

分析化学丛书
第一卷 第三册

分析化学中的 多元络合物

慈云祥 周天泽 著



科学出版社

内 容 简 介

本书较系统地阐述了混合配位络合物、离子缔合络合物、胶束包合络合物、多核络合物及超分子络合物等的形成、类型、性能以及它们在分析化学中的应用.此外还介绍了多元络合物的研究方法,如组成和稳定常数的测定等.

本书可供从事分析化学工作的科研人员及大专院校相关专业师生参考.

图书在版编目(CIP)数据

分析化学中的多元络合物/慈云祥,周天泽著.-北京:科学出版社,1999.9

(分析化学丛书;第一卷,第三册)

ISBN 7-03-007128-X

I. 分… II. ①慈… ②周… III. 络合物-分析(化学)
IV. O641.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 34251 号

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

中 国 科 学 院 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经营

*

1999 年 9 月 第 一 版 开本:850×1168 1/32

1999 年 9 月 第一次印刷 印张:19 3/4

印数:1—2 000 字数:519 000

定价:43.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(科印))

《分析化学丛书》

编 委 会

顾 问	裘家奎	梁树权			
主 编	高小霞				
副主编	曾云鹗	周同惠	高 鸿		
编 委	梁晓天	史慧明	余仲建	赵藻藩	
	陈永兆	邓家祺	陈耀祖	罗文宗	
	黄贤智	童沈阳	操时杰		

《分析化学丛书》总目

第一卷

- 第一册 化学分析原理^{*}
第二册 分析化学中的离子平衡^{*}
第三册 分析化学中的多元络合物
第四册 分析化学中的溶剂萃取^{*}
第五册 络合滴定^{*}
第六册 无机痕量分析
第七册 分析化学中的数理统计方法^{*}

第二卷

- 第一册 近代有机定性分析
第二册 近代有机定量分析^{*}

第三卷

- 第一册 色谱理论基础^{*}
第二册 气相色谱法^{*}
第三册 高效液相色谱法^{*}
第四册 无机色谱
第五册 纸色谱和薄层色谱^{*}

第四卷

- 第一册 分光光度分析^{*}
第二册 光度分析中的有机试剂[†]
第三册 原子吸收及原子荧光光谱[†]
第四册 现代发射光谱分析[†]

第五卷

- 第一册 电分析化学导论^{*}
第二册 离子选择性电极
第三册 电解与库仑分析
第四册 极谱电流理论^{*}
第五册 极谱催化波^{*}
第六册 方波和脉冲极谱
第七册 溶出伏安法

第六卷

- 第一册 放射化学分析^{*}
第二册 热量分析
第三册 金属中的气体分析
第四册 分析化学中的电子技术[†]

* 已出版; † 将出版.

前 言

随着科学技术的迅速发展，分析化学得到了日益广泛的应用。新方法、新技术层出不穷，日新月异。为了更好地适应我国生产、教学和科学研究工作的需要，充分发挥分析化学界从事编著的积极性，科学出版社于1979年4月在北京召开了《分析化学丛书》筹备会议，酝酿编辑、出版一套比较系统、完整的《分析化学丛书》，并成立了编委会。同年10月在武昌召开了编委扩大会议，确定了编写这套丛书的方针和任务。内容分化学分析、有机分析、色谱分析、光学分析、电化学分析等六卷共二十九册，由有关高等院校和科学研究单位从事分析化学工作的同志分头编写，由科学出版社陆续出版。

本丛书着重阐述分析方法的基本原理，评述这些方法的应用及国内外的最新研究成果和发展趋向，力求做到立论严谨，叙述深入浅出，使在教学、科研和生产岗位上从事分析化学工作的广大读者，都能从中获得比较系统的理论和实践知识，对工作有所帮助，从而推动我国分析化学的进一步发展。

由于作者水平所限，经验不足，本丛书中难免会有缺点和错误，诚恳欢迎读者批评指正。

《分析化学丛书》

编 委 会

序 言

本书阐述了在分析化学中广泛应用的多元络合物的有关基本知识和基础理论。对混配络合物、离子缔合络合物、胶束包合络合物、多核络合物和超分子络合物的类型和形成作了较系统的讨论；对它们的分析化学性能及在分离和测定中的应用进行了扼要介绍。在叙述中力求反映该领域的新成就；虽经竭诚尽力，但限于水平，实际所为极其有限。

此外还提供了一些多元络合物研究方法，如其形成的确认和某些参数测定的资料，旨在扩大视野、挖掘信息、启迪思考、开拓创新。但写来力不从心，谬误和不妥之处实难幸免，恳切期待读者批评、指正。

作者

1998年10月于北京

目 录

第一章 绪论	(1)
§ 1.1 多元络合物研究的意义	(2)
一、多元络合物存在的普遍性	(2)
二、多元络合体系的一些重要概念	(3)
§ 1.2 多元络合物化学基础知识	(7)
一、多元络合物的分类	(7)
二、多元络合物的特点	(11)
§ 1.3 多元络合物分析化学研究展望	(16)
一、新的络合体系	(16)
二、新试剂	(18)
三、新领域	(19)
参考文献	(20)

第一篇 混合配位体络合物

第二章 混配络合物的类型和形成	(24)
§ 2.1 混配络合物的类型	(24)
一、混配络合物的分类	(24)
二、几类典型的混配络合物	(27)
§ 2.2 混配络合物的形成	(29)
一、混配络合物存在的判据	(30)
二、混配络合物的形成方式	(36)
§ 2.3 混配络合物的结构特征	(42)
一、混配络合物的内部结构因素	(42)
二、混配体系的外在条件	(52)
参考文献	(59)

第三章 混配络合物的分析化学意义	(61)
§ 3.1 混配络合物的分析化学性能	(61)
一、改善选择性	(61)
二、提高灵敏度	(67)
§ 3.2 混配络合物的分析应用	(71)
一、分离	(71)
二、测定	(77)
参考文献	(93)

第二篇 离子缔合络合物

第四章 离子缔合络合物的类型和形成	(99)
§ 4.1 离子缔合络合物的类型	(99)
一、离子缔合络合物的分类	(99)
二、几类典型的离子缔合体系	(106)
§ 4.2 离子缔合络合物的形成	(116)
一、离子间作用的物理化学模型	(116)
二、离子缔合络合物的形成方式	(124)
参考文献	(134)
第五章 离子缔合络合物的分析化学应用	(135)
§ 5.1 分离	(135)
一、沉淀	(135)
二、萃取	(141)
三、浮选	(156)
§ 5.2 测定	(165)
一、分离-检测结合	(165)
二、直接测定	(197)
参考文献	(202)

第三篇 胶束包合络合物

第六章 表面活性剂类型及其某些物化性能	(207)
§ 6.1 表面活性剂的类型及其结构特征	(207)

一、阴离子型·····	(207)
二、阳离子型·····	(209)
三、两性型·····	(211)
四、非离子型·····	(211)
§ 6.2 表面活性剂溶液的某些物理化学性质 ·····	(223)
一、表面活性·····	(223)
二、胶束的形成及临界胶束浓度·····	(224)
参考文献 ·····	(226)
第七章 胶束包络合物的类型、形成及其分析化学性能 ·····	(227)
§ 7.1 胶束包络合物的类型和性能 ·····	(227)
一、增溶型胶束包络合物·····	(227)
二、增敏型胶束包络合物·····	(234)
三、胶束的褪色功能·····	(244)
四、增敏型胶束包络合物的荧光·····	(247)
§ 7.2 胶束包络合物的形成和增敏机理 ·····	(254)
一、胶束包络合物的形成·····	(254)
二、胶束包络合物的增敏机理·····	(256)
§ 7.3 胶束包络合物的有机溶剂化效应 ·····	(262)
一、溶剂化络合物的吸光行为·····	(262)
二、溶剂化效应与显色反应的灵敏度和选择性·····	(269)
三、Sc (Ⅲ) - CAS - CPB - 乙醇体系 ·····	(273)
四、机理·····	(274)
§ 7.4 胶束包络合物的分析应用·····	(276)
一、分离·····	(276)
二、测定·····	(285)
参考文献 ·····	(295)

第四篇 多酸和多核络合物

第八章 多酸和多核络合物的类型和形成 ·····	(302)
§ 8.1 多酸和多核络合物的类型 ·····	(303)
一、多酸和多核络合物的分类·····	(303)

二、几类重要的多酸多核络合物·····	(312)
§ 8.2 多酸和多核络合物的形成·····	(323)
一、形成基础·····	(323)
二、形成途径及条件·····	(337)
参考文献·····	(351)
第九章 多酸及多核络合物的分析化学意义 ·····	(353)
§ 9.1 多酸及多核络合物的分析化学特性·····	(353)
一、共显色效应·····	(353)
二、协同荧光增强效应·····	(362)
三、共萃取作用·····	(372)
四、“个性丧失”问题·····	(387)
§ 9.2 多酸及多核络合物的分析应用·····	(392)
一、经典化学分析法·····	(392)
二、分子吸收光谱法·····	(401)
三、分子荧光光谱法·····	(412)
四、电化学分析法·····	(414)
参考文献·····	(418)

第五篇 超分子络合物

第十章 超分子络合物的类型和形成 ·····	(423)
§ 10.1 超分子络合物的类型·····	(423)
一、寡分子·····	(423)
二、分子系综·····	(444)
§ 10.2 超分子络合物的形成·····	(459)
一、分子间的力·····	(460)
二、组分的匹配·····	(462)
参考文献·····	(463)
第十一章 超分子络合物的分析化学应用 ·····	(466)
§ 11.1 在分离中的应用·····	(466)
一、几种超分子络合物的应用·····	(466)
二、环糊精用于色谱分离·····	(468)
三、杯芳烃用于色谱分离·····	(472)

§ 11.2 在测定中的应用	(474)
一、分子吸收光谱法	(474)
二、分子荧光光谱法	(486)
三、电化学分析法	(496)
参考文献	(496)

第六篇 多元络合物的研究方法

第十二章 多元络合物形成的确认	(506)
§ 12.1 多元络合物形成的判据	(506)
一、分光光度法	(506)
二、电位滴定法	(514)
§ 12.2 多元络合物组成的确定方法	(519)
一、确定多元络合物组成的某些通用方法	(519)
二、确定多元络合物组成的某些特定方法	(534)
参考文献	(547)
第十三章 多元络合物稳定常数的测定	(549)
§ 13.1 测定多元络合物稳定常数的通用方法	(549)
一、电化学分析法	(549)
二、分光光度法	(569)
§ 13.2 测定多元络合物某些参数的特定方法	(583)
一、特定多元体系的稳定常数测定	(583)
二、多元络合物研究中有关参数的测定	(600)
参考文献	(612)
主题索引	(615)

第一章 绪 论

多元络合物 (multicomponent complex), 指由三种以上 (含三种) 不同化学组分参与形成的络合物^[1]. 由于分子内不同组分间的相互作用使多元络合物具备不少新性能, 故其研究早就引起化学界的重视. 还在 19 世纪初就对普鲁士蓝进行过研究 (Gay-Lussac, 1815 年); 以后人们对氯化钴 (Ⅲ) 与氨生成的几种化合物, 如 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ (橙黄色), $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ (红紫色), $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (玫瑰红色), $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ (绿色) 与 AgNO_3 (过量) 作用时形成 AgCl 沉淀进行了定量考察, 发现分别有 3, 2, 3, 1 个 Cl 参加了反应 (Genth, 1847 年), 对经典配位理论的建立有重要意义; 上世纪末对配位化合物进行的系统研究 (Werner, 1891—1893 年) 也是以多元配位体系即 $\text{Co}-\text{NH}_3-\text{Cl}$ 多组分系列化合物为主要对象的.

本世纪 60 年代发现顺式氯氨合铂 (简称顺铂, cisplatin) 治疗某些癌症的优异功效 (Rosenberg, 1965 年)^[2], 使多元络合物成为近 30 年来生命科学研究的前沿和热点. 也是从 60 年代初在分析化学中首次明确提出系统地应用多元配位体系以来^[3], 络合物化学领域的这一分支, 在理论和实践上都得到了迅速发展. 鉴于已有的有关分析化学中多元络合物的著作多着重介绍它们的一般应用, 或集中某一类型如表面活性剂增敏型络合物分析性能的讨论, 而缺少从结构与性能相结合的角度全面系统地研究各类多元络合物在分析化学中应用的特点, 特别是在某些高新技术领域, 如生化分析、超痕量分析中的开拓和进展, 本书试图填补这一不足. 本章着重介绍有关的基础知识.

§ 1.1 多元络合物研究的意义

一、多元络合物存在的普遍性

在分析化学,特别是与生命科学有关的分析测试实践中,研究的对象很复杂,在同一溶液或某类生物体液中常含有多种阳、阴离子和各类电中性配位体,为多元络合物的形成提供了必要条件并且构成湿式分析方法的基础.例如在一般的分析化学实验中经常使用缓冲溶液,而缓冲成分的存在就可能改变原有的较简单的二元络合平衡;在血清及某些体液中, $\text{Ca}(\text{II})$ 与 $\text{Zn}(\text{II})$ 和某种蛋白质或酶结合,并与胱氨酸形成多元络合物已很常见.已知在乙酸盐(Ac)缓冲溶液中进行 $\text{In}-\text{PAN}[1-(2\text{-吡啶偶氮})-2\text{-萘酚}]$ 体系的有机溶剂萃取时,发现萃取的不是预期的二元螯合物,而是分析性能好得多的 $\text{In}-\text{PAN}-\text{Ac}$ 三元络合物;在六次甲基四胺(HMT)缓冲介质中研究 $\text{Hg}(\text{II})$ -二甲酚橙(XO)二元显色体系时,得到高灵敏的组成为 $\text{Hg}(\text{II}):\text{XO}:\text{HMT}=1:1:1$ 的三元混配络合物(摩尔吸光系数 $\epsilon=2.2\times 10^5\text{ L/mol/cm}$).又如公认2,2'-联吡啶(dipy)分光光度法测定铜的选择性好,但当溶液中有铬(Ⅲ)和柠檬酸(cit)共存时,由于形成 $\text{Cu}(\text{II})-\text{cit}-\text{Cr}(\text{III})$ 杂多核络合物,使联吡啶法受严重干扰;而当有 Fe^{2+} 或 Zn^{2+} 存在时,因为生成 $\text{Fe}(\text{II})-\text{cit}-\text{Cr}(\text{III})$ 或 $\text{Zn}(\text{II})-\text{cit}-\text{Cr}(\text{III})$ 杂多核络合物置换出 Cu^{2+} ,又使联吡啶法得以正常应用.

还应当指出,实际上水溶液中多元络合物的存在是普遍的,因为水分子(H_2O)本身就是一种配位体,大多进入络合物的内配位层.分析化学工作者利用多元络合物的优异物理化学性能,已经提出并还在发展许多选择性和灵敏度均佳的分离和测定方法.此外,在理论上多元络合物有一系列与二元络合物不同的结构特征,因此,在分子水平上对其深入研究有助于了解分析化学的反应过程、机理和动力学,并推动其在有关高新技术,如生命科学、生物工程领域内的应用.

多元络合物的研究不仅在分析化学上有重要意义,而且在学科上涉及无机化学、有机化学、结构化学、配位化学等分支学科的交叉,在实用上涉及一些工艺过程,如电镀、湿法冶金、海洋化学利用以及生物化学过程的催化、医学上如地方性污染致毒病因、环境治理的研究等.多元络合反应也是水溶液化学反应及有关化学工艺和过程的基础.例如在电镀铬液中,存在 $\text{Cr(III)}-\text{SO}_4^{2-}-\text{OH}^-$ 的多元络合体系;海水提铀工艺中,认为铀的存在形式为 $\text{UO}_2^{2+}-\text{CO}_3^{2-}-\text{OH}^-$ 三组分系列络合物;血红素、叶绿素分别是 Fe(II) 、 Mg(II) 与卟啉及蛋白质的多组分结合物;固氮酶或大豆根瘤菌的生物功能与钼、铁的某些多核络合物的形成及性能有关;环境中的镉污染并致毒起因于镉取代了锌形成巯基和蛋白质的混配络合物;顺铂的抗癌效应与 $\text{Pt(II)}-\text{NH}_3$ -蛋白质形成多元络合物干扰癌源的分子识别能力有直接联系.因此,开展多元络合物在分析化学中应用的系统和深入研究,对上述相关学科的发展,对有关实际工艺问题的解决以及对某些疑难的化学及病理问题的诠释都有不可忽视的作用.

二、多元络合体系的一些重要概念

多元络合物化学的理论是在一般配位化学理论上发展起来的,有些已在我们的前一著作《分析化学中的配位化合物》^[1]中介绍过了,兹不赘述.读者如拟深入了解,请参阅有关专著,如《分析化学中的络合物》(F. Umland 著,1971 年版,本书是关于络合物反应性能的优秀著作,原著为德文,有俄译本)、《异配和异金属配合物及其在分析化学中的应用》(A. T. Пилипенко, М. М. Тананайко 著,1983 年版;有白光弼的译本,1989 年.这是少见的关于多元络合物的著作)等.这里仅突出某些与多元络合物形成关系最密切的内容.

1. 络合物化学的某些术语

多元络合物研究中的主要概念仍然是配位化合物及其体系的平衡.历史上和习惯上都把配位化合物称为络合物(complex com-

pound, 简称 complexes) (Werner, 1891 年), 并有一套相应的术语^[4], 迄今化学文献中仍在使用. 络合物是一个范围很广的概念, 它主要包括简单络合物[如 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$]、螯合物(如 Cu-PAN 二元络合物)和多元络合物. 本书重点讨论后者. 一般水合离子中的 H_2O 不作为络合物组分, 但在某些特定研究, 如配位体交换反应、多核络合物的缩合及聚合反应中^[5], H_2O 及 OH^- 均作为多元络合物的组分之一.

早期奠基性的配位理论(Werner, 1893 年)中主价、副价这两个名词已经扬弃, 但内界、外界概念在多元络合物研究中仍受重视. 所谓内界被称为内配位层, 在离子缔合型络合物的表述中, 指方括号内同中心离子直接连结的组分存在的区域; 而外界则发展成外配位层, 指形成缔合物时带异号电荷的配离子占有的区域.

2. 络合物的某些结构特征

在多元络合物研究中有较大意义的概念, 如反位效应、异构效应、反馈键等值得专门介绍.

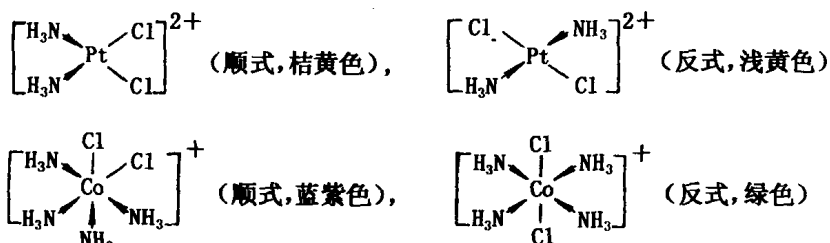
(1) 反位效应

这是络合物构型效应中重要的一种, 当初泛指在平面正方形和八面体形的金属络合物内界彼此处于反位的配体之间的相互作用, 亦即当络合物中存在多种配位体时(多元络合物正属于这种情况), 某一配位体和中心离子间的键, 受其反位(或称对位)的配位体的影响, 称为反位效应(trans effect)(Черняев, 1926 年). 后来又进一步将这种相互作用分别从热力学和动力学不同角度考察(Pidcock 等, 1966 年), 称为反位影响(trans-influence)和反位效应. 本书仍用反位效应概念. 事实表明, 在络合物内界的取代反应中, 取代作用常发生在某些基团的反位上; 这些基团可使反位的基团不稳定, 且其影响能力有一定顺序. 例如 PtCl_4^{2-} 的取代反应, 其反位效应的顺序有: Thio(硫脲) $> \text{Cl}^- > \text{NH}_3$. 反位效应普遍存在于混配反应体系中, 这是中心离子与配位体相互作用影响络合物形成的体现. 这一效应对混配络合物的制备、加快反应速度有重要实用意义. 例如, 加热亚硝酸-硝基三氨合铂时, 生成唯一的反式二

硝基二氨合铂;当三乙基膦作用于 K_2PtI_4 时,得到反式络合物;而当 $[(R_3P)_4Pt]^{2+}$ (R 为烃基)与过量 Cl^- 作用则得到顺式络合物.又如利用同位素交换反应研究 $Ni(H_2O)_6^{2+}$ 和 $[Ni(H_2O)_4(NH_3)_2]^{2+}$ 体系,反位效应使后者的配位 H_2O 分子和一般 H_2O 分子交换速度快 20 倍.

(2) 异构效应

对多元络合物来说,较重要的是几何异构和旋光异构效应.在两个络合物分子中,配位体种类及个数相同,但空间位置不同,则形成若干个几何异构体.其中最重要的一类是混配化合物中的顺、反异构体.例如, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]^{2+}$ 和 $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ 都有顺式(也叫邻位)和反式(又叫对位)两种异构体,它们均已离析,其颜色各异,图示如下:



顺、反异构体化学稳定性不同,一般说顺式较不稳定,又称易变式,反式则较稳定.反式结构对称性较好,由顺式变反式较易,而由反式转为顺式较难.它们通常可用 HPLC(高效液相色谱)分离.

两种异构体的生物化学功能不同^[2],顺铂的优异抗癌功效是由于它和肿瘤细胞的 DNA 分子的结合,破坏了 DNA 的复制,从而抑制其分裂;它是结合在邻位的两个碱基上,不太显著地改变 DNA 的结构和构象,因而不被识别.而反式则是与间位的两个碱基键合,使 DNA 双螺旋结构变形,这样它们很容易为肿瘤的 DNA 修复酶所识别和辨认,并加以修复,从而丧失了对肿瘤细胞的毒性作用.这是多元络合物在生命科学上应用的一个体现几何异构效应重要作用的生动实例.

在多元络合物中,旋光异构现象也很重要.若某络合物分子中

没有平面对称和中心对称这两种对称因素,即为不对称分子,定有旋光异构体.例如 $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$ (en 为乙二胺)络合物有两种几何异构体,均为立体异构物,当中的四个配位基在一平面上,另两个配位基垂直于此平面的上下,分别构成反式和顺式异构体.反式中有对称平面,无旋光异构体;顺式则符合不对称性的要求,有两个旋光异构体:左旋和右旋.参见图1.1.

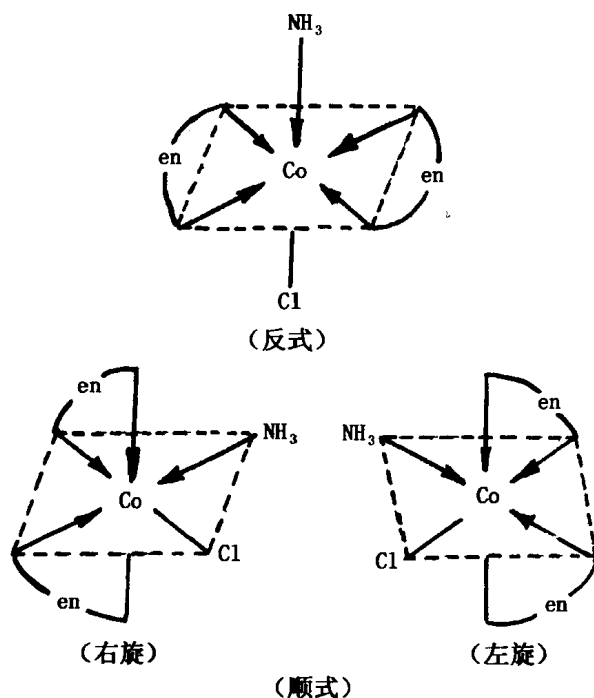


图 1.1 $[\text{Co}(\text{en})_2\text{NH}_3\text{Cl}]^{2+}$ 络合物的几何异构体及旋光异构体

(3) 反馈键

中心原(离)子反过来将电子授予配位体(的空轨道),以减轻其本身过分累积的电荷,这样形成的键叫做反馈键(back bonding) (Pauling, 1930 年). 首先用来解释金属的羰基络合物的特殊稳定性,在这里强调这一概念对说明多元络合物反应性能的重要意义. 已知许多过渡金属可与 CO 形成稳定的羰基络合物;而按照配位