

絡合物的不穩定常数

K. Б. 雅齐米尔斯基 等著

王 夔 吳炳輔 譯

科學出版社

1960

К. Б. ЯЦИМИРСКИЙ В. П. ВАСИЛЬЕВ
КОНСТАНТЫ НЕСТОЙКОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ
СОЕДИНЕНИИ

Издательство Академии Наук СССР

Москва—1959

內 容 簡 介

本书討論了在溶液中分級生成絡合物的过程，以及表征这些过程的几种特征性函数，指出这些函数与不稳定常数間的关系，并且也詳細地介紹了測定不稳定常数的实验方法。在决定絡合物稳定性的因素一章中作者詳細地討論了各种决定因素。书中共收集了 1381 种絡合物的不稳定常数和 90 种絡合物的热力学特征常数，可供化学工作者以及高等学校化学系教学参考。

絡 合 物 的 不 穩 定 常 数

К. Б. 雅齐米尔斯基 等著
王 斐 吳炳輔 譯

*

科学出版社出版 (北京朝陽門大街 117 号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1960 年 7 月第 一 版

书号：2218 字数：158,000

1960 年 7 月第一次印刷

开本：787×1032 1/27

(京) 0091—8,000

印张：7 1/3

定价：0.90 元

序

近年来許多研究工作者对絡合物以及溶液中成絡作用的定量特征值十分注意。不稳定常数定量地表征了絡合物在溶液中的平衡，因此化学家們把它广泛地用于不同的领域中(分析化学、电化学、有色及稀有金属工艺学等)来进行有关的計算。

虽然已經积累了丰富的数值材料，但是到目前为止，还没有一个比較完全的絡合物不稳定常数的总表*。虽有些个别的表，但很不完全；而且在大多数情况下，沒有引証文献来源。实际上，絡合物化学的目前状况迫切需要尽可能完全地按不稳定常数把材料組織起来。并且不断地用最新的物理化学方法扩大这方面的工作。

本书列出 1381 种絡合物的不稳定常数。

我們在不稳定常数表的前面編写了适当的一般理論特点。在其中研究了根据实验材料計算不稳定常数的方法、外界条件(温度、离子强度)对絡合物稳定性的影响以及决定絡合物在水溶液中稳定性的基本因素。

編写本表时利用了 1954 年以前的原始文献和参考文献，以及 1955—1956 年間发表的部分工作。

应该指出，虽然曾經小心地查閱了文献，但仍然可能漏掉了个别工作。

我們怀着感激的心情接受有关在本书中发现的缺点的意见、各种不同的期望以及被我們遺漏的讀者的个别論文。

К. Б. Яцимирский

В. П. Васильев

* 目前还有由 J. Bjerrum, G. Schwarzenbach 及 L. G. Sillén 所編的不稳定常数表。該表收集数据較多，但无理論部分——譯者注。

目 录

序	i
理 論 部 分	
第一章 說明溶液中逐級成絡作用特性的一些函数	1
文献	8
第二章 測定不穩定常数的实验方法	9
第一类方法	9
A. 以研究异相平衡为基础的方法	11
1. 溶解度法	11
2. 分配法	19
3. 离子交换法	21
B. 电量法測定不穩定常数	23
1. 电位法	23
2. 极譜法	29
B. 第一类的其它方法	31
1. 动力学方法	31
2. “冻结”法(平衡浓度的化学分析測定)	32
3. 指示剂比色法	33
4. 生物学方法	33
5. 放射性指示剂法	34
第二类方法	34
1. 分光光度法	35
2. 电导法	39
3. 冻点降低法及量热法	40
文献	41
第三章 溶液中成絡作用的完全热力学特征值	43
第四章 决定絡合物在溶液中稳定性的因素	49
文献	61

絡合物不穩定常数表

說明	62
1. 材料的排列順序	62
2. 內容及簡寫符號	63
3. 加合體排列順序	65
I. 含无机加合體的絡合物	68
氨絡合物	68
溴化物絡合物	71
溴酸盐絡合物	75
胂絡合物	75
氢氧化物絡合物	76
过氧化物絡合物	81
碘酸盐絡合物	81
碘化物絡合物	82
高氯酸盐絡合物	84
硝酸盐絡合物	85
硒酸盐絡合物	86
焦磷酸盐絡合物	87
硫氰酸盐絡合物	88
硫酸盐絡合物	93
亚硫酸盐絡合物	97
四偏磷酸盐絡合物	98
硫脲絡合物	99
硫代硫酸盐絡合物	100
三偏磷酸盐絡合物	102
磷酸盐絡合物	103
氯化物絡合物	104
氯酸盐絡合物	107
氯化物絡合物	108
氟化物絡合物	114
II. 有机加合體絡合物	116
1. 胺絡合物	116
联吡啶絡合物	116
二次乙三胺絡合物	117

1,3-二氮茂絡合物·····	118
氮苯吡啶絡合物·····	119
丙二胺-[1,2]絡合物·····	120
1,2,3-三氨基丙烷絡合物·····	121
甲胺絡合物·····	121
三氨基三乙胺絡合物·····	122
丙二胺絡合物·····	122
三次乙四胺絡合物·····	123
1,10-二氮菲絡合物·····	124
乙二胺絡合物·····	125
2. 有机酸阴离子絡合物·····	127
乙醛絡合物·····	127
苹果酸絡合物·····	129
羧乙酸絡合物·····	130
甘油酸絡合物·····	130
葡萄糖酸絡合物·····	131
羧酸絡合物·····	132
乳酸絡合物·····	133
丙二酸絡合物·····	134
丁酸絡合物·····	135
硝基乙酸絡合物·····	135
草酸絡合物·····	136
乙二酰乙酸絡合物·····	138
水楊酸絡合物·····	139
丁二酸絡合物·····	140
酒石酸絡合物·····	141
丙酸絡合物·····	142
邻苯二甲酸絡合物·····	143
檸檬酸絡合物·····	144
3. 氨基酸絡合物·····	146
丙氨酸絡合物·····	146
氨基巴比土酸 N,N-二乙酸絡合物·····	147
天冬素絡合物·····	148
N-羧乙基乙二胺三乙酸絡合物·····	148
天冬酸絡合物·····	149

β-羥乙基氨基二乙酸絡合物	150
二縮甘氨酸絡合物	151
氨基酸絡合物	152
N,N-二羥乙基氨基乙酸絡合物	153
1,2-二氨基環己烷四乙酸絡合物	154
氨基丙酸絡合物	155
氨基乙酸絡合物	155
氨基丙酸絡合物	156
氨基二丙酸絡合物	156
氨基丙酸絡合物	157
氨基三丙酸絡合物	157
氨基乙酸絡合物	158
2-磺基苯胺二乙酸絡合物	160
丙二胺四乙酸絡合物	160
乙二胺四乙酸絡合物	161
4. 二元酮和醛絡合物	163
乙醯丙酮絡合物	163
β-甲基羥基環庚酮絡合物	166
磺化水楊醛絡合物	167
硫茂甲酰基三氧丙酮絡合物	167
羥基環庚酮絡合物	168
水楊醛絡合物	169
α-異丙基羥基環庚酮絡合物	170
β-異丙基羥基環庚酮絡合物	171
α-甲基羥基環庚酮絡合物	172
5. 其它有机加合体絡合物	173
邻氨基酚絡合物	173
8-羥基-2,4-二甲基-1,3-二氮萘絡合物	173
8-羥基-4-甲基-2-苯基-1,3-二氮萘絡合物	174
8-羥基-5-甲基氮萘絡合物	174
8-羥基-2-甲基氮萘絡合物	175
8-羥基-6-甲基氮萘絡合物	176
8-羥基-7-甲基氮萘絡合物	176
8-羥基-4-甲基-1,2-二氮萘絡合物	177
8-羥基-1,2-二氮萘絡合物	177

5-羟基-1,4-二氮蒽络合物	178
8-羟基-1,2-二氮蒽络合物	178
8-羟基氮蒽络合物	179
埃罗蓝黑B络合物	181
埃罗蓝黑R络合物	181
埃罗黑A络合物	182
埃罗黑T络合物	182

溶液中络合反应热力学特征值表

說明	183
溶液中成络作用的热力学特征值	185
文献	188

理 論 部 分

第 一 章

說明溶液中逐級成絡作用特性的一些函数

絡合物在溶液中解离成为組成它的中心离子和一个或几个加合体。这个过程电离平衡常数是說明在溶液中該絡合质点* 性质的基本热力学特征值。在关于測定水溶液中电解质各平衡常数的现代物理化学工作中,常常使用离子强度恆定的溶液。这样就可以在质量作用定律的平衡常数公式中使用参加反应各物质的浓度而不用活度**。

絡合质点 MA_n 在溶液中的解离可以表示为下列方程式:



(为簡單起见,各质点电荷皆略去)。

过程(I,1)的平衡常数为

$$K_n = \frac{[M] \cdot [A]^n}{[MA_n]} \quad (I,2)$$

它被称为絡合质点 MA_n 的不稳定常数。

不稳定常数是說明絡合质点在溶液中解离稳定性的最客觀的特征值,因为按照物理意义来講,它的測定与浓度条件(介质的pH,过量試剂等等)和測定方法无关。熟知的热力学关系

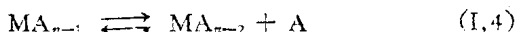
$$\Delta Z = RT \ln K_n$$

与成絡时的自由能变化有关。

* 在本书中除“комплексная частица (絡合质点)”这个名詞以外也用“комплексное соединение, комплекс (絡合物)”作为其同义語。这三个名詞在国内有关絡合物的文献中同样广泛地应用。絡合质点或絡合物都代表两种和或两种以上能在溶液中单独存在的质点(其中之一通常是金属离子)所形成的质点。

** 詳見本书43頁。

事实上, 結合質点的解离过程是要更复杂些, 它們和多元酸的电离相似, 也是逐級进行的:



在溶液中存在有数量不同的各級解离产物, MA_n , MA_{n-1} , $MA_{n-2} \dots$, MA , 它們的数量决定于加合体的浓度。这些質点間的平衡可以用一系列典型方程式(I, 3)来表示。

相应的一系列平衡常数

$$k_n = \frac{[MA_{n-1}] \cdot [A]}{[MA_n]} \quad (I, 3a)$$

$$k_{n-1} = \frac{[MA_{n-2}] \cdot [A]}{[MA_{n-1}]} \quad (I, 4a)$$

通常被称为中間不稳定常数或逐級不稳定常数, 以別于式(I, 2)所表示的总不稳定常数。

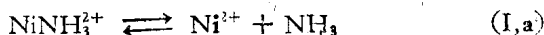
逐級常数与总不稳定常数間有下列简单关系:

$$K_n = k_1 \cdot k_2 \dots k_{n-1} \cdot k_n \quad (I, 5)$$

但“总不稳定常数”这个名詞不只用于配位最高飽和的結合質点, 也可用于溶液中由逐級解离生成的其它所有質点。

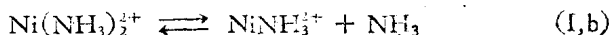
例如在例[1]中, 当可溶性鎳盐与氨在水溶液中作用时, 生成离子: $NiNH_3^+$, $Ni(NH_3)_2^+$, $Ni(NH_3)_3^+$, $Ni(NH_3)_4^+$, $Ni(NH_3)_5^+$, $Ni(NH_3)_6^+$ 。其中每一个質点都与其他逐級解离产物处于平衡状态, 也与氨及鎳离子处于平衡状态。

对最简单的絡离子 $NiNH_3^+$ 來說, 总不稳定常数与逐級不稳定常数是一样的:

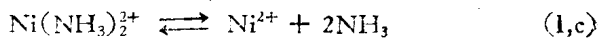


$$K_1 = k_1 = \frac{[Ni^{2+}][NH_3]}{[NiNH_3^+]} \quad (I, 6)$$

对 $Ni(NH_3)_2^+$ 質点來說, 逐級解离平衡用下式表示:



而总解离平衡为:



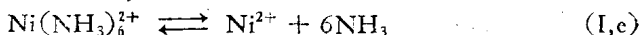
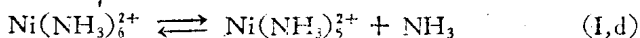
这时絡合质点 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ 的逐級不稳定常数为

$$k_2 = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}]} \quad (\text{I}, 7)$$

而总不稳定常数为

$$K_2 = \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}]} \quad (\text{I}, 8)$$

对配位最高质点 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 來說,其逐級和总解离可以分別用式(I,d)及(I,e)表示



而逐級及总不稳定常数分別用式(I,9)及(I,10)表示。

$$k_6 = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}][\text{NH}_3]}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]} \quad (\text{I}, 9)$$

$$K_6 = \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^6}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]} \quad (\text{I}, 10)$$

除“不稳定常数”以外,在文献中还广泛使用“稳定常数”这个名詞,它是不稳定常数的倒数:

$$K_y = \beta = \frac{1}{K_n} \quad (\text{I}, 11)$$

因此,逐級稳定常数为:

$$k_y = \kappa = \frac{1}{k_n} \quad (\text{I}, 12)$$

显然

$$\beta_n = \kappa_1 \kappa_2 \cdots \kappa_{n-1} \kappa_n \quad (\text{I}, 5\text{a})$$

至于“絡合物的解离常数”以及由 Bjerrum^[1] 建議的“絡合常数”(complexity constant)这两个名詞則很少使用。

在各种不同的化学工艺过程(如水冶金和电化学)和化学分析过程中,逐級不稳定常数具有极重要的意义。因此在近十年来发表的許多研究成絡时离子平衡的工作中,总是考虑到成絡作用的逐級性,并且差不多都計算了逐級不稳定常数。

为了求得这些常数,适当地运用了一系列的函数,这些函数很容易从实验数据算出,而且与不稳定常数有着十分简单的关系。如果不用不稳定常数而用稳定常数,则这些关系的数学表示式常常比较简单,所以在以后的讨论中,我们既用稳定常数(特别在表示数学关系时)又用不稳定常数。

近来,说明逐级络合作用特征的这些函数中有些已经得到广泛的应用。

曾经有人建议了许多使用这些函数计算稳定常数的有意思的数学方法,但是它们只用于电位法、离子交换法、两溶剂间的分配法、特别是极谱法。

同时,现在有可能用统一的方法研究逐级络合时的平衡,而且处理实验数据的现有方法的应用范围也扩大了很多。

近来最广泛使用的是 Bjerrum^[1] 所建议的“形成函数” $\bar{n}$:

$$\bar{n} = \frac{c_a - [A]}{c_M} \quad (I, 13)$$

式中, c_a 及 c_M 分别代表溶液中加入体和络合金属离子的总浓度, $[A]$ 为加入体的平衡浓度。

形成函数 $\bar{n}$ 为在一个或几个络合物中的加入体浓度与络合金属离子总浓度之比。就其物理意义而言,形成函数为一种特殊的平均配位数,它可以由 0 (溶液中无络合作用, $c_a = [A]$) 变到一个有限配位数的最大值。在不是逐级络合,而且加入体足够过量时, $\bar{n}$ 即等于配位数。

$\bar{n}$ 与稳定常数之间有下列关系:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[A] + 2\beta_2[A]^2 + \cdots + n\beta_n[A]^n}{1 + \beta_1[A] + \beta_2[A]^2 + \cdots + \beta_n[A]^n} \quad (I, 14)$$

或简化为:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} i\beta_i[A]^i}{1 + \sum_{i=1}^{i=n} \beta_i[A]^i} \quad (I, 14a)$$

Leden^[2], Fronaeus^[3] 以及一些其他的研究者广泛使用函数 Φ , 它是金属总浓度 c_M 与金属自由离子平衡浓度之比:

$$\Phi = \frac{c_M}{[M]} \quad (I, 15)$$

К. Б. Яцимирский^[4] 曾建議把这种函数称为“絡合能力”(закомплексованность), 因为它描述了在該体系中成絡作用进行的程度。这个函数可以由 1 (既无成絡作用, $c_M = [M]$) 到任意一个很大的数值, 这个数值由不稳定常数及加合体浓度所决定。

因为溶液中金属的总浓度(c_M) 是 MA_n 型絡合物浓度的总和, 显然:

$$\Phi = 1 + \beta_1[A] + \beta_2[A]^2 + \cdots + \beta_n[A]^n \quad (I, 16)$$

或简单地写作

$$\Phi = 1 + \sum_{i=1}^{i=n} \beta_i[A]^i \quad (I, 16a)$$

有时, 找出該絡合物所占的成分(α_m) [即該絡合物(MA_m) 的浓度与溶液中金属总浓度(c_M) 之比] 是合宜的

$$\alpha_m = \frac{[MA_m]}{c_M} \quad (I, 17)$$

α_m 值可由 0 (該絡合物不存在时) 变到 1 (沒有其它絡合物时)。严格地說, α_m 值只是由近于 0 变到近于 1, 因为仔細研究便可知道在任一发生絡合作用的溶液中, 成絡金属离子至少形成 M_{aq} (水合金属离子——譯者注) 及 MA_m 两种质点。

α_m 与不稳定常数間的关系用下式表示:

$$\alpha_m = \frac{\beta_m[A]^m}{1 + \beta_1[A] + \beta_2[A]^2 + \cdots + \beta_n[A]^n} \quad (I, 18)$$

或簡化为:

$$\alpha_m = \frac{\beta_m}{[A]^{-m} + \beta_1[A]^{1-m} + \cdots + \beta_n[A]^{n-m}} \quad (I, 18a)$$

簡写为:

$$\alpha_m = \frac{\beta_m}{\sum_{i=0}^{i=n} \beta_i[A]^{i-m}} \quad (I, 18b)$$

当加合体浓度增加时, α_m 值可经过最大值。可以指出^[5], 在最高点上

$$\alpha_m = \frac{\sqrt{\frac{\kappa_m}{\kappa_{m+1}}}}{2 + \sqrt{\frac{\kappa_m}{\kappa_{m+1}}}} \quad (\text{I}, 19)$$

$$[A] = \frac{1}{\sqrt{\kappa_m \kappa_{m+1}}} \quad (\text{I}, 20)$$

在形成函数、成络能力和该络合物成分之间存在有数学关系。关于这个问题的一部分曾在已发表的一些论文中讨论过^[6-8]。

将式(I, 16)微分, 得:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial [A]} = \sum_{i=1}^{i=n} i \beta_i [A]^{i-1} \quad (\text{I}, 21)$$

由式(I, 21)及(I, 14a)可得:

$$\bar{n} = \frac{\frac{\partial \Phi}{\partial [A]} [A]}{\Phi} \quad (\text{I}, 22)$$

经过化简后得到:

$$\bar{n} = \frac{\partial \lg \Phi}{\partial \lg [A]} \quad (\text{I}, 23)$$

$\bar{n}$ 值可用 Φ 的作图微分法求得。如果把成络能力的对数与加合体平衡浓度的对数作图, 则在任一点斜角的正切就等于 $\bar{n}$ 。

从式(I, 23)可得:

$$\lg \Phi = \int \bar{n} d \lg [A] + B \quad (\text{I}, 24)$$

如果形成函数($\bar{n}$)为已知, 则用 $\lg [A] - \bar{n}$ 曲线的作图积分法可以求得成络能力。

由式(I, 16)及(I, 18)可得:

$$\alpha_m = \frac{\beta_m [A]^m}{\Phi} \quad (\text{I}, 25)$$

或写成对数形式:

$$\lg \Phi = \lg \beta_m + m \lg [A] - \lg \alpha_m \quad (I, 25a)$$

如果把这个方程式微分, 并利用式(I, 23), 则可得

$$\bar{n} = m - \frac{\partial \lg \alpha_m}{\partial \lg [A]} \quad (I, 26)$$

在絡合物 MA_m 的积累最多时, 遵循下列条件:

$$\frac{\partial \lg \alpha_m}{\partial \lg [A]} \doteq 0 \quad (I, 27)$$

因此, 在絡合物 MA_m 积累最多点上:

$$\bar{n} = m \quad (I, 26a)$$

由式(I, 25a)及(I, 24)可得

$$\lg \alpha_m = \int (m - \bar{n}) d \lg [A] + \lg \beta_m + B \quad (I, 28)$$

如果在测定不稳定常数(或稳定常数)时, 由实验测定了中心离子或加合体或一种絡合物的平衡浓度, 则在第一种情况下容易计算成络能力, 在第二种情况下计算形成函数, 而在第三种情况则计算该絡合物的成分。利用稳定常数与前述各函数的关系可以计算相应的不稳定常数。

常常在测定不稳定常数时进行生成的絡合物的组成的测定。为此目的可以用各种不同的物理化学分析以及关于平衡的数据。关于测定在水溶液中形成的絡合物的组成问题在文献中已有足够详细的说明。例如在 A. K. Ба́ко 的专著^[9]中已描述了許多重要方法。因此, 我們就不准备讨论这个问题了。

以利用形成函数及成络能力为基础, 目前可以建立足够完善的计算稳定常数(或不稳定常数)的方法, 没有根据具体例子中的一定的数字说明而去研究这些方法不怎么合适。因此, 在后面我們还要結合具体实际情况(当然, 根据十分明显的理由, 只限于那些在实践中应用最广的方法)计算形成函数或成络能力, 然后决定不稳定(或稳定)常数。

文 献

- [1] J. Bjerrum. Metalamine formation in aqueous solutions Copenhagen, 1941; цит. по Chem. Abs., 6527 (1941).
- [2] I. Leden. Z. phys. Chem., A, 188, 160 (1941).
- [3] S. Fronaeus. Acta Chem. Scand., 4, 72 (1950).
- [4] К. В. Яцимирский. ЖНХ, 1, 412 (1956).
- [5] К. В. Яцимирский. ЖАХ, 10, 94 (1955).
- [6] J. C. Sullivan, J. C. Hindman. J. Am. Chem. Soc., 74, 6091 (1952).
- [7] H. Irving a. H. S. Rossotti. J. Chem. Soc., 3397 (1953).
- [8] J. Z. Hearon a. J. B. Gilbert. J. Am. Chem. Soc., 77, 2594 (1955).
- [9] А. К. Бабко. физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Киев, 1955.

第二章

測定不穩定常数的實驗方法

目前有很多各不相同的方法來測定不穩定常数，我們不可能細致地介紹進行實驗的細節。有些專門的實驗指導和許多專門著作(象關於電位法、極譜法及分光光度法等)已經說明了這個問題；因此我們主要是來研究由實驗數據計算不穩定常数的方法。

最好把測定絡合質點的不穩定常数的方法分為兩大類。

第一類包括的方法是能直接測定參于反應(I,1), (I,3) 或(I,4)的任一類型質點的平衡濃度(如溶解度法、電位法等)。

第二類包括的方法是以成絡時體系的理化性質的改變為依據的(光密度、電導等的變化)。在使用這種方法時不可能直接由試驗計算逐級成絡時組分的平衡濃度。

第一類方法

第一類方法可以分為下列幾種：

A. 以研究異相平衡為依據的方法

1. 溶解度法：測定在絡合劑存在下難溶鹽的溶解度，或是測定在發生成絡作用的水溶液中電中性的加合體的溶解度。溶解了的物質在溶液中形成參于成絡作用的質點。

2. 分配法：研究中心離子、加合體或絡合質點在兩種互不相混的溶劑(通常為水和某種有機溶劑，如四氯化碳)間的分配。

3. 離子交換法：研究中心離子或加合體在溶液和離子交換樹脂(陽離子或陰離子交換劑)間的分配。

為了用這些方法測定不穩定常数，都要定量地研究有中心離