即有一个氮原子

和三个氧原子作为配位原子(带*者),其结构为:

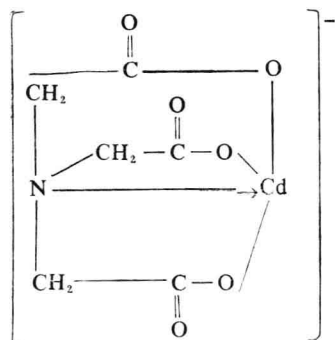


它可用 H_3X 表示,羧基上的氢可以电离:



X^{3-} 与 Cd^{2+} 或 Ni^{2+} 形成二元络合物 $[\text{Cd}(\text{X})]^-$ 或 $[\text{Ni}(\text{X})]^-$ 。

$[\text{Cd}(\text{X})]^-$ 络合物的结构式为:



$[\text{Ni}(\text{X})]^-$ 的结构与此类似。这两个络合物虽然分别满足了 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 4 个配位数的要求,但 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 的最高配位数可以达到 6,因此, $[\text{Cd}(\text{X})]^-$ 或 $[\text{Ni}(\text{X})]^-$ 仍属配位不饱和络合物。所以,它们可以进一步与其它能与 Cd^{2+} 或 Ni^{2+} 生成络合物的配位体形成更稳定的、配位数为 6 的三元或四元络合物。表 1 所列的一些络合物就是如此。

(2) 竞争能力相当原理:一种中心离子,如果能分别同几种配位体形成二元络合物,那么这几种配位体也就有可能同时与这种中心离子形成三元或多元络合物。由于各种配位体对中心离子的络合能力有所不同(也就是各种配位体争夺中心离子的本领有大