

分析化学中的 配位化合物

慈云祥 周天泽 编著

北京大学出版社

分析化学中的 配位化合物

慈云祥 周天泽 编著

北京大学出版社

分析化学中的
配 位 化 合 物
慈云祥 周天泽 编著

*

北京大学出版社出版
(北京大学校内)

北京大学印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

850×1168毫米 32开本 15印张 390千字

1986年6月第一版 1986年6月第一次印刷

印数: 00001—12,000册

统一书号: 13209·106 定价: 2.95元

內 容 簡 介

本书结合有机试剂系统地阐述了配位化合物在无机分析中的应用。重点讨论了金属螯合物和多元配合物的分析化学性能；讨论了金属离子在水溶液中的存在状态及其对反应性能的影响；介绍了测定配合物组成及稳定常数的几种常用方法。

本书可供具有大专以上文化程度在冶金、地质、化工、农业、环保等部门从事化学分析及有关工作的生产、科研和管理人员及高等院校有关专业的师生参考。

前 言

本书结合有机试剂的反应性能阐述了在分析化学的分离和测定中，广泛应用的配位化合物的一些基本知识和基础理论。对金属螯合物及其分析化学性能进行了较详细的介绍；对金属多元配合物及其分析特性作了扼要的阐述；并且尝试运用有关结构和反应性能的一些知识，讨论了配合物的形成、配位反应的选择性和灵敏性，并力求反映这一领域的一些新成就。此外还讨论了金属离子在水溶液中的状态及其对反应性能的影响。在附录中汇集了测定配合物组成及稳定常数的方法等资料。

由于作者水平有限，本书错误和不妥之处在所难免，恳切希望得到读者的批评、指正。

慈云祥 周天泽

1982年2月初稿
1984年2月定稿 于北京

目 录

第一章 绪论	(1)
1-1 有机试剂发展分期和配合物研究进展的关系	(2)
一、天然有机物时期	(3)
二、开始应用人工合成有机试剂时期	(3)
三、分析功能团时期	(4)
四、有机试剂的现代应用时期	(6)
1-2 有机试剂的分类	(7)
一、按应用分类	(7)
二、按反应特征分类	(9)
1-3 文献简介及研究展望	(10)
一、文献简介	(10)
二、研究展望	(13)
参考文献	(17)

第一部分 配位化合物基础知识

第二章 配合物基础知识简介	(21)
2-1 配合物的一些基本概念	(21)
一、配位理论	(21)
二、配合物的类型	(23)
三、配合物的各种异构现象	(27)
2-2 配位平衡	(29)
一、配合物稳定常数	(29)
二、配合物各种存在形式分布的计算	(42)
三、计算机的应用	(48)
2-3 配合物的化学键理论	(51)
一、配位键理论	(51)

二、晶体场-配位场理论	(54)
三、分子轨道理论	(66)
四、 σ - π 配键 (反馈键)	(70)
2-4 溶液中配合物形成的某些规律	(74)
一、中心原(离)子的影响	(74)
二、配位体的影响	(78)
三、软硬酸碱原则	(80)
四、反位效应	(89)
五、反应条件	(91)
参考文献	(93)

第三章 水溶液中离子的存在形式及其反应性能 (95)

3-1 无机离子在水溶液中的状态	(96)
一、水溶液中无机离子存在的一般形式	(96)
二、影响无机离子在溶液中存在形式的因素	(100)
三、常见水溶液中无机离子的具体存在形式	(102)
3-2 离子存在形式的测定方法及优势分布的某些定量研究	(110)
一、确定离子状态的方法	(111)
二、优势分布的某些定量研究	(114)
3-3 离子状态对反应性能的影响	(123)
一、对化学计量的影响	(123)
二、对反应速率的影响	(125)
三、对某些高价金属离子反应特性的影响	(127)
四、对溶液稳定性的影响	(130)
参考文献	(131)

第二部分 金属螯合物的分析化学性能

第四章 螯合物的类型 (135)

4-1 二合螯合物	(135)
-----------	-------

一、内络盐	(135)
二、金属螯合酸	(136)
三、螯合阳离子	(137)
4-2 多合螯合物	(138)
一、三合螯合物	(138)
二、四合螯合物	(138)
三、六合螯合物	(139)
四、偶氮类螯合物	(139)
4-3 大环螯合物	(140)
一、卟啉类螯合物	(140)
二、冠醚类螯合物	(143)
三、锁式大环螯合物	(151)
四、其他类型环状螯合物	(151)
4-4 螯合树脂	(152)
4-5 多核螯合物	(159)
4-6 配位数饱和与配位数不饱和螯合物	(160)
参考文献	(162)

第五章 螯合物的形成及其稳定性.....(164)

5-1 螯合物的形成	(164)
一、螯合效应	(164)
二、螯合环的大小	(166)
三、螯合环的数目及组合	(171)
5-2 中心离子的结构因素对螯合物稳定性的影响	(173)
一、中心离子的电荷、半径的影响	(173)
二、中心离子的反应性能——平行类比反应	(175)
5-3 试剂结构对螯合物稳定性的影响	(182)
一、分析功能团的影响	(182)
二、空间结构和取代基位阻的影响	(194)
三、试剂分子整体性的影响	(207)
参考文献	(214)

第六章 螯合物的颜色.....(216)

6-1 颜色的本质(217)

一、光的基本性质(217)

二、颜色的产生(218)

三、电子光谱概念(219)

四、吸收光谱解析(223)

6-2 有机化合物(配位体)的结构和颜色的关系(225)

一、电子跃迁类型和有机生色团(226)

二、 π - π 共轭作用.....(228)

三、空间效应(230)

四、取代基的电子效应和有机助色团(235)

五、分子的离子化(237)

六、溶剂的影响(240)

七、微扰分子轨道理论(242)

6-3 无机配合物的颜色(244)

一、配位体微扰的 $d-d$ 电子跃迁光谱(244)

二、荷移吸收光谱(247)

6-4 螯合物的生色机理(248)

一、配位体微扰的 $d-d$ 电子跃迁和 $f-f$ 跃迁.....(249)

二、电子转移生色作用(250)

三、金属离子微扰的螯合生色反应(252)

四、螯合剂结构和取代基对螯合显色反应的影响(259)

6-5 螯合物的热色效应(264)

6-6 螯合物的荧光(267)

一、荧光的发生(267)

二、激发光谱和发射(荧光)光谱(269)

三、荧光强度(270)

四、有机物荧光与其分子结构的关系(270)

五、金属螯合物的荧光(275)

参考文献.....(281)

第七章 螯合物的其它分析化学性能	(282)
7-1 螯合物的溶解度	(282)
一、有机化合物的溶解度	(282)
二、螯合物的溶解度	(284)
7-2 螯合物的液-液萃取	(288)
一、萃取平衡	(288)
二、萃取的速率和机理	(292)
三、其它螯合物的萃取	(294)
四、萃取的某些特殊方法	(295)
7-3 螯合物的氧化还原和电化学性能	(296)
一、螯合物的氧化还原性能	(297)
二、螯合物的电化学性能	(301)
7-4 金属螯合物的色谱分析性能	(303)
一、金属螯合物和无机气相色谱	(304)
二、螯合物在其它色层分离技术中的应用	(310)
7-5 惰性配合物	(315)
一、惰性配合物的一般概念	(315)
二、惰性配合物的分析化学性能	(317)
参考文献	(321)

第三部分 分析化学中的多元配合物

第八章 多元配合物及其分析化学性能	(325)
8-1 混配化合物及其分析化学性能	(325)
一、混配化合物的类型	(325)
二、混配化合物的形成	(329)
三、混配化合物的分析化学特性	(337)
四、混配化合物的分析应用	(349)
8-2 离子缔合型配合物及其分析化学性能	(355)

一、离子缔合型配合物的类型	(355)
二、离子缔合型配合物的分析特性	(357)
8-3 表面活性剂增敏型缔合物及其分析化学性能	(367)
一、表面活性剂的类型及其结构特征	(368)
二、表面活性剂溶液的某些物理化学性质	(371)
三、表面活性剂的分析化学特性	(375)
四、表面活性剂增敏型缔合物显色反应机理	(381)
8-4 杂多核配合物及其分析化学性能	(388)
一、杂多核配合物的类型	(389)
二、杂多核配合物的形成	(393)
三、杂多核配合物的某些分析化学特性	(397)
四、杂多核配合物的分析应用	(401)
参考文献	(405)

附录

0-1 溶液中配合物组成的确定方法	(410)
一、单一配合物	(411)
二、分级配合物共存	(423)
三、多核配合物	(427)
参考文献	(433)
0-2 溶液中配合物稳定常数的测定方法	(434)
一、单一配合物	(434)
二、分级配合物共存	(448)
参考文献	(459)
0-3 摩尔吸光系数的测定方法	(459)
一、稳定配合物	(459)
二、不稳定的配合物	(460)
参考文献	(463)
0-4 试剂离解常数的测定方法	(463)
一、电位滴定法	(463)
二、光度法	(464)
参考文献	(469)

第一章 绪 论

分析化学的历史虽较配合物化学的历史悠久，但只是在后者的推动下才得到迅速发展。配合物的形成直接用于容量法、重量法及光度法测定，有关的平衡除与氧化还原、中和及沉淀并列，成为分析化学的基础以外，还渗透于分离与测定的各方面。今天在分析化学中应用的新试剂、新体系、新手段、新理论都与配合物的研究分不开^[1]，例如：卟啉和冠醚类试剂对重金属的高灵敏显色作用和对碱金属的良好选择性；多元配合物体系对稀土元素的优异分析性能；螯合树脂和离子选择性膜对某些痕量元素如铀的高效富集分离；量子化学和电子计算机用于试剂的螯合作用的预计等等。因此研究配合物在分析化学中的应用，有助于深入理解已有的反应，并为提出分析性能更好的体系打下基础。

在配合物的形成中，配位体是不可缺少的（有关配位现象，配位化合物即配合物的基本概念，将在第二章中介绍）。而配位体中有机物占绝大多数，这些有机化合物在分析化学中用于定性和定量测定、分离、富集、隐蔽，称为有机试剂^[2]。尽管有机化合物很多（1972年达600万种），而且增长很快，但实践中广泛应用的有机试剂却为数不多（1976年出版的内容较详尽的有机试剂手册^[3]，经筛选的约为350种；研究过的有机试剂较多，1980年出版的手册^[4]，列举了5500多种试剂的结构式，引证了4500种有关合成与应用的文献，但大多是在老试剂母体上进行少许变动而得的），这是因为有机化合物只有具备良好的选择性和灵敏性及其它分析性能时，才能成为有机试剂。在有机试剂与无机离子的作用中，配位现象特别重要，只是在配位化学发展的基础

上, 有机试剂才得到迅速发展, 而有机试剂的广泛应用又促进了配位化学的研究。

1-1 有机试剂发展分期和配合物研究进展的关系

一门学科的发展分期对总结规律、研究进展情况和预测发展方向均很重要。有机试剂的应用历史悠久^[5], 有关文献年达千篇^[6], 但关于其发展分期的明确论述并不多见^[7]。

从古罗马 (Pliny 以五倍子提取液检出铁) 到十九世纪中叶以前, 主要应用动植物提取液等天然有机物。以后, 有机试剂的发展大体可分三个阶段: ①从十九世纪下半叶到本世纪二十年代, 初步将合成的有机化合物应用于无机分析中; ②从二十年代末到五十年代, 分析功能团概念广泛应用, 除分析外还在分离和工业生产中积累了大量实验材料, 在理论研究上开始深入; ③五十年代以后将配位化学的现代结构理论、量子化学方法和电子计算技术引入有机试剂研究, 向分子设计水平前进。

从配合物研究的进展情况看, 十九世纪末到本世纪二十年代正是其经典结构理论形成时期。在配位学说 (Werner, 1893年) 和原子价的电子理论 (Lewis 等, 1914—1919年) 的推动下, 有机试剂的应用才摆脱了盲目性, 成为分析化学中的重要分支。二十年代到五十年代, 主要着眼于研究单一型配合物在分析化学中的应用。基于配合物中给予体原子作用的概念, Кузнецов (1947年) 提出了平行类比原则, 用以概括有机试剂的反应性能, 至今仍有一定意义。五十年代以后, 在对 EDTA 的结构研究中, 人们认识到螯合作用的重要意义, 并提出了一系列新试剂, 同时发展了多元配合物体系, 迄今愈益受到重视。

下面我们结合配合物在分析化学中的应用, 对各个历史时期中有机试剂的发展略加讨论。

二、天然有机物时期

据文献记载，最早将有机试剂用于分析化学的是古罗马的 Pliny^[6]。大约在公元初，他就曾用五倍子提取液浸泡过的纸检验醋和胆矾中的铁。到十七世纪，Tachenius 进一步研究了上述提取液与各种金属盐的反应，并用以试验尿中的铁，以研究铁的排泄过程；并于1666年出版了有关的著作，这可能是最早的一个关于有机试剂和不同金属离子反应的研究报告。

著名的化学家波义耳 (Boyle) 曾经用多种动植物 (如紫罗兰、矢车菊、胭脂虫、巴西树和姜黄等) 的提取液检验水的酸碱性。他在1680年出版的著作《矿泉水之博物学考查》中，提出用这类动植物提取液作酸碱指示剂。

Vogel 在1815年提出了用姜黄提取液浸泡过的纸试验砷。姜黄至今仍是光度法测定砷的最灵敏的有机试剂之一。

Descroizilles (1828年) 和 Gay-Lussac (1835年) 提出用天然靛蓝溶液作为氧化还原滴定指示剂。

人们在媒染技术的研究过程中受到启发，发现了一些金属含水氧化物与天然染料反应，可以生成鲜艳的沉淀色料。有些便被用于分析，例如茜素与铁、铝、锡、铬的含水氧化物都生成深色的沉淀色料。茜素迄今仍是比色测铝的重要试剂。

后来的研究表明，上述各种动植物提取液的有效成分就是重要的有机配位体。它们与金属离子的反应，也是重要的配位化学现象。

二、开始应用人工合成有机试剂时期

十九世纪下半叶，随着冶金、采矿业的发展和有机化学的兴起，在无机分析中开始应用人工合成的有机试剂。例如：用乙黄原酸钾检验镍、铜和钼 (Siefert, 1864年)；重氮偶合反应检验亚硝酸 (Griess, Warrington, 1881年)，限界稀度可达 $1:10^9$ ； α -亚

硝基- β -萘酚与钴作用 (Ильинский, 1884 年), 水杨酸、乙酰丙酮、巯基乙酸、 α, α' -联吡啶和 1, 10-邻二氮菲都是在这期间提出的铁(II)和铁(III)的显色试剂; 用桑色素和铝盐产生的荧光检出铝 (Goppelsroder, 1867 年); 用苯胺进行钒的催化法检出 (Guyard, 1876 年); 在 1878 年已开始使用人工合成的酚酞 (Luck) 和甲基橙 (Lunge) 作酸碱滴定指示剂。越来越多的人工合成有机化合物以不同方式用于分析化学。

配合物的经典结构理论在这段时期建立以后, 以丁二酮肟对镍离子的选择性反应 (Чугаев, 1905 年) 为标志, 开始了有机试剂和无机离子反应性能的系统研究。Чугаев 全面研究了 α -二肟类化合物与金属离子形成配合物的问题, 提出了丁二酮肟作为镍的沉淀显色剂, 检出镍的限界稀度为 $1:4 \times 10^6$; 利用该试剂可以在 500 毫克钴存在下检出 0.1 毫克的镍, 从而显示了有机试剂的优越性, 为其广泛应用开辟了道路。

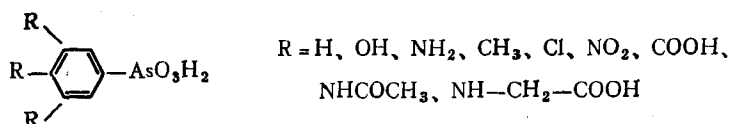
三、分析功能团时期

从本世纪二十年代起, 为了找寻高灵敏性、高选择性试剂, 特别是期望得到不同金属离子的专属性试剂, 在配合物结构理论的启发下, 人们对有机试剂结构和它与无机离子反应能力的关系进行全面的 research, 提出了一些新概念。以 Feigl 提出特效基团 (specific group) 概念 (1928 年) 为标志, 以及后来 Кузнецов 提出的平行类比原则 (1947 年) 和 Кульберг 对二十多种金属离子作用基团的概括 (1950 年) 为补充, 明确地引进了分析功能团 (analytical functional group) 概念。所谓分析功能团, 从配合物结构理论看, 就是有机试剂分子中存在着一些基团, 与无机离子以主价和副价联结, 满足其配位数。这些基团存在于不同试剂的分子中, 在与一定的金属离子反应时, 表现出一致的共性, 这种成盐或配位的基团就是该离子的分析功能团。

分析功能团概念在较长的一段时期里对有机试剂的发展起了

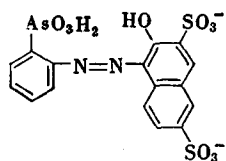
积极作用。相继出现了不少分析性能好，以金属离子命名的有机试剂如铜试剂 (cupron, α -苯羟基肼)、亚铜试剂 (cuproine, 2,2'-联喹啉)、铜铁试剂 (cupferron, 亚硝基苯羟胺的铵盐)、钛铁试剂 (tiron, 邻苯二酚-3,5-二磺酸)、钍试剂 (thorone, 邻-肿酸-苯基偶氮-2-萘酚-3,6-二磺酸)、铋试剂 I 和 II (bismuthiol I and II)、铝试剂 (aluminon) 等等。在对有机试剂结构和反应性能之间关系的认识上, 分析功能团概念开阔了人们的眼界, 既有助于已有试剂的研究系统化, 又可对新试剂的制备提供一定的预见。不久前 (Саввин, 1979年) 还提出^[8]偶氮肿 III 类试剂作为这方面富有启发性的事例。

还在1937年就在砷酸锆难溶性的基础上提出了苯肿酸作为锆的沉淀剂, 并可测定铈、钛、钽、铀、钍、稀土等元素, 均生成无色沉淀, 用于重量分析和分离。在独居石的分析中得到了实际应用。稍后合成了许多含砷的有机试剂, 如葱醌- α -肿酸、对-羟基苯肿酸、对-氨基苯肿酸等均可沉淀锆、钛, 并归纳出通式为

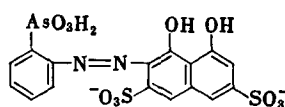


的试剂, 与锆、钍、锡(IV)等离子均能生成沉淀。

为了使之生色, 合成了对-二甲氨基苯基偶氮苯肿酸, 它与锆生成有色沉淀。进一步合成了对-变色酸偶氮苯肿酸, 使有色物成为水溶性的。考虑到锆离子可能与偶氮基氮原子配位, 于是将肿酸基移至偶氮基的邻位, 合成了钍试剂 I 和偶氮肿 I。

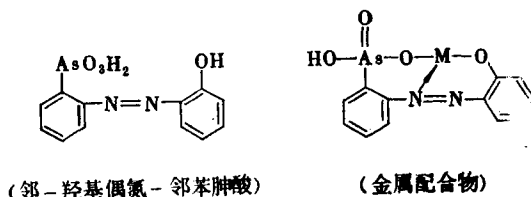


(钍试剂 I)



(偶氮肿 I)

在对这两个试剂与金属离子的配位反应机制进行研究以后,认为金属离子是与邻-羟基偶氮-邻-苯胂酸反应,含有此分析功能团的试剂均可生成具有一定通式的金属配合物:



在上述分析功能团的基础上,合成了与偶氮胂 I 类类似的偶氮胂 II 和偶氮胂 III。偶氮胂 II 的结构系将两分子偶氮胂 I 在胂酸基的对位连接,偶氮胂 III 则是变色酸的 2,7 位双偶氮苯胂酸衍生物。它们以不同形式将偶氮胂 I 的分析功能团重复两次。在分析性能上,偶氮胂 II 和锆、钛等的配合物更稳定,吸收带移动更大;而偶氮胂 III 则比偶氮胂 I、II 更好,螯合物的稳定性、对比度和灵敏度显著提高。这说明分析功能团大体上决定了一类试剂所作用的金属离子,体现试剂中给予体原子的作用。但是也不能完全决定一种试剂的分析特性,起决定作用的似乎是试剂和配合物分子的整体结构。

四、有机试剂的现代应用时期

五十年代末以后,在配合物现代结构理论的推动下,有机试剂向分子设计水平前进。例如在茜素的含酚基团的苯环上接上氮羧络合基团,形成茜素氮羧络合剂(alizarin complexone),可以提高原试剂的选择性。在仿生学的启发下,人们模拟叶绿素和血红素的配位作用,合成了卟啉类试剂,对某些无机离子显示了很高的灵敏度。

多元配合物在无机分析中的作用现已引起人们的高度重视。这类配合物包括由两种或两种以上不同配位体与同一中心离子形