

辽宁大学科研处 ● 1983年

1979—1982

辽宁大学
学术论文选编

前 言

自庆祝建国三十周年学术年会以来，我校广大教师在党的十一届三中全会的正确路线、方针、政策指引下，在完成教学任务的同时，进行了大量的科学研究工作，取得了可喜的成绩。为了进一步激励全校教师更加积极地进行科学研究，勇于著书立说，从而不断提高学术水平和教学质量，逐步积累科研成果，现将1979—1982年间我校教师公开发表的学术论文，分系（室、所）加以选编编辑，定名《学术论文选编》。同时，对发表论文较多的教师分别编印专辑。这项工作今后将作为我校科学研究的一项基本建设继续下去。

由于我们水平有限，且时间仓促，特别是对编选工作缺乏经验，疏漏不当之处在所难免，欢迎批评指正。

辽宁大学科研处

1983年4月

目 录

前 言	(1)
-----	-----

无机化学部分

支持电解质和离子强度对溶液中络合物稳定性的影响

I. 络阳离子 $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ 在各种支持电解质中的稳定性

.....刘祁涛 刘奎道 刘振荣 (1)

$\text{N}_{50.9}$ 萃取镓及其机理的研究

.....包昌年 张德成 钮少冲 刘振荣 宋庆芳 (13)

铟与铋的分离.....宋玉林 (23)

从铜烟灰中提取铟.....宋玉林 刘芹夷 (30)

$\text{N}_{50.9}$ 萃取锡及其机理的研究.....钮少冲 张德成 (44)

用 $\text{P}_{10.4}$ 从硫酸溶液中萃取铈(Ⅲ).....刘振荣 (52)

有机化学和高分子化学部分

二异丁基锌控制高密度聚乙烯分子量的研究

.....邱醒宇 王迺彬 张凤菊 王翠珠

平学真 毛英杰 石桂林 安如彬... (59)

双(三苯基甲硅烷)铬酸酯催化剂及其配制过程中

表面化学反应的研究.....邱醒宇 平学真 (75)

丙烯腈的氯化锌溶液聚合

I. 氯化铜存在下的丙烯腈—甲基丙烯酸甲酯的聚合

.....邱醒宇 王翠珠 平学真 陈 新 马克荣 (96)

丙烯腈的氯化锌溶液聚合

I. 丙烯腈—丙烯酸甲酯的聚合及其直接纺丝

.....邱醒宇 平学真 王翠珠 马克荣 陈 新 (107)

气相法合成高密度聚乙烯的进展.....邱醒宇 (122)

双(三苯基甲硅烷)铬酸酯—二氧化硅催化剂的制

备及其催化乙烯聚合的初步研究.....

.....邱醒宇 平学真 王翠珠 陈 新 任知理 (136)

分析化学部分

硝酸铵溶液催化分解法机理的探讨

.....严致英 朱清昌 王君莉 姜广臣 王东升 刘振勤 (149)

发射光谱仪的某些进展.....马成龙 (162)

激光微区光谱分析仪.....王忠厚 (173)

等离子体发射光谱分析法.....王忠厚 (196)

光频付立叶变换光谱的理论分析

——付立叶变换光谱的一个生长点.....

.....宋常立 刘振勤 (218)

物理化学部分

酸碱软硬度的键参数标度.....刘祁涛 (229)

混合电解质溶液活度系数的研究

—— $\text{HCl}-\text{NiCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系.....

...万显华 李莲芬 李忠恩 纪德权 刘尚长 (244)

一种新的烯烃环氧化催化剂MBC的合成及其催化作

用的研究.....刘尚长 于保强 (254)

丙烯分子几何形态稳定性的CNDO/2计算·····	
·····刘尚长 孙鹤令 于保强 郭玉佩 姜 晶	(261)
提高三正丁基膦合成收率方法的研究·····	
·····刘尚长 孙鹤令 于保强	(273)
低压催化氢甲酰化中的量子化学行为	
I. 过渡金属—有机膦络合物的催化作用·····	
·····于保强 刘尚长	(280)
高温电位—pH图及其应用实例·····	
梁春余 王 魁	(291)

教师在外进修期间的研究成果

液晶用作气液色谱固定液的研究(I) ——	
硅藻土薄层玻璃毛细管柱色谱分离甲基苯甲酸异构体·····	
·····陈耀祖 马学毅 吴林友	(300)
P ₈₀₇ 萃取分离铈、铕与数学模拟 ·····	
·····穆光杰 李 涵 万 雄 赵延炬	(318)

支持电解质和离子强度对溶液中络合物稳定性的影响

I. 络阳离子 $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ 在各种支持电解质中的稳定性

刘祁涛 刘奎道 刘振荣

§ 本文报道络阳离子 $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ 在高氯酸钠、硝§
§ 酸锂、硝酸钠、硝酸钾、硝酸铵、硝酸镁和硝酸铝等七§
§ 种支持电解质中, 离子强度由0.2到4.3的较广范围内§
§ 稳定常数的变化规律, 应用所得实验数据考查了Ba-§
§ сильсее提出的只有一个参数的Debye-Hückel方程的§
§ 适用性。§

溶液中络合物稳定常数数据存在着差别^[1]。不同作者采用不同的支持电解质和离子强度是造成数据差别的重要原因之一。稳定常数不仅与离子强度有关, 而且与支持电解质性质有关^[2]。对于支持电解质与离子强度对溶液中络合物稳定性的影响已有一些研究^[3-5], 但规律尚不完全清楚, 通常稳定常数是在较高离子强度下测定的, 为求得热力学稳定常数(即离子强度为零时的稳定常数), 在计算或作图中常常应用如下的推

1979年11月28日收到, 部分内容曾在中国化学会1978年年会上宣读, 张德成同志参加部分实验工作。

广的Debye-Hückel方程^[2],

$$\log K_0 = \log K_\mu - \frac{A\Delta Z^2 \mu^{1/2}}{1 + B\bar{a}\mu^{1/2}} - b\mu \quad (1)$$

其中, K_0 和 K_μ 分别为络合物的逐级热力学稳定常数和离子强度为 μ 时的逐级浓度稳定常数; A , B 是取决于温度和溶剂介电常数的常数, 可查表^[6]求得; ΔZ^2 为络合反应中产物与反应物的电荷平方差; $\bar{a}$ 为溶液中离子间距离的参数, b 为经验常数, 这两个参数随不同体系而变化, 应用式(1)由 K_μ 求 K_0 时, 由于有 $\bar{a}$ 和 b 两个未知参量, 计算不方便, Davies^[7]曾提出一个计算水溶液中离子活度系数的通用公式, 可以简化计算, 但仅适用于较低离子强度(例如 $\mu < 0.8$ ^[8]) Васильев^[9]考虑到在计算 K_0 时, 在一定范围内, $\bar{a}$ 值影响不大, 他假定 $\bar{a}$ 对任何络合物形成体系均为常数, 并在研究文献数据的基础上, 提出 $\bar{a}$ 为 $4.9 \text{ \AA}$ 。于是在 25°C 和水溶液中, 式(1)就化为只含一个未知参量 b 的方程,

$$\log K_0 = \log K_\mu - \frac{0.509\Delta Z^2 \mu^{1/2}}{1 + 1.6\mu^{1/2}} - b\mu \quad (2)$$

他应用式(2)于几个络合物形成体系, 皆得到良好的结果。最近, Васильев等^[10]又提出可以把式(2)作为评价文献中络合物稳定性数据可靠性的基础, 并以此对若干稀土络合物的数据作了评价。

我们认为有必要进一步研究各种电荷类型络合物的稳定性随支持电解质和离子强度变化的规律, 并由此考察式(2)的适用性。本文报道络离子 $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ 在较广的离子强度范围($\mu = 0.2 \sim 4.3$)和各种价型(1-1价, 1-2价和1-3价)的七种支持电解质中, 稳定性的变化规律, 并用实验结果

讨论了上述只有一个参数的Debye-Hückel方程的适用性。

实 验

所有测定均用72型和721型分光光度计及2cm玻璃液槽。

试 剂

硝酸铜溶液由准确称量的99.99%纯铜溶于A.R.级硝酸，再缓慢加热除去过量硝酸而得。硫氰化铵系A.R.级试剂，配成溶液后用标准硝酸银溶液标定。作为支持电解质的硝酸锂、硝酸钠、硝酸铵、硝酸钾为A.R.级试剂；高氯酸钠、硝酸镁、硝酸铝为C.P.级试剂，均未经进一步处理，直接称量配成溶液，其中硝酸铵溶液用强碱置换滴定法标定，硝酸镁溶液用EDTA标定，硝酸铝溶液用锌标准溶液标定。全部溶液均用两次重蒸馏水配制。

操 作

1. $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ 离子的摩尔消光系数的测定 采用类似Tanaka等^[11]的方法，配制一组溶液，其中 $[\text{SCN}^-]$ 恒定为 $b = 3.962 \times 10^{-3} \text{M}$ ， $[\text{Cu}^{2+}]$ 为 $a = 1.028 \times 10^{-2} \sim 3.084 \times 10^{-2} \text{M}$ 用硝酸铵保持各溶液的离子强度 $\mu = 0.20$ ，在424nm处测定各溶液的吸光值*。

按Tanaka等的假设，若溶液中仅生成第一级络离子 $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ ，其平衡浓度为C，则 $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ 的浓度稳定常数可以表示为：

*实验表明，在424nm处， $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NH}_4(\text{SCN})$ 及所用各支持电解质（除硝酸铝外）均无明显吸收；硝酸铝的吸收在计算中已扣除。

$$K = \frac{c}{(a-c)(b-c)}$$

或重排为:

$$c = \frac{abK}{1 + K(a+b-c)} \quad (3)$$

由Beer-Lambert定律知溶液的吸光值 $D = \epsilon c$ (溶液的厚度已校正至1 cm), 其中 ϵ 为 $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ 离子的摩尔消光系数。将式(3)代入, 得到:

$$D = \epsilon c = \frac{\epsilon abK}{1 + K(a+b-c)}$$

或重排为:

$$\frac{ab}{D} = \frac{1}{\epsilon K} + \frac{a+b-c}{\epsilon} \quad (4)$$

由于铜离子大大过量, 作为粗略的一级近似, 可取 $a+b \approx a$, 于是以 ab/D 对 a 作图可得近似直线, 由其斜率可求出 ϵ 的

表 1 $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ 的摩尔消光系数 (424nm)

$a \text{ (M} \times 10^2 \text{)}$	$a+b-c \text{ (M} \times 10^2 \text{)}$	D^*	$ab/D \times 10^4$
1.08	1.269	0.060	6.787
1.645	1.836	0.079	8.249
2.056	2.224	0.088	9.255
2.467	2.617	0.095	10.29
3.084	3.213	0.103	11.87

* D 值已换算至1cm液槽, 以下各表和图均同。

粗略近似值, 将所得 ϵ 值代入 $D = \epsilon c$ 中, 则可求出 c 的近似值。第二次用 ab/D 对 $(a+b-c)$ 作图, 求出较准确的 ϵ 值, 如此

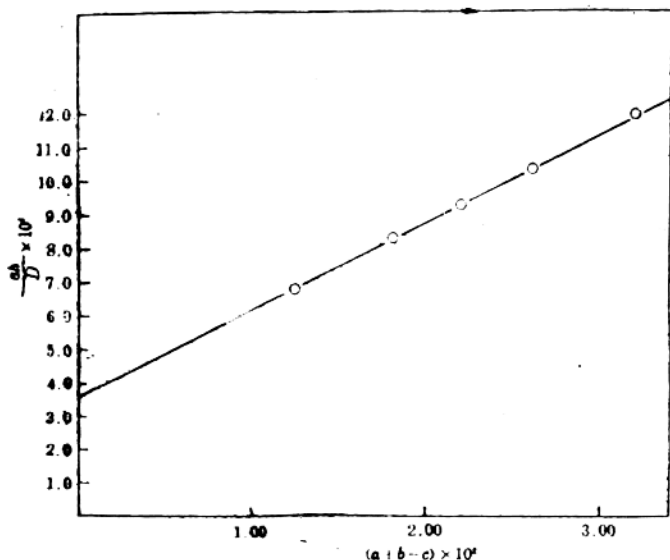


图 1 $(a+b-c)$ 与 ab/D 的关系

反复, 直至达到自洽、 ϵ 值不变为止。最后结果示于图 1 和表 1。求得的 ϵ 值为 38.8 (424nm)

2. 不同支持电解质和离子强度下 $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ 稳定常数的测定 配制一系列溶液, 其中硫氰化铵浓度为 $b = 4.000 \times 10^{-3} \text{M}$, 硝酸铜浓度为 $a = 5.572 \times 10^{-2} \text{M}^*$, 加入不同数量的支持电解质, 使溶液的离子强度保持在 0.2~4.3 之间。于 424nm 处测定吸光值。每一系列溶液的支持电解质分别为硝酸锂、硝酸钠、硝酸钾、硝酸铵、高氯酸钠、硝酸镁和硝酸铝, 各溶液的 pH 值约为 1.5~1.6。全部实验在 23~28°C 下进行。

*以硝酸镁和硝酸铝为支持电解质时, $b = 3.976 \times 10^{-3} \text{M}$, $a = 2.578 \times 10^{-2} \text{M}$ 。

根据测得的各溶液的吸光值和 ϵ 值,按下式计算浓度稳定常数:

$$K = \frac{L/\epsilon}{(a-D/\epsilon)(b-D/\epsilon)} \quad (5)$$

结果如表 2 和图 2 所示。

表 2 不同支持电解质中 $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ 的稳定常数 ($25 \pm 3^\circ\text{C}$)

μ	$\log K_\mu$					μ	$\log K_\mu$	μ	$\log K_\mu$
	Li- NO_3	Na- NO_3	K- NO_3	NH_4^+ - NO_3	Na- ClO_4				Al(NO_3) ₃
0.22	1.844	1.868	1.868	1.856	1.865	0.21	1.950	0.24	2.015
0.34	1.831	1.819	1.831	1.807	1.840	0.32	1.903	0.35	1.950
0.46	1.807	1.795	1.807	1.783	1.829	0.42	1.887	0.48	1.934
0.58	1.783	1.771	1.771	1.747	1.793	0.52	1.828	0.60	1.857
0.70	1.783	1.771	1.771	1.747	1.793	0.73	1.790	0.72	1.828
0.82	1.783	1.759	1.759	1.747	1.783	0.83	1.813	0.84	1.843
0.94	1.783	1.759	1.759	1.735	1.781	0.93	1.799	0.96	1.828
1.06	1.795	1.759	1.759	1.735	1.781	1.04	1.799	1.08	1.828
1.18	1.807	1.759	1.759	1.735	1.793	1.14	1.784	1.20	1.843
1.30	1.819	1.747	1.747	1.747	1.805	1.34	1.784	1.32	1.828
1.54	1.831	1.759	1.771	1.759	1.817	1.55	1.799	1.56	1.828
1.78	1.868	1.783	1.807	1.795	1.865	1.76	1.813	1.81	1.857
2.02	1.906	1.759		1.807	1.865	2.17	1.828	2.05	1.857
2.26	1.972	1.807		1.831	1.908	2.37	1.857	2.29	1.873
2.50	2.027	1.831		1.881	1.965	2.58	1.873	2.53	1.917
3.10	2.195	1.881		1.959	2.075	3.19	1.917	3.26	1.950
3.70	2.477	1.959		2.070	2.265	3.81	1.998	3.74	1.981
4.30	3.218	2.070		2.229	2.578	4.32	2.101	4.23	2.048

*受溶解度限制, μ 只作到1.78。

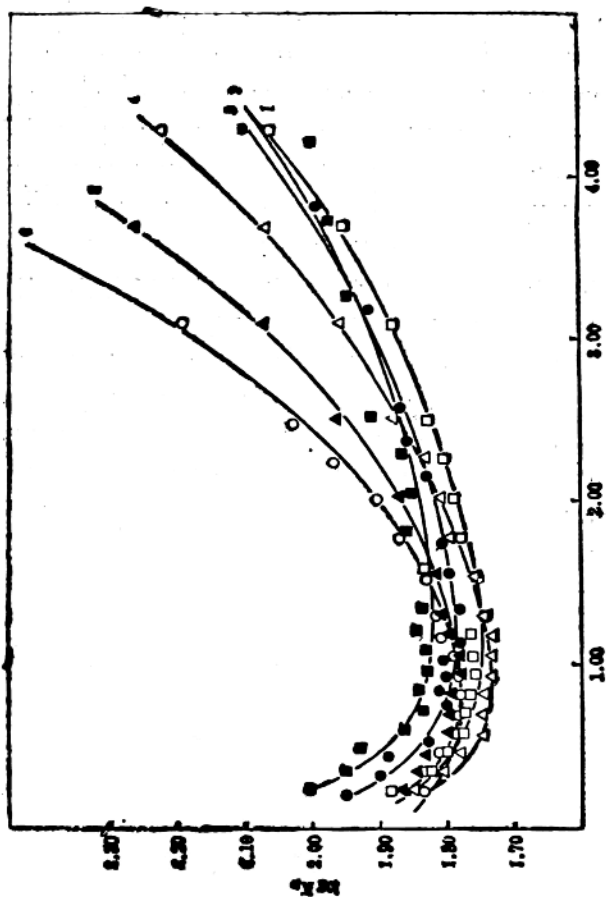


图 2 不同支持电解质中 $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ 的 $\log K_1$ 与 1 的关系
 1— NaNO_3 ; 2— $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; 3— $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; 4— NH_4NO_3 ; 5— NaClO_4 ; 6— LiNO_3

结 果 与 讨 论

从表 2 及图 2 数据可以看出,对任何一种支持电解质来说,稳定常数随离子强度变化的趋势皆相似。离子强度增加, K_{μ} 值先下降,经极小值后又复上升。极小值在 $\mu = 1.0 \sim 1.2$ 间。这与电解质溶液的活度系数随离子强度变化的图形⁽¹²⁾相似。故在每一支持电解质溶液中,稳定常数随离子强度而变化的情况可认为是组分离子活度系数变化的结果。在 $\mu = 0.5 \sim 1.5$ 时, K_{μ} 值变化较小。相应地,在此区间,离子的活度系数可能变化也不大。不同的支持电解质在同一离子强度下,对同一价型的支持电解质来说,在低离子强度下,稳定常数的差别并不明显,只在较高离子强度($\mu \geq 2.0$)时才明显地表现出来。一般在测定稳定常数时,常采用高离子强度,以使配位体浓度有较大的变化范围,故由不同支持电解质而造成的结果差异是不应忽视的。将硝酸盐及高氯酸钠为支持电解质的数据作比较,可以认为,硝酸根与铜(II)离子的络合作用和高氯酸根与铜(II)离子的络合作用间的差别若与活度系数的影响相比,乃属次要的。因而在研究铜(II)络合物时,用硝酸盐为支持电解质是允许的。对 1-1 价型的支持电解质,当 $\mu > 2.0$ 时,稳定常数的顺序如下: $K_{LiNO_3} > K_{NaClO_4} > K_{NH_4NO_3} > K_{NaNO_3}$ 。对于不同价型的支持电解质,则在整个所研究的离子强度范围内,稳定常数的差别均较明显,特别在低离子强度区域($\mu < 1.0$)时更为显著。

在本文的具体情况下,式 2 化为:

$$\log K_0 = \log K_{\mu} + \frac{2.04\mu^{1/2}}{1 + 1.6\mu^{1/2}} - b\mu \quad (6)$$

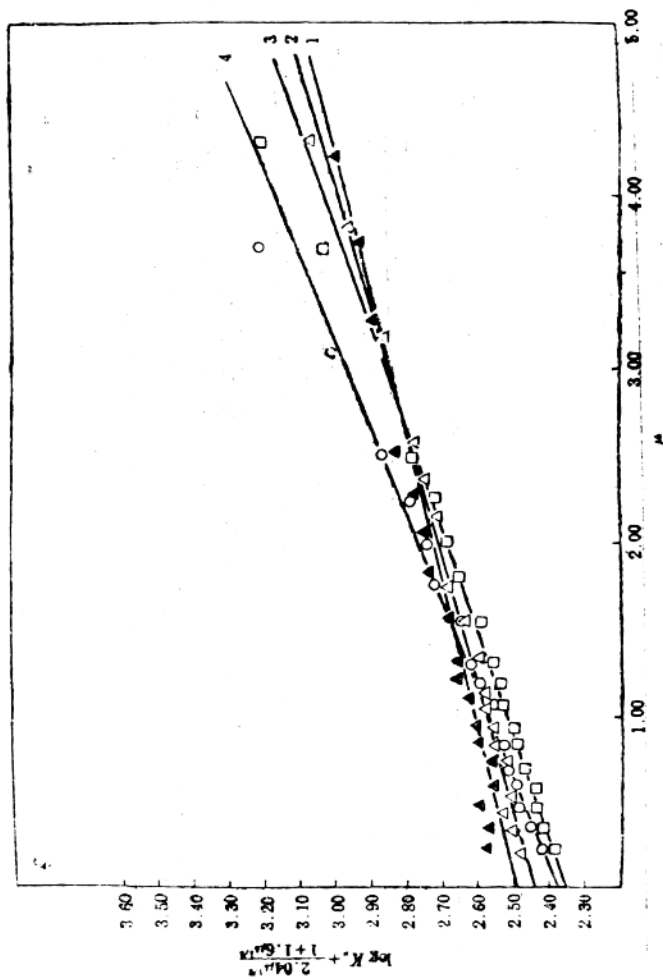


图 3 Cu(SCN)^+ 的 $\log K_{\mu} + \frac{2.04\mu/2}{1 + 1.6\mu/2}$ 与 μ 的关系
 1— $\text{Al(NO}_3)_3$; 2— $\text{Mg(NO}_3)_2$; 3— NH_4NO_3 ; 4— NaClO_4

故以 $\log K_{\mu} + \frac{2.04\mu^{1/2}}{1+1.6\mu^{1/2}}$ 对 μ 作图应得直线。由直线的截距

表 3 按式 (6) 计算的 $\text{Cn}(\text{SCN})^+$ 的 $\log K_0$ ($25 \pm 3^\circ\text{C}$)

μ	$\log k_0$					μ	$\log K_0$	μ	$\log K_0$
	Li- NO ₃	Na- NO ₃	KNO ₃	NH ₄ - NO ₃	Na- ClO ₄		Mg(NO ₃) ₂		Al(NO ₃) ₃
0.22	2.340	2.383	2.379	2.366	2.368	0.21	2.462	0.24	2.547
0.34	2.367	2.835	2.390	2.365	2.379	0.32	2.467	0.35	2.528
0.46	2.364	2.392	2.394	2.369	2.401	0.42	2.482	0.48	2.547
0.58	2.349	2.387	2.375	2.350	2.368	0.52	2.444	0.60	2.492
0.70	2.351	2.399	2.385	2.360	2.384	0.73	2.441	0.72	2.476
0.82	2.348	2.394	2.374	2.364	2.385	0.83	2.462	0.84	2.501
0.94	2.341	2.398	2.379	2.353	2.370	0.93	2.453	0.96	2.492
1.06	2.341	2.398	2.375	2.359	2.362	1.04	2.455	1.08	2.496
1.18	2.343	2.397	2.373	2.347	2.368	1.14	2.441	1.20	2.511
1.30	2.343	2.382	2.356	2.354	2.372	1.34	2.439	1.32	2.497
1.54	2.323	2.384	2.365	2.350	2.360	1.55	2.448	1.56	2.492
1.78	2.325	2.393	2.381	2.366	2.381	1.76	2.453	1.81	2.512
2.02	2.325	3.388		2.356	2.351	2.17	2.443	2.05	2.501
2.26	2.351	2.380		2.355	2.361	2.37	2.458	2.29	2.503
2.50	2.363	2.382		2.377	2.384	2.58	2.457	2.53	2.532
3.10	2.420	2.372		2.382	2.402	3.19	2.451	3.26	2.509
3.70	2.584	2.384		2.414	2.494	3.81	2.473	3.74	2.499
4.30	3.206	2.420		2.491	2.707	4.32	2.524	4.23	2.532
外推值 (Extrapolated value)	2.350	2.385	2.375	2.360	2.376		2.455		2.500

和斜率可求得 K_0 和 b 。部分结果示于图3。用图3所得 b 值,按式(6)计算了 $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ 的热力学稳定常数,结果列于表3。从图3和表3数据可以看出,对1—1价型支持电解质,当 $\mu < 3.0$ 时,式(6)给出满意的结果,在每一支持电解质中,按式(6)计算的 $\log K_0$ 值相差不大于0.05对数单位;对1—2价型和1—3价型支持电解质,式(6)的适用范围似更广些;对不同价型的支持电解质,式(6)适用的离子强度范围似乎存在如下顺序:1—3价型 $>$ 1—2价型 $>$ 1—1价型。

从七种支持电解质水溶液中所求得的结果取平均值,得到 $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ 的 $\log K_0 = 2.40$

参 考 文 献

- (1) L.G.Sillen, A.E.Martell, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", 2nd edition, Special Publication, No.17, London, The Chemical Society, 1964.
- (2) E.J.C.Rossotti, H.Rossotti, "The Determination of Stability Constants", P.20, New York, McGrawHill, 1964.
- (3) Ф.Я.Кульба, В.Е.Мировов "Химия Таллия", Глава III, Ленинград, Госхимиздат, 1963.
- (4) М.А.Рязанов, Рабиохим.15, 167 (1973) .
- (5) F.Robert Алл.Chim.14, 343 (1967) , C.A.69, 62073 j (1968)
- (6) G.G.Манов, R.G.Bates, W.J.Hamer, S. F. Acree, J.Ам. Chem.Soc.65, 1765 (1943) .
- (7) C.W.Davies J.Chem. Soc. 2093 (1938) , C.W. Davies, "Ion Association", Чаp. 8, London, Butterworth, 1962
- (8) К.Б.Ядмирский, В.Д.Тетюшкина ЖНХ 2, 320 (1957)
- (9) В.П.Васильев, ЖНХ 7, 1788 (1962) , В.П.Васильев.П. С. Мухина, ibid. 8, 1895 (1963) .
- (10) В.П.Васильев, В.Н.Васильева, ibid.22, 1160 (1977) .
- (11) N.Тапака, Т.Такамура, J.Inorg. Nucl.Chem.9, 15 (1959)
- (12) J.O'M Bockris, A.K.N.Reddy, "Modern Electrochemistry" Vol.I, P.238, New York, Plenum, 1970.

(原载《化学学报》第39期第9卷)

THE INFLUENCE OF IONIC STRENGTH AND SUPPORTING ELECTROLYTES ON THE STABILITY OF COMPLEX IONS IN SOLUTION

I. THE STABILITY OF COMPLEX CATION $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ IN VARIOUS SUPPORTING ELECTROLYTES

LIU QI-TAO LIU KUI-DAO LIU ZHEN-RONG

ABSTRACT

The variation of stability of complex cation $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ in solution containing NaClO_4 , LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, respectively was studied by spectrophotometric determination, ionic strength ranging from 0.2 to 4.3 in each solution. According to our experimental data, we have examined the range of applicability of the extended Debye-Hückel equation with only one parameter suggested by Васильев. The thermodynamic stability constant $\log k_0$ of $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ was determined to be $2.40 (25 \pm 3^\circ\text{C})$.