

混合配位络合物的分析化学论丛之一

混合金属络合物的分析化学

白光弼

甘肃师范大学训练部科学研究科印

1977、12

混合金属络合物的分析化学

近年来，在配位化学的领域内三元络合物或混合配位络合物 (Mixed-ligand Complex) 的研究，是异常广泛地被开展着。分析化学中人们对于混合配位络合物感到很大的兴趣是由于下述理由：(1) 水溶液中混合配位络合物的形成是一个规律，它不像先前所认为的是一个例外。就是在溶液中明显的只有两种组份时，我们仍不能称它为单配位体络合物，因为在大多数情况下，络合物会含有溶剂分子以及作为中心离子水解而生成的羟基离子。因之，混合配位络合物是元素在溶液中存在的最一般的和可能的形式。(2) 混合配位络合物形成过程的研究使得有可能确定络合物的中间与最终形式的特性，因之有助于了解分析反应的机理和动力学。

(3) 在混合配位络合物中，中心离子所呈现的某些显著的特性以及伴随混合配位络合物的形成过程的物理和物理化学现象，提供了寻求有关元素的测定、分离和富集的选择和灵敏方法的新途径。这些物理现象的定量地研究，能以解决混合配位络合物的组成和稳定性的问题。(4) 混合配位络合物的形成过程是与近代分析化学中最引人重视的问题之一——萃取所紧密关联的。因之有关混合配位络合物的试验研究、

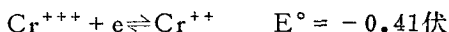
理论概括的报导之所以连篇累牍地发表，就不难清楚了。

在分析化学的实践中被广泛应用的是如下两类混合配位络合物^[1-6]：第一类是由两个或更多不同的配位体与一个中心离子配位化合而形成的络合物；另一类是配位饱和的荷电络离子与相反电荷的离子形成的离子缔合物（离子对化合物）。但是两个不同金属与一种配位体作用而形成的所谓混合金属络合物（Mixed-metal Complex）也被人们所重视了。本文的目的主要是综述溶液中此类络合物的分析化学特征及有关问题。

一、羟基羧酸混合金属络合物的分析特征

分析反应的机理和动力学常可由混合多核络合物的形成所决定。在分析过程中，许多不清楚的干扰可以通过混合金属络合物的形成以解释之。酒石酸、柠檬酸与苹果酸等这些羟基羧酸在分析实践中，是被广泛地用作为辅助络合剂与缓冲试剂，因之由它们所形成的混合金属络合物也最先被人们所发现。例如用2,2'-联喹啉（bq-）液-液萃取铜⁽¹⁾，然后分光光度测定二-螯合物 $\text{Cu}(\text{bq})_2^+$ 的这种方法，已被用以测定水、动物组织和血浆中的铜；并且将此方法成功地应用于“合成”钢溶液的分析中^[7]。但是，当把上述条件应用于含有5%以上铬(III)的不锈钢样品时，则发现该方法并不是满意的，即使存在柠檬酸防止氢氧化物沉淀时，此方法也只能对碳素钢给出好的结果。对于含有极少量铁的铬盐中小量铜的测定，也会得到偏低的结果。如果加入铁(II)时，铜的回收会明显地提高。因之改进的方法^[8]是在煮沸

的溶液中用亚硫酸作为还原剂使钢中大量的铁(III)还原为铁(II)，这样就可使此方法成功地应用于各种不同钢样中铜的分析。这些现象是不能用有关的氧化还原电位所能解释的：



为了阐明铬(III)和其它离子对于用2,2'-联喹啉分光光度法测定铜时的干扰作用而进行的研究^[9]表明：当柠檬酸不存在时，铬(III)不会影响被萃取的铜量，柠檬酸对于用联喹啉萃取铜的萃取率只有轻微地影响，但是铬(III)与柠檬酸二者共存时则有明显的阻化效应；在含有柠檬酸(0.5M)和盐酸羟胺(3%)的溶液中(pH6.0±0.1)，用 $2 \cdot 10^{-3}$ M的联喹啉的异戊醇溶液对 $8 \cdot 10^{-5}$ M铜(II)萃取时，某些三价金属如 Fe^{+++} 、 La^{+++} 、 Al^{+++} 、 Cr^{+++} 离子在不同浓度时的影响如图1所示。不难看出，铁(III)与铜对铜的萃取实际上不会有影响。铝对萃取度的影响是轻微的，而与之相反铬(III)的影响则是很引人注目的。

为了观察铁(II)在抵消铬(III)的有害效应方面是否为专属的，曾进行了一系列萃取：这是将可变量的锌(或钼)加到含有 $8 \cdot 10^{-5}$ M铜(II)、0.03M铬(III)、0.5M柠檬酸和盐酸羟胺的pH6.1的水相中；试验结果表明，甚至当 $[\text{M}^{++}]:[\text{柠檬根}] = 1:50$ 时铜的萃取率是明显地在增大。当锌的相对浓度增大10倍时，被萃取的铜量会达到不含铬(III)而只含柠檬酸盐时可测得的值。这些结果进一步证实，铁(II)有效地抵消铬(III)的干扰并不是与其它的

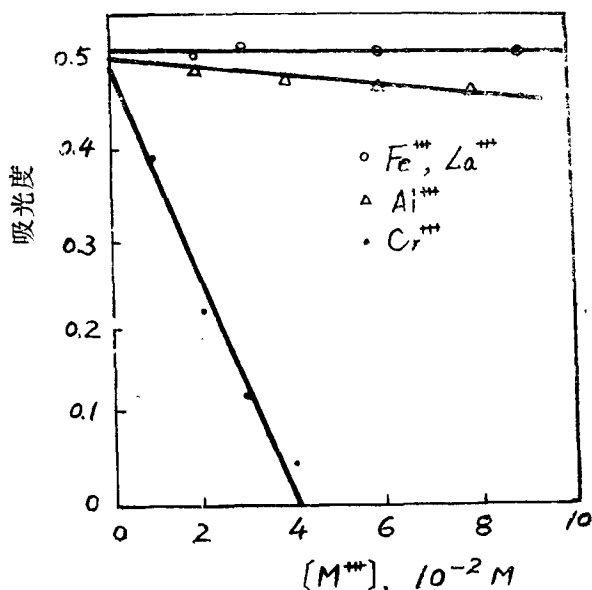
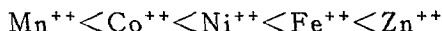


图1 当测量萃取至异戊醇中的 $\text{Cu}(\text{bq})_2^+$ 络合物的光吸收时，所加的不同三价阳离子对铜萃取的影响

原能力相关的〔即还原铬(III)为铬(II)，或是还原铜(II)为铜(I)〕；因为铁(II)可以被二价的锌与钴所代替。也不大可能的是，铁(II)、锌(II)或钴(II)对萃取的增进是简单地从只含铜的络合物中夺走柠檬酸根，因为在上述试验条件下，柠檬酸根在溶液中是大过量的存在。很明显，铬(III)的干扰作用必定是由于其与铜(II)和柠檬酸根离子一起参与了某种动力学惰性的三元络合物的形成，并且铁(II)、锌(II)与钴(II)离子的效应是简单

地从这些络合物中取代铜(II)，因之使铜(II)的还原与萃取作用不受影响。对于其它二价过渡金属离子影响的试验表明， M^{++} 离子是以下述顺序促进萃取作用的：



铬(III)在羟基羧酸存在下所显示的这种阻化效应在用噻吩甲酰三氟丙酮溶剂萃取铈(III)^[10]以及用EDTA滴定钴(II)、铜(II)、锌(II)与镉(II)^[11]时也被人们所发现了。这种含有两种不同金属离子的羟基羧酸络合物的形成作用是对许多金属存在，并且会对分析的分离及测定过程招致严重的干扰。表1中列出了有关此类化合物的资料。

作为多齿配位体的羟基羧酸形成的混合金属络合物，在分析测定方面的应用还为数不多；因为它们往往是动力学惰性，因之，能全部或部分地掩蔽其组成金属。由于溶液中混合金属络合物形成过程的复杂性，所以有关此类三元螯合物形成的真正动力尚不清楚。根据在pH4—10的水溶液中锡(II)铜(II)柠檬酸盐和铝(III)铜(II)柠檬酸盐三元螯合物的电子自旋共振的研究^[15]表明，铜(II)的柠檬酸盐的二聚物浓度，会由于锡(II)或铝(III)的加入而被降低。并且由于柠檬酸铜的单聚物的信号恰与铝(III)或锡(II)存在时的相同，因之某种形式的金属-金属键的存在是可以预期的。柠檬酸或苹果酸铬(III)能与许多其它金属离子的柠檬酸盐或苹果酸盐络合，并且用铝(III)或钍(IV)处理pH约为3.5时的柠檬酸铬(III)时，则易于观察到光谱的改变。凡此种种，均可说明混合金属络合物的形成的限度是与羟基羧酸的结构和参与络合的金属离子有直接的关系。

表1

羟基酸的混合金属络合物 (M_1M_2R)

羟基酸	金属	组成 (或络合物中金属比例)	分析意义	文献
酒石酸	Cr(III)-Co(II) [Cu(II), Zn(II); Cd(II)]	用克分子比法和克分子系列法测得 Cr(III): $M^{++}=1:1$ 。在较高温度下, 这些络合物形成较快; Co(II)、Cu(II)、Zn(II) 与 Cd(II) 的混合金属络合物形成的最适 pH 分别为 5.0, 5.8, 5.2 与 5.2。	由于干扰作用不是定量的, 故此特殊系统不能直接用于分析, 但在 EDTA 滴定中必须考虑此效应可能是误差的主要来源。	(11)
柠檬酸	Cr(III)-Ce(III)	用磷酸二(2-乙基) 酯 (HDE-HP) 作为萃取剂, 在 pH 4.0 时以溶剂萃取法证实生成近似经验式 $CrCe \cdot Cit$ (Cit = 柠檬酸根) 的络合物。		(12)

续表 1

羟基羧酸	金属	组成 (或络合物中金属比例)	分析意义	文献
	Cr(III)-Cu (11)	用充分子比法和克分子系列法证明, 形成的动力学惰性络合物的组成为CuCrCit。二价过渡金属离子 Mn^{++} 、 Fe^{++} 、 Co^{++} 、 Ni^{++} 和 Zn^{++} 可从中取代铜(11)。	可以阐明在液-液萃取铜(1)与2,2'-联喹啉的二螯合物以测定铜时铬(III)的干扰作用。	[9,13]
三羧戊二酸 (H_5TP)	Cr(III)-Cu (11)	用极谱法确定, 在弱酸性介质中形成了Cu(II):Cr(III): $H_5TP=1:1:2$ 的混合络合物。合成化合物的元素分析与温度曲线证明其分子式为 $Na_3[CuCrC_{10}H_7O_{14}] \cdot 5 \cdot H_2O$ 。		[14]

续表 1

羟基羧酸	金属	组成 (或络合物中金属比例)	分析意义	文献
羟基羧酸 (酒石酸、 柠檬酸、异 柠檬酸、苹 果酸)	Cr (III)-In (III)或Sn (II)	对于铬(III)-烟(III), 柠檬酸系 统的分光光度研究 (克分子系列法) 示明, 络合物的化学计量 比 例 为 1: 1:2. 并 已 发 现 在 pH 4 的 柠 檬 酸 介 质 中 萃 取 烟(III)时、铁(III)、铝(III) 亦有显明的影响。 将铬(III)的柠檬酸、苹果酸或酒 石酸盐的含有大过量羟基羧酸的水溶 液 (pH 约为 3.0) 用 烟(III)或 锡 (II) 处理时, 会形成含铬(III)与烟(III) 或锡(II)的具不同比例 的 三 元 整 合 物。	试验结 果示明许多 羟基羧酸与 一种以上的 金属的络合 物会具有高 的稳定性, 在用噻吩甲 酰于某些羟 基羧酸溶液 中溶剂萃取 烟(III)时, 铬(III)的 干扰应予注 意。	〔15〕

续表 1

羧基酸	金属	组成 (或络合物中金属比例)	分析意义	文献
酒石酸	Fe(III)-Al(III)(Ga(III), Cd(II), Zr(IV))	在酒石酸与铁(III)和铝(III)的浓度分别为0.2与0.04M, 溶液pH为2-5时, 会形成Fe:Al=1:1的络合物。 在含有酒石酸、铁(III)与镉(III)、镉(II)、铝(III)或锆(IV)的硝酸盐溶液中, 用等克分子系列或克分子比法确定了具有如下克分子比的络合物组成: Fe:Ga:H₂C₄H₄O₆=1:1:3 (pH3-4.5) Fe:Cd:H₂C₄H₄O₆=1:2:3 (pH4-6) Fe:Zr:H₂C₄H₄O₆=1:2:3 (pH6-8) Fe:Al:H₂C₄H₄O₆=1:2:3 (pH4)	基于形成Fe(III)-Cd(II)-H₂C₄H₄O₆络合物而使酒石酸铁(III)溶液光密度减小, 可比色测定10-100毫克Cd。	[16] [17]

续表 1

羟基羧酸	金 属	组成 (或络合物中金属比例)	分 析 意 义	文 献
三羟戊二酸	Fe(III)—Pb (II)(Cd(II)、 Ti(IV)、Zn (II))	用克分子系列法, 克分子比法与萃取法确定, 在此络合物中铁(III)与其它金属的克分子比为1:1。络合物中三羟戊二酸对金属的克分子比及最适pH值如下: Fe(III):Pb(II):H₅TP=1:1:2 (pH6.5) Fe(III):Cd(II):H₅TP=1:1:2 (pH8.0) Fe(III):Zn(II):H₅TP=1:1:3 (pH6.5) Fe(III):Ti(IV):H₅TP=1:1:4 (pH1.0) 电解时所有络合物会转移至阳极, 因之具有阴离子特征。	根据加入铅盐时三羟戊二酸铁溶液光密度的减小, 曾拟定了测定10—50毫克铅的间接比色法。	[18]

续表 1

羟基羧酸	金 属	组成 (或络合物中金属比例)	分 析 意 义	文 献
羟基羧酸 (酒石酸、苹果 乳酸、柠檬酸)	Fe (III)-Mg (II)	Fe(III)-Mg(II)-羟基羧酸络 合物。	在同时 存在有镁与 铁(III)(0.1 毫克Mg和 0.1—0.4毫 克Fe)的试 液中,加入 任一羟基羧 酸、钛黄与 碱时,会阻 抑镁与染料 的色反应, 因而能干扰 镁的比色测 定。	(19, 20)

续表 1

羟基酸	金 属	组成 (或络合物中金属比例)	分 析 意 义	文 献
柠 檬 酸 (酒石酸)	Fe (III) (或 Cu (II))-Sn (II)	往含有柠檬酸锡(II)或酒石酸锡 (II)的溶液中加入铁(III)或铜(II) 时,用pH测定示明形成1:1:1的铁 (III)或铜(II)与柠檬酸或酒石酸锡 (II)的三元螯合物。 从分光光度吸收数据证实柠檬酸 的水溶液 中会形成 $\text{Sn}^{II}\text{Fe}^{III}\text{H}_2\text{L}_2^{5-}$ 的混合金属络合物,生成常数为 $6.6 \cdot 10^{24}$ 。		[15,12]
酒 石 酸	Cu(II)-Al (III)	混合金属络合物在 pH 6-8 的间 隔内形成,在酒石酸盐浓度较低时络 合物中Cu:Al的克分子比为1:2。当 酒石酸和铝的浓度较高时,此比例不 确定;但所得结果说明至少存在两种 不同的络合物。		[23]

续表 1

羟基羧酸	金属	组成 (或络合物中金属比例)	分析意义	文献
柠檬酸	Cu(II)-Pb(II)	在铜盐的碱性柠檬酸盐溶液中, 加入 Pb^{++} 离子时, 溶液颜色的改变与最大光吸收向短波方向的移动示明混合络合物的形成。用等克分子系列法和克分子比法确定 Cu:Pb : 柠檬酸根 = 1:1:2。	由柠檬酸盐的电解质中有可能得到铅的合金。	[24]
酒石酸 (柠檬酸)	Cu(II)-Y(III)	$\text{Cu(II)-Y(III)-酒石酸 (柠檬酸)}$ 络合物。		[25, 26]
酒石酸	Zr(IV)-Pb(II)	在 pH 8—9 的酒石酸盐溶液中锆与铅会形成三元络合物。用克分子系列法和克分子比法根据络存在下铅的极谱波的沉淀作用以及锆存在下铅的极谱峰的减小, 测定络合物中 Pb:Zr 的克分子比为 1:2。	根据铅的酒石酸盐络合物的极谱波在加入锆盐时减小的情况, 拟定了间接极谱测定锆的方法。	[27]

续表 1

羟基羧酸	金属	组成 (或络合物中金属比例)	分析意义	文献
柠檬酸	$\text{UO}_2(\text{II})-\text{Al}(\text{III})$	在 pH 为 4.6 的 1.1M 柠檬酸钾溶液中, 用铝(III)安培滴定 0.25M 轴(VI)——柠檬酸盐时, 测得络合物中铀与铝的克分子比为 1:1.	可作为轴(VI)的特效的萃取、控制电位库仑法的基础。	〔28〕
羟基羧酸 (苹果酸, 柠檬酸, 酒石酸)	$\text{UO}_2(\text{II})-\text{In}(\text{III})$	pH 4 时, 苹果酸与酒石酸中的反应平衡为: $\text{UO}_2^{++} + \text{In}^{+++} + 2\text{H}_3\text{L} = \text{UO}_2\text{InL}_2^- + 6\text{H}^+$ $\lg K_{\text{苹果酸}} = -7.62; \lg K_{\text{酒石酸}} = -7.14;$ 柠檬酸中的反应平衡为: $\text{UO}_2^{++} + \text{In}^{+++} + 2\text{H}_4\text{L} = \text{UO}_2\text{InL}_3^- + 8\text{H}^+$ $\lg K_{\text{柠檬酸}} = -11.58.$		〔29, 30〕

续表 1

羟基羧酸	金 属	组成 (或络合物中金属比例)	分析意义	文 献
柠檬酸	Al(III)-VO(II) Nd(III)-Pb(II) {Al(III), Th (IV)}	Al(III)-VO(II)-柠檬酸络合物 当Zn(II), Cd(II), Sn(II), Pb (II), Al(III), Sc(III), In(III), Fe (III), Sb(III), Bi(III), Ti(IV), Zr (IV), Th(IV)和UO ₂ (II)等的柠檬 酸络合物存在时, 铈的柠檬酸络合物 的吸收光谱会以确定的形式改变, 这 示明混合络物的形成。 已对Nd(III)与Pb, Al和Th的 混合络合物存在的pH间隔和络合物 分子中参与金属离子数进行了测 定: Al:Nd=1:1 (pH4.6) 和 3:2 (pH9.5); Th:Nd=1:1 (pH9.0); Pb:Nd=2:3 (pH8.5).		{26} {31, 32}

续表 1

羟基羧酸	金属	组成 (或络合物中金属比例)	分析意义	文献
柠檬酸 (酒石酸)	稀土元素	用分光光度法确定, 在 pH9 时稀土元素的柠檬酸溶液中会有相互作用。借助于克分子比法和等克分子系列法求得, 此时形成了通式为: $(M_2^{1+}M^{11+}Cit_3)$ 的三核络合物。式中 M^{1+} —具较大离子半径的稀土元素; M^{11+} —具较小离子半径的稀土元素。因之, 在混合络合物中具较小离子半径的元素与具较大离子半径的元素是以 1:2 的比例结合。		[32]
		电泳法结果表明, 当铈(III)与铈(III)之一的浓度 $> 10^{-9}M$ 时, 它们会与酒石酸形成混合络合物而妨碍其完全地分离。		[33]