

# 三元络合物及其在分析化学中的应用

## (二) (三)

广东矿冶学院分析系 罗宗铭

广东省韶关市科技交流站

广东省韶关市科技情报研究所

一九七八年十一月

## 第二章 三元络合物的特性

### § 2—1、三元络合物的基本物理化学特性:

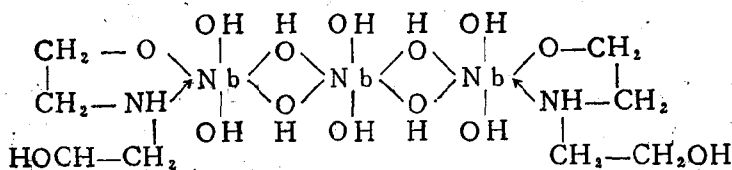
三元络合物与相应的二元络合物相比,它们之间的物理性质与化学性质,存在着很大的差异。归纳起来有以下几点:

1、三元络合物的稳定性:同类型的配位体与一种金属生成的二元络合物,一般比生成三元络合物的稳定性小。例如,EDTA(用Y表示)和 $H_2O_2$ 都可以同 $TiO^{2+}$ 生成二元络合物,其稳定常数分别为 $K_{1,1,1,1,1,1} = 2.0 \times 10^{17}$ 和 $K_{1,1,1,1,1,2} = 1.8 \times 10^4$ ;但如果向 $TiOY$ 的二元络合物中加入 $H_2O_2$ ,所得三元络合物的稳定常数就比原来高1000倍,为 $K_{1,1,1,1,2,2} = 2.6 \times 10^{20}$ 。同样, $Nb^{5+}$ 或 $Ta^{5+}$ 在弱酸性介质中,与EDTA生成的螯合物很不稳定,但有邻苯二酚或连苯三酚存在,生成 $Nb^{5+}$ ( $Ta^{5+}$ )—EDTA—邻苯二酚三元络合物,稳定性却大大提高。氨基乙酸(NTA)在PH5—7不与 $Nb^{5+}$ 反应,但有 $H_2O_2$ 存在时,它却能将 $Nb^{5+}$ 定量络合成稳定的 $Nb^{5+}$ — $H_2O_2$ —NTA三元络合物。

类似的情况相当普遍,象这样由于第二配位体参加络合配位的结果,使第一配位体与中心离子的结合能力加强,提高了它们的反应活性,使形成的三元络合物有更高的稳定性,这叫第二配位体的活化作用。直接配位(配位不饱和)类型的三元络合物的形成,大多是由于这种作用的结果。

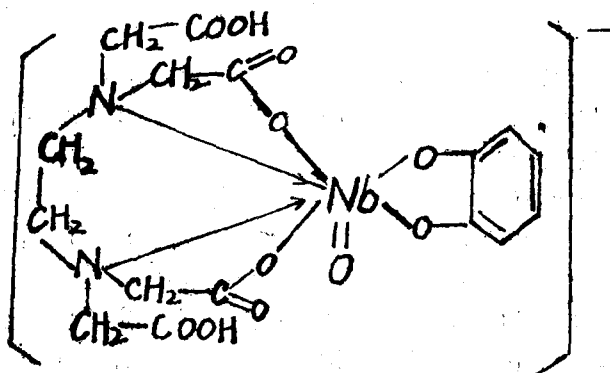
这种作用的解释,一般认为是与金属离子络合的第一配位体,是一个大体积的多基配位体,生成的络合物有剩余空间配位位置,成为配位不饱和的二元络合物。当体积较小的第二配位体向它靠拢时,第二配位体就可在这些剩余空间位置上配位,以满足中心离子配位数的要求,形成配位饱和的直接配位类型的三元络合物。由于剩余空间被第二配位体占用,这就防止了溶液中的 $OH^-$ 在这些位置上强占配位位置,避免了络合物中心金属离子的水解与聚合作用,使络合物能在溶液中稳定存在。

例如,二乙醇胺与 $Nb^{5+}$ 的络合物,由于剩余空间位置被羟基占用,它们之间便通过羟基作为桥梁(hydroxyl bridge, 发生羟桥多核络合作用(Olation)),使 $Nb^{5+}$ 彼此聚合成一个聚合体:



因此,溶液中 $Nb^{5+}$ 的二乙醇胺单核络合物不能存在。但是,在 $Nb^{5+}$ —EDTA溶

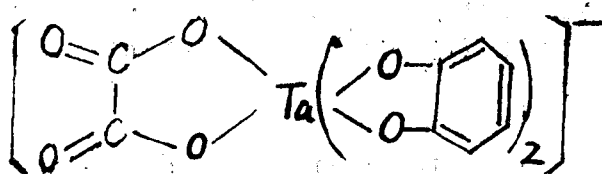
液中，加入邻苯二酚（或其它邻羟基化合物），由于它替换了络合物的羟基，消除了  $\text{Nb}^{5+}$ —EDTA 络合物水解与聚合的可能，使络合物能以三元络合物的形式稳定地存在于溶液中，



从而使原来  $\text{Nb}^{5+}$  与 EDTA 的络合能力加强，稳定性提高。

除此之外，第一配位体一般是大分子的多基配位体，它与金属离子生成的螯合物，具有一定的立体结构，当在它的剩余空间位置上被第二配位体占用之后，使原来，合物的空隙得到填充，结果使络合物的结构变得更加“紧密”，不易受到其它离子的侵袭，更有利于络合物的稳定性；加之，第二配位体若具有较强的极化性能时，会促使第一配位体与中心离子的极化变形，使其彼此间的电子云重叠更大，增强配位键的稳定性，从而使络合物的稳定性得到提高。当然，影响三元络合物稳定性的，还有其它一些内在因素，将在下一节再行讨论。

2、三元络合物的颜色：一些二元络合物，当它们形成三元络合物时，往往由无色变成有色或由原来较浅的颜色变得更深。例如， $\text{Ta}^{5+}$  与邻苯二酚或草酸生成的二元络合物，它们在紫外光的波长部分才有吸收，因此在溶液中是无色的。但是如果三者加在一起，就会出现黄色的三元络合物：



$\text{Fe}^{3+}$  与 EDTA 在较宽的 PH 范围内形成的是浅黄色络合物，但并不与  $\text{H}_2\text{O}_2$  形成有色络合物，如果在  $\text{PH}=10$ ，有  $\text{Fe}^{3+}$ ， $\text{H}_2\text{O}_2$  及 EDTA 共同存在，它们就会形成紫色的  $\text{Fe}^{3+}$ — $\text{H}_2\text{O}_2$ —EDTA 三元络合物，颜色变得更深。象这样由原来无色变成有色，由原来颜色较浅，变得更深的现象，叫络合物的深色效应。

深色效应的产生，主要在于络合物对光的最大吸收波长位置，发生红移的结果。因为在可见光范围内，短波方向的光为紫色，长波方向的光为红色（见表6），如果络合物对光的吸收波长向长波方向移动，我们就称这个络合物的最大吸收发生了红移，反之，则为紫移。

我们日常见到的白光，是由表6所列的7色光混合而成，它们彼此间各自成互补关系。即其中一种颜色的光，被另一种颜色的光“补”成无色的白光。如图10所示，蓝色光与对角的黄色光互补成不带色的白光；绿色光又与紫色光互补成无色白光等等。所以，当这7种光混合在一起时，便成为白色的混合光。溶液中 $\text{Fe}^{3+}$ —EDTA络合物所以成为黄色，就是因为它吸收了白光中的蓝色光（与黄色光互补的光）使黄色光没有被“补”掉的结果。因此， $\text{Fe}^{3+}$ —EDTA黄色络合物，在蓝色光的波长范围内（430—480nm）出现对光的最大吸收，当形成 $\text{Fe}^{3+}$ — $\text{H}_2\text{O}_2$ —EDTA三元络合物时，溶液成为紫色，是由于它吸收了白光中的绿色光（500—560nm）而产生的颜色。可见， $\text{Fe}^{3+}$ —EDTA变成 $\text{Fe}^{3+}$ — $\text{H}_2\text{O}_2$ —EDTA三元络合物时，它对光的最大吸收波长位置红移了70—80nm（即500nm—430nm~560nm—480nm）。同样， $\text{Ta}^{5+}$ —邻苯二酚—草酸三元络合物，比 $\text{Ta}^{5+}$ 与邻苯二酚或草酸的二元络合物对光的吸收波长位置至少红移30nm以上（430nm—400nm）。

为什么三元络合物对光的吸收会发生红移呢？这与形成三元络合物的分子内，受激发电子的起始能量有所升高有关，也就是说络合物中可以移动的电子从低能态激发到高能态之间的能量差变小了。

例如， $\text{Ce}^{3+}$ 与茜素羧络合剂所形成的二元络合物为红色，当有 $\text{F}^-$ 参加反应，形成 $\text{Ce}^{3+}$ —茜素羧络合剂— $\text{F}^-$ 的三元络合物时，则变为蓝色。

表6 各种色光的近似波长范围

| 颜 色 | 波 长 nm* |
|-----|---------|
| 红   | 620~760 |
| 橙   | 590~620 |
| 黄   | 560~590 |
| 绿   | 500~560 |
| 青   | 480~500 |
| 兰   | 430~480 |
| 紫   | 400~430 |

\*nm表示毫微米，1nm =  $10^{-9}$  米。

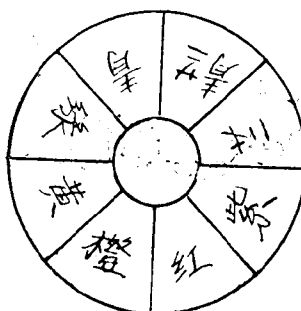
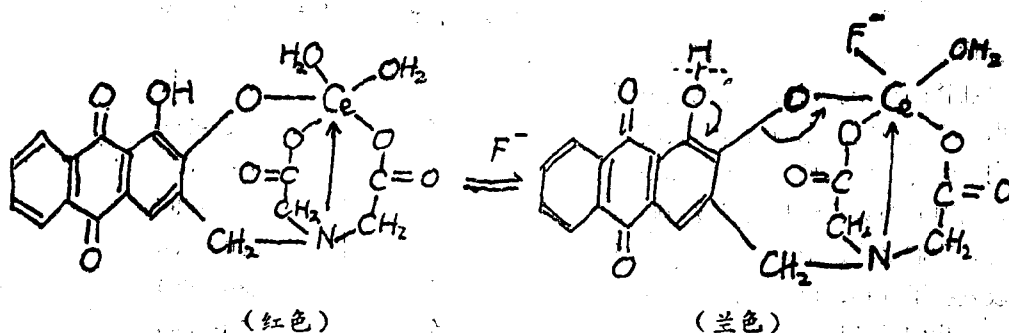
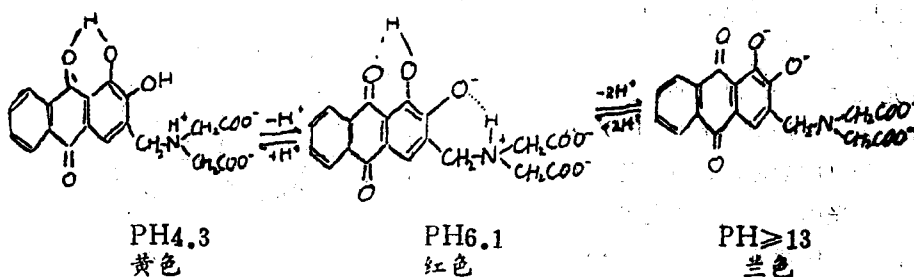


图10 溶液的颜色，与其吸收光色的互补关系示意图。



其最大吸收波长发生明显红移。因为 $F^-$ 是一个电负性很强的离子，它具有很强的亲电子性质，当它进入三元络合物的配位后，络合物中的茜素羧络合剂的电子云受 $F^-$ 的吸引，沿着箭头所指的方向移动，结果邻位羟基氧上电子云密度减小，与金属结合的键减弱，致使 $-OH$ 离解出 $H^+$ ，这时络合物的颜色与茜素羧络合剂完全电离后的颜色相似：



羟基 $-\ddot{O}H$ 是一个给电子基团，它直接与蒽醌的共轭几键相联结，在氧原子上有两对未共用电子对，当 $H^+$ 离解后，氧原子上又增加了一对未共用电子 $-\ddot{O}^-$ ，这样，使氧的给电子能力加强，亦即电子云移动的能力加强，因此，要激发试剂分子内的电子，就无须吸收更大的能量就可以达到。也就是说，电离后的试剂分子，只要吸收较小能量的光，就可使电子激发了。同样的道理，由于草酸加入 $Ta^{5+}$ —邻苯二酚的络合配位， $H_2O_2$ 加入到 $Fe^{3+}$ —EDTA络合物的配位都使得原来的络合物分子内的电子云发生某种程度的移动，使激发电子所需要的能量减小，因而使三元络合物对光的最大吸收波长位置发生红移。

我们知道，光的波长与它所具有的能量之间，存在如下的关系式：

$$E = \frac{hc}{\lambda} \dots \dots \dots (4)$$

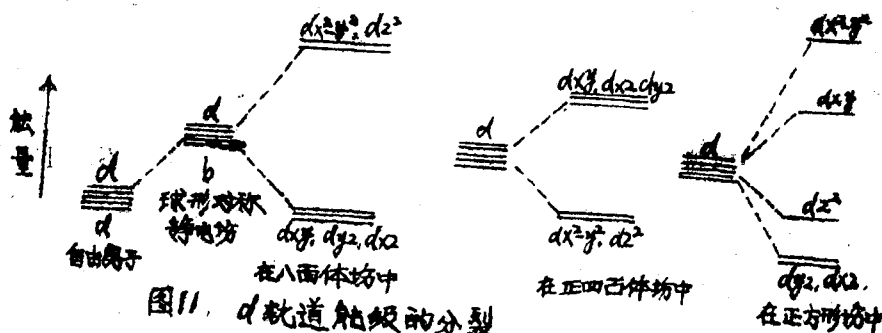
式中 $\lambda$ 为光的波长， $E$ 为波长为 $\lambda$ 的光所具有的能量， $h$ 为普朗克常数， $C$ 为光速。由(4)式可见，光的波长与它所具有能量成反比。波长越长的光所具有的能量越小，因此如果络合物对光的吸收能量变小，就意味着它对光的吸收波长向长波方向移

动, 即红移。

由二元络合物形成三元络合物, 使它对光的吸收发生红移的现象是十分普遍的, 尤其是胶束三元络合物的红移现象更为显著, 故反应的灵敏度很高, 这是三元络合物广泛用于光度分析的一个重要原因。

红移是三元络合物中受激发电子吸收光的能量的总体表现, 就一般络合物分子来说, 其电子的激发, 可以有以下三种形式:

(1) d—d跃迁: 根据配位场理论, 过渡金属的5个d轨道, 在配位场的影响下, 会发生分裂, 即原来能量相同的5个d轨道, 会分裂成能量不同的两组或两组以上的轨道, 这就是d轨道的能级分裂。分裂的情况, 主要决定于配位体的空间分布。例如, 金属离子的5个d轨道, 在没有电场影响下(自由离子)其能量相同(图11,a), 如果这个离子处于球形对称负静电场影响下, d轨道能量升高, 但不分裂(图11,b)。



可是若有6个配位体, 分别沿 $\pm x$ ,  $\pm y$ ,  $\pm z$ 方向向中心离子接近, 形成八面体络合物时, 5个d轨道即分裂成能量较高的 $d_{z^2}$ 和 $d_{x^2-y^2}$ 两个轨道和能量较低的 $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ 三个轨道(量子力学计算得到d电子轨道共有上述5种轨道, 其轨道图可参阅<sup>[10]</sup>)。

配位体分布不同, d轨道能级分裂的形式和高低能量差也不一样(图11)<sup>[11]</sup>。而分裂后的d轨道能量差 $\Delta E$ , 根据(4)式计算, 所得的波长, 一般都在可见光谱范围之内。所以, 含d外层电子的过渡金属离子在水溶液中成水合离子, 在水分子配位场作用下, 分裂的d轨道电子, 从低能d轨道跃迁到高能d轨道所吸收的光的能量, 都在可见光谱区, 因而呈现出不同的颜色。例如,  $Ti(H_2O)_6^{3+}$ 的吸收光谱如图12。在波长510nm附近, 有最大吸收, 即吸收青绿

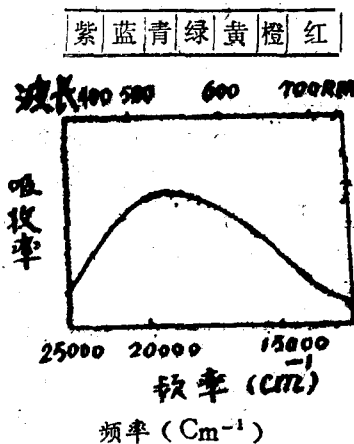


图12  $Ti(H_2O)_6^{3+}$ 络离子的吸收光谱

[10] 《无机化学》编写组编, 无机化学(上), 人民教育出版社, 8—11, 233—244 (1978)

[11] 徐光宪, 化学通报, 10, 1—10 (1964)

色光，对远离青绿色的红紫色光吸收很小，故 $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 呈红紫色（青绿色的补色）。 $\text{V}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 等等的水合离子呈现颜色，就是由于d—d跃迁的结果。当水合离子中的水分子，被其它配位体所替代。由于配位场强的变化，就会使d轨道能量差改变，引起吸收光的波长变化，如果配位体与中心离子生成的络合物几何构型改变，d轨道发生新的分裂，产生新的d—d跃迁，就更不用说了。八面体的 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 呈浅红色，加入HCl生成四面体 $\text{CoCl}_4^{2-}$ 就变成了兰色。

此外，配位体和中心离子不同，d轨道能级分裂的 $\Delta E$ 也可能不同，一般是中心离子电荷越高，离子半径越大， $\Delta E$ 也越大。对同一金属离子，配位体不同，配位场强弱也不一样，它们有以下顺序：

$\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- \sim \text{SCN}^- < \text{F}^- \sim \text{尿素} < \text{OH}^- \sim \text{NO}_2^- \sim \text{HCOO}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{EDTA} \sim \text{吡啶} \sim \text{NH}_3 < \text{乙二胺} < \text{二乙三胺} < \text{朕吡啶} < \text{邻菲绕啉} < \text{NO}_2(\text{硝基}) < \text{CN}^-$ 。

配位场强不同，引起d轨道能级分裂的 $\Delta E$ 也不同，因此对光的吸收波长也就不一样，结果出现不同的颜色。

与二元络合物不同，在二元络合物中，含有两种不同的配位体，这不但可能改变络合物的构型，同时也会进一步分裂中心离子的d轨道，这就可能减小某些d轨道的能量差，使d—d跃迁的 $\Delta E$ 变小，光的吸收发生红移。

(2) “电荷转移”的跃迁：络合物中的电子从配位体跃迁到金属离子的轨道上去（或反过来）所产生的光吸收属“电荷转移”吸收。这种吸收光带，一般比d—d跃迁的吸收光带强度大得多。当过渡金属离子是氧化性离子，配位体是还原性离子时，这时电荷转移比较容易，电子所需激发能较小，电荷转移”跃迁最容易。例如 $\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{SCN}^-$ ； $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^+$ 与1, 10-菲绕林（phen）生成的络合物就是这样。如果形成三元络合物，第二配位体不但本身发生“电荷转移”的跃迁，还对第一配位体的电荷转移产生影响，产生新的“电荷转移”。例如， $\text{Ni}^{2+}$ -1,10菲绕林-双硫腙三元络合物的形成，使 $\text{Ni}^{2+}$ 与1,10菲绕林之间产生了一个新的“电荷转移”吸收光谱。

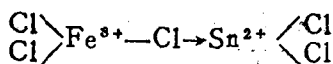
(3) 配位体内的电子跃迁：例如前面提到的茜素络合剂与 $\text{Ce}^{3+}$ 形成的络合物，当有 $\text{F}^-$ 参与形成三元络合物时，由于 $\text{F}^-$ 的影响，使茜素络合剂分子内的电子云发生移动，产生电子跃迁，使络合物由红色变为兰色，吸收光谱发生红移。

B、三元络合物的反应选择性：当两种配位体都可以同几种金属离子生成二元络合物时，这两种配位体由于争夺金属离子的能力不同，使它们与这些金属离子生成三元络合物的机会就各不一样。如果两种配位体对某一金属离子的争夺能力相当，那么，它们就可能与这种金属离子形成三元络合物；两种配位体对另一金属离子的争夺能力相差较大时，则这一金属离子只与其中一种有较强竞争能力的配位体形成二元络合物。这就使一些能普遍形成二元络合物的体系，当它们进一步形成三元络合物时，就会出现明显的差别，从而使反应的选择性得到提高。

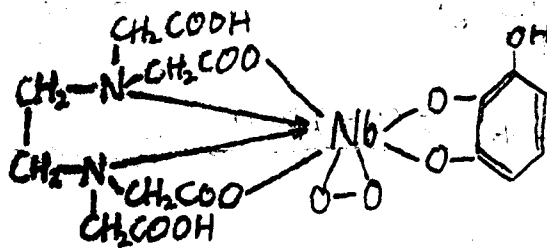
例如，草酸与连苯三酚均可与 $\text{Nb}^{5+}$ 和 $\text{Ta}^{5+}$ 生成二元络合物，但在 $\text{PH}_{2.0-3.3}$ ，

只有 $Ta^{5+}$ 生成 $T^{5+}$ —草酸—连苯三酚三元络合物，在同样条件下， $Nb^{5+}$ 只是形成 $Nb^{5+}$ —草酸二元络合物；同样， $Nb^{5+}$ 在大量酒石酸介质中与PAR生成 $Nb^{5+}$ —酒石酸—PAR三元络合物，而 $Ta^{5+}$ ， $Ti^{4+}$ ， $Zr^{4+}$ 等只与酒石酸形成二元络合物；所有的稀土元素都可以同茜素萘氨羧络合剂（AC）生成二元红色络合物，但当有 $F^-$ 存在时，只有 $La^{3+}$ ， $Ce^{3+}$ ， $Pr^{3+}$ ， $Nd^{3+}$ ， $Sm^{3+}$ 及 $Eu^{3+}$ 等轻稀土元素形成兰色的三元络合物（其组成比为：轻稀土：AC： $F^-$  = 1 : 1 : 1），重稀土则不形成三元络合物， $Sm^{3+}$ （ $Eu^{3+}$ ）与噻吩甲酰三氟丙酮（TTA）及1,10-菲绕林形成三元络合物被苯萃取有强烈荧光，其它稀土则没有这种现象；在连续络合滴定 $Th^{4+}$ 与稀土时，用铀试剂作指示剂，在 $PH \approx 2$ 用EDTA滴定 $Th^{4+}$ 以后，调 $PH > 4$ ，再滴稀土，由于形成 $Th^{4+}$ —FDTA—铀试剂的有色三元络合物，使指示剂受到阻塞，无法进行稀土的滴定，但有磺基水杨酸存在，由于形成无色的 $Th^{4+}$ —EDTA—磺基水杨酸三元络合物，使铀试剂游离出来，消除了阻塞现象，使连续滴定稀土成为可能。这是利用三种配位体（铀试剂，EDTA，磺基水杨酸）与一种金属离子（ $Th^{4+}$ ）形成两种不同的三元络合物来提高分析反应选择性的一个例子。这都是在一定条件下，各种配位体对金属离子竞争能力存在着差异，使得三元络合物的形成反应有很好的选择性的一个基础。

4、三元络合物的氧化还原特性：大家知道，钼酸在一定的酸度下（一般是0.7—1.1N酸度）与磷酸生成磷钼杂多酸后，就比单独的钼酸更容易被还原剂还原成钼兰。若在1N左右的硫酸与硝酸混合酸的溶液中，加入一定量的 $Sb^{3+}$ ，这时形成组成为 $P:Sb:Mo = 1:2:12$ 的磷锑钼三元杂多酸，在室温下就能迅速被抗坏血酸还原为紫兰色的络合物，这是比色测定钢铁中磷的一个较好的方法；在HCl介质中，用 $Sn^{2+}$ 还原 $Fe^{3+}$ 时，由于形成了异核三元络合物：



使还原作用迅速进行，这是在络合物中有 $Cl^-$ 作为“电子桥”来传递电子，从而使反应大大加快；在弱酸性溶液中， $H_2O_2$ 与邻苯三酚之间不产生氧化还原反应，但溶液中若有 $Nb^{5+}$ 存在，由于形成了三元或多元络合物，例如，形成如下多元合物。



使 $H_2O_2$ 与邻苯三酚之间有了 $Nb^{5+}$ 作电子转移的“桥梁”，因而可以发生氧化还原反应（在络合物分子内的氧化还原反应）。这可能是某些三元络合物或多元络合物具有催化作用的主要原因。

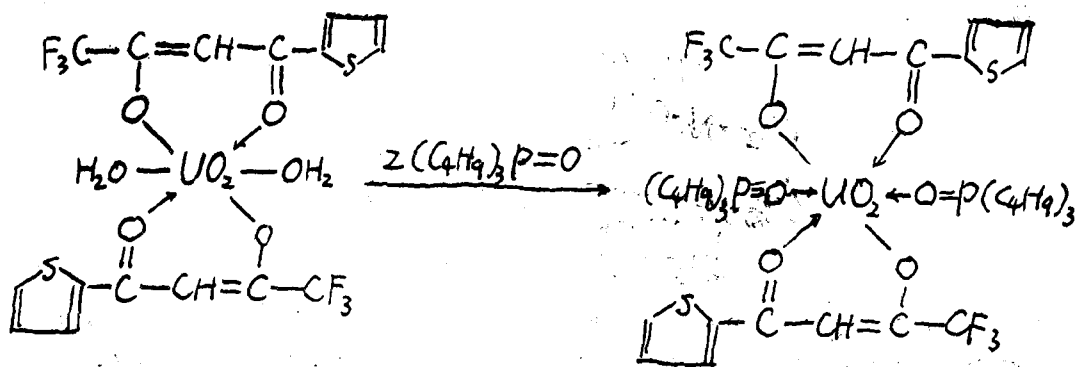


5、三元络合物的溶解度与可萃取性能：三元络合物的配位已经饱和，但电荷未被中和，即络合物是带电的，这就容易受水的极性分子吸引成为亲水化合物而溶于水；若形成的络合物为电中性物质，极性大大减弱，就难溶于水，而易溶于有机溶剂。前者，可利用它难溶于水的性质，对一些元素进行沉淀分离或半微量重量测定；后者，利用它易溶于有机溶剂，可以对一些元素进行萃取分离或萃取光度测定。

例如： $\text{Sc}^{3+}$ 与 $\text{SCN}^-$ 形成的 $[\text{Sc}(\text{SCN})_6]^{3-}$ 络阴离子是可溶于水的，但在酸性溶液中，加入四乙铵阳离子 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$ 它们就会形成电中性的 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_3[\text{Sc}(\text{SCN})_6]$ 三元缔合络合物的沉淀，可用于重量法测定钪；用安替比林阳离子（见第一章1—4节中离子缔合类型）代替四乙铵也可得到类似沉淀。在0.8—1.5 $\text{NH}_4\text{SO}_4$ 溶液中，有 $\text{KSCN}$ 存在， $\text{Mo}^{6+}$ 被 $\text{SnCl}_2$ 还原生成 $\text{MoO}(\text{SCN})_4^-$ 络阴离子，当加入氯化四苯砷后，四苯砷阳离子 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]^+$ 就同络阴离子生成难溶于水的三元缔合络合物沉淀： $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}][\text{MoO}(\text{SCN})_4] \downarrow$ ，此沉淀可用二氯乙烷萃取比色测定钼。

由硫氰酸盐，卤素离子等与金属离子生成络阴离子，它们与有机碱或碱性染料阳离子缔合成三元络合物；由1,10-菲绕林，2,2-联吡啶等与金属离子形成的络阳离子，它们同酸性染料缔合成三元缔合络合物，由于带相反电荷的离子的电荷被中和，使三元络合物疏水性大大增加，因而有利于溶剂萃取，故这类络合物在萃取比色中占有很重要的地位。

除此而外，在溶剂萃取中的协同效应，也是由于形成了三元络合物，使络合物疏水性增强，从而在有机溶剂中的分配比大为提高。例如在环己烷中含0.02M噻吩甲酰三氟丙酮（TTA）的有机溶剂萃取 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 时，萃取效率很低；但如果同时有三丁基磷氧（TBPO）存在，萃取效率大大提高，就是因为TBPO的协同作用的结果。没有TBPO存在，生成的 $\text{UO}_2(\text{TTA})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ 二元络合物含有两分子配位水分子，因而使络合物具有很大的亲水性，当有TBPO存在时，它将络合物中的两个水分子置换出去，形成不带水的三元络合物，结果亲水性大大削弱，在有机溶剂中的溶解度大大提高，其反应为：



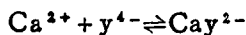
## § 2—2, 三元络合物的平衡常数:

前面对三元络合物的形成及其稳定性作了一般的叙述。但要对各种络合物之间的稳定性进行比较, 还需讨论它们的平衡常数。

1、二元络合物的稳定常数: 溶液中的金属离子与配位体的浓度一定时, 在一定的温度下, 络合物的形成反应与离解反应之间, 可以达到一个相对的平衡, 即络合平衡。根据平衡时各部分的浓度, 可以求得络合物的平衡常数。

(一) ML型络合物: M表示中心离子, L表示配位体, ML型络合物表示络合物组成为1:1。

例如, 用 $y^{4-}$ 表示离解出4个 $H^+$ 后的EDTA, 则 $Ca^{2+}$ 与EDTA的络合反应为:



络合反应达到平衡时, 溶液中各部分的浓度:  $[Ca^{2+}]$ ,  $[y^{4-}]$  和  $[Cay^{2-}]$  为一定值, 则络合物 $Cay^{2-}$ 的稳定常数为:

$$K_{稳} = \frac{[Cay^{2-}]}{[Ca^{2+}][y^{4-}]} = 9.1 \times 10^{10}, \log K_{稳} = 10.96$$

$K_{稳}$ 或 $\log K_{稳}$ 越大, 说明反应向着形成络合物的方向进行的趋势越大, 即络合物越不容易离解, 因此, 络合物越稳定。

若用不稳定常数 $K_{不}$ 来表示络合物的稳定性, 则

$$K_{不} = \frac{[Ca^{2+}][y^{4-}]}{[Cay^{2-}]} = 1.1 \times 10^{-11}, PK_{不} = 10.96$$

即 $K_{不}$ 越小, 或 $PK_{不}$ 越大, 络合物离解的倾向越小, 形成络合物的倾向越大, 络合物越稳定。

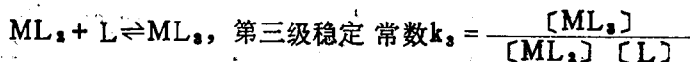
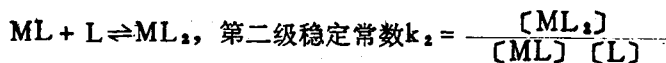
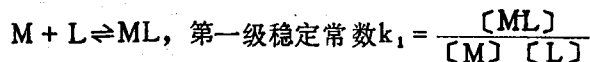
对ML型络合物, 即组成比为1:1的络合物, 具有如下的关系:

$$K_{稳} = \frac{1}{K_{不}} \text{ 或 } \log K_{稳} = PK_{不} \dots\dots\dots (5)$$

(二)  $ML_n$  ( $n \geq 2$ ) 型络合物: 由于配位体不止一个, 因此络合反应必然是逐级形成, 现以 $ML_3$ 为例:

①络合物的逐级形成与逐级离解:

$ML_3$ 的逐级形成:



$$ML_3 + L \rightleftharpoons ML_4, \text{ 第四级稳定常数 } k_4 = \frac{[ML_4]}{[ML_3][L]}$$

ML<sub>4</sub>的逐级离解:

$$ML_4 \rightleftharpoons ML_3 + L, \text{ 第一级离解常数 } k_1' = \frac{[ML_3][L]}{[ML_4]} = \frac{1}{k_4}$$

$$ML_3 \rightleftharpoons ML_2 + L, \text{ 第二级离解常数 } k_2' = \frac{[ML_2][L]}{[ML_3]} = \frac{1}{k_3}$$

$$ML_2 \rightleftharpoons ML + L, \text{ 第三级离解常数 } k_3' = \frac{[ML][L]}{[ML_2]} = \frac{1}{k_2}$$

$$ML \rightleftharpoons M + L, \text{ 第四级离解常数 } k_4' = \frac{[M][L]}{[ML]} = \frac{1}{k_1}$$

由以上常数看出, 对ML<sub>4</sub>型络合物, 其第一级稳定常数与第四级离解常数, 第二级稳定常数与第三级离解常数等等, 彼此互成倒数。

②络合物的积累稳定常数: 在ML<sub>4</sub>的络合反应中, 也可以用积累稳定常数β来表示各级络合物的稳定性。

$$M + L \rightleftharpoons ML, \beta_1 = k_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$M + 2L \rightleftharpoons ML_2, \beta_2 = k_1 k_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$

$$M + 3L \rightleftharpoons ML_3, \beta_3 = k_1 k_2 k_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3}$$

$$M + 4L \rightleftharpoons ML_4, \beta_4 = k_1 k_2 k_3 k_4 = \frac{[ML_4]}{[M][L]^4}$$

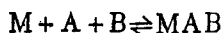
例如, Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> 是属于ML<sub>4</sub>型络合物, 它的逐级稳定常数与积累稳定常数列于表7。

表7 Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>的逐级平衡常数

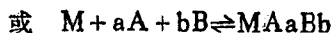
| 各级不稳定常数                               |      | 各级稳定常数                             |      | 积累稳定常数                              |       | 总不稳定                                                                     | 总稳定常                                                                    |
|---------------------------------------|------|------------------------------------|------|-------------------------------------|-------|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| k'                                    | Pk'  | k                                  | lgk  | β                                   | lgβ   | 常数K不                                                                     | 数 K <sub>稳</sub>                                                        |
| k' <sub>4</sub> 7.1×10 <sup>-5</sup>  | 4.15 | k <sub>1</sub> 1.4×10 <sup>4</sup> | 4.15 | β <sub>1</sub> 1.4×10 <sup>4</sup>  | 4.15  | K <sub>不</sub> =<br>2.14×10 <sup>-13</sup><br>PK <sub>不</sub> =<br>12.67 | K <sub>稳</sub> =<br>4.7×10 <sup>12</sup><br>lgK <sub>稳</sub> =<br>12.67 |
| k' <sub>3</sub> 3.16×10 <sup>-4</sup> | 3.50 | k <sub>2</sub> 3.1×10 <sup>3</sup> | 3.50 | β <sub>2</sub> 4.5×10 <sup>2</sup>  | 7.65  |                                                                          |                                                                         |
| k' <sub>2</sub> 1.29×10 <sup>-3</sup> | 2.89 | k <sub>3</sub> 7.8×10 <sup>2</sup> | 2.89 | β <sub>3</sub> 3.5×10 <sup>10</sup> | 10.54 |                                                                          |                                                                         |
| k' <sub>1</sub> 7.4×10 <sup>-2</sup>  | 2.13 | k <sub>4</sub> 1.4×10 <sup>2</sup> | 2.13 | β <sub>4</sub> 4.7×10 <sup>12</sup> | 12.67 |                                                                          |                                                                         |

2、三元络合物的平衡常数：三元络合物的形成反应比二元络合物更为复杂，如果用M表示金属离子，A和B表示两种不同的配位体，它可以有以下四种反应类型（为方便，反应式中各离子的电荷被省略）：

（一）形成反应：

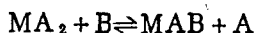


$$\text{其形成常数或稳定常数为 } \beta_{MAB}^M = \frac{[MAB]}{[M][A][B]} \dots\dots\dots ⑧$$



$$\beta_{MA_aB_b}^M = \frac{[MA_aB_b]}{[M][A]^a[B]^b} \dots\dots\dots ⑧'$$

（二）取代反应：



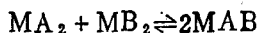
$$\text{取代常数 } K_{MAB}^{MA_2} = \frac{[MAB][A]}{[MA_2][B]} \dots\dots\dots ⑦$$

（三）加合反应：

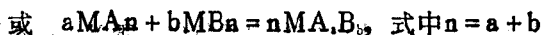


$$\text{加合常数 } K_{MAB}^{MA} = \frac{[MAB]}{[MA][B]} \dots\dots\dots ⑥$$

（四）重配反应：



$$\text{重配常数 } K_r = \frac{[MAB]^2}{[MA_2][MB_2]} \dots\dots\dots ⑨$$



$$\text{则 } K_r = \frac{[MA_nB_n]^n}{[MA_n]^a[MB_n]^b} \dots\dots\dots ⑨'$$

重配常数也有用 $X$ ， $K_M$ 或 $K_d$ 来表示的。

以上各常数的右上角，表示中心离子参与反应的类型，右下角表示形成络合物的类型。

在三元络合物中，常用于衡量络合物的稳定性的有两个常数。

一个是反应⑨（或⑨'）所表示的重配常数 $K_r$ ，它可以根据式⑨写成：

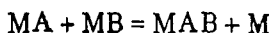
$$K_r = \frac{[MAB]^2}{[MA_2][MB_2]} = \frac{(\beta_{MAB}^M)^2}{\beta_{MA_2}^M \beta_{MB_2}^M} \dots\dots\dots ⑩$$

$$\text{或 } \log K_r = 2 \log \beta_{MAB}^M - (\log \beta_{MA_2}^M + \log \beta_{MB_2}^M) \dots\dots\dots ⑪$$

这里  $\beta_{MA}^M$  和  $\beta_{MB}^M$  为相应的二元络合物的积累稳定常数。可查表得到，形成常数  $\beta_{MAB}^M$ ，一般用实验方法直接测得。

由⑩及⑪式看出，当配位体 A 和 B 是相容的，即能同时与金属离子生成三元络合物，所得重配常数大于 1，或  $\lg Kr$  为正值时，则形成三元络合物的稳定常数比相应的二元络合物平均稳定常数大，这时三元络合物稳定性比二元的高，当两种二元络合物混合后，溶液中就容易生成三元络合物；若  $Kr < 1$  或  $\lg Kr$  为负值，形成三元络合物就比较难。 $kr$  或  $\log kr$  值越大，形成三元络合物的趋势也越大，三元络合物也越稳定。例如，在  $0.5M HClO_4$  溶液中， $FeF(SCN)^+$  络合物的  $\lg Kr = -0.15$ ；在  $1.2M N_2ClO_4$  介质中， $FeCl(SCN)^+$  络合物的  $\lg Kr = 0.37$ ，说明前者难于在溶液中存在，后者可以在溶液中生成。又如  $Cu^{2+}$  与 2,2'-联吡啶 (biPy) 及邻苯二酚 (OL) 形成的三元络合物  $Cu(biPy)OL$  的  $\lg Kr = 6.15$ ；若用乙二胺(en)代替 2,2'-联吡啶，生成的  $Cu(en)OL$  三元络合物的  $\lg Kr = 2.65$ ，其稳定性就比前者小很多。

另一个是用常数差  $\Delta \log K$  来表示二元络合物 MA 和 MB 生成三元络合物 MAB 的趋势，即相当反应为：



$$\text{则 } K\Delta = \frac{[MAB][M]}{[MA][MB]} = \frac{\beta_{MAB}^M}{\beta_{MA}^M \beta_{MB}^M} \dots\dots\dots (12)$$

$$\text{或 } \log k\Delta = \Delta \log k = \log k \beta_{MAB}^M - (\log k \beta_{MA}^M + \log k \beta_{MB}^M) \dots\dots\dots (13)$$

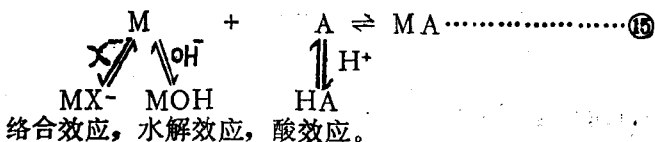
若二元络合物为  $MA_b$  和  $MB_b$ ，生成三元络合物  $MA_bB_b$ ，

$$\text{则 } \Delta \log k = \log \beta_{MA_bB_b}^M - (\log \beta_{MA_b}^M + \log \beta_{MB_b}^M) \dots\dots\dots (14)$$

因为常常  $\log \beta_{MA}^M + \log \beta_{MB}^M > \log \beta_{MAB}^M$ ，故  $\Delta \log$  容易出现负值，所以，用  $\Delta \log k$  来判断三元络合物的稳定性时，其值越正，三元络合物越稳定。例如， $Cu(biPy)OL$  的  $\Delta \log k = 0.43$ ； $Cu(en)OL$  的  $\Delta \log k = -0.76$ ； $Cu(en)C_2O_4$  的  $\Delta \log k = -1.1$ ，因此，上述三种三元络合物的稳定性是依次减小的。一些三元络合物的  $\log kr$  及  $\Delta \log k$  值，列于附表 3，可进行参阅。

### § 2—3、影响三元络合物稳定性的内在因素：

在二元络合物的形成反应中，一般对影响它的形成及其稳定性的外界因素都有较详细的讨论。若用 M 表示金属离子，A 表示络合剂阴离子（一般络合剂常为有机弱酸 HA），其络合反应为：



在反应⑩中，金属离子M直接与络合剂阴离子A起反应，而不是与络合剂分子HA起反应，因此，络合剂的阴离子浓度 $[A^-]$ ，才是反应的有效浓度。

当溶液中的酸度增大时，由于 $[H^+]$ 的增大，A与 $H^+$ 结合成HA，使络合剂阴离子的有效浓度 $[A^-]$ 减小，降低络合物MA的稳定性，这就是络合剂的酸效应；如果酸度降低，虽然有利于络合剂有效浓度的提高，但溶液中 $[OH^-]$ 相对提高，又会使金属离子M发生水解，生成MOH，产生金属离子的水解效应；同样，若溶液中存在其它络合剂X，也可能与M生成MX二元络合物，减少M直接与A的络合作用，产生金属离子的络合效应。当然，对于那些容易水解的高价金属离子（例如 $Nb^{5+}$ ， $Ta^{5+}$ ， $Ti^{4+}$ ， $Zr^{4+}$ ， $Hf^{4+}$ 等等），它们需要一定的辅助络合剂来防止其水解，以便与络合剂进行反应，并不算在产生金属离子的络合反应，降低络合反应之列。但一般这已是属于形成三元络合物的范围了。

以上三种效应，给主反应⑩带来三个副反应，均使主反应的反应物浓度降低，使反应（15）的平衡向左移动，不利于络合物MA的形成。因此，要求在进行上述络合反应时，溶液的酸度要控制适当，以利于⑩式的顺利进行。如何选择络合反应的合适酸度，在一般的络合滴定中都会讨论〔10，12〕，不再叙述。

此外，为使反应⑩更加完全，加入的络合剂HA的量适当过量，使平衡向右移动；有时为了加快反应速度，需要提高溶液的温度；如果温度提高会使络合物分解，则只能在常温下，加长反应时间来使反应达到平衡等等。

以上这些，如溶液的酸度、温度、反应时间，反应物浓度及介质的性质与浓度等，都是给我们所需要的络合反应，创造一个合适的外界环境，使络合物的形成更加完全，形成的络合物更加稳定。这些条件，在一般显色反应，溶剂萃取，络合掩蔽等过程中，都是需要加以控制的。

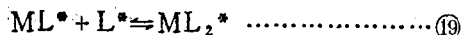
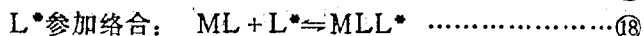
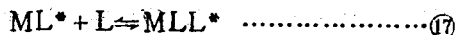
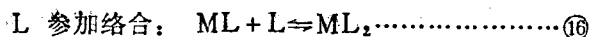
上述影响络合物的形成及其稳定性的外界因素，对三元络合物同样也是适用的。关于影响络合物稳定性的内因，一般教科书中已有讨论〔10〕。不过，三元络合物的形成和它的稳定性，有它自己的一些内在因素。还必须单独进行讨论。在第一章里，我们讨论了三元络合物的形成条件，当然对三元络合物的稳定性，这些条件也是密切有关的。这里仅就影响三元络合物稳定性的一些内在因素讨论如下：

1、统计因素：当溶液中同时存在两种配位体，它们都对一种金属离子有相同的络合能力，从统计学的几率分布来看，形成三元络合物的几率比形成二元络合物的几率高。即偶然分配表明倾向于三元络合物的形成。

例如，溶液中存在的甘氨酸（ $H_2NCH_2COOH$ ）和含有 $C^{13}$ 同位素的甘氨酸两种配位体，分别用L及L\*表示。这两种配位体的性质是彼此相同的，当它们与金属离子M（表示 $Cu^{2+}$ ， $Ni^{2+}$ ， $Co^{2+}$ 等）络合时，应该有相等的几率，如果形成1:1络合物时，应该是形成ML与ML\*的机会相等。我们设想，L及L\*再进一步与ML及ML\*络合时，则有：

〔12〕 武汉大学分析化学教研室编，化学分析（上）

人民教育出版社，398（1976）



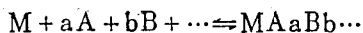
在以上4个反应中,  $MLL^*$ 三元络合物出现两次(即反应⑰, ⑱), 而  $ML_2$  及  $ML_2^*$  分别只出现一次(各为反应⑰或⑱), 即在溶液达到络合平衡时的浓度:  $ML_2 : MLL^* : ML_2^* = 1:2:1$  三元络合物的平衡浓度为二元络合物的2倍; 同理, 如果形成  $ML_3$ ,  $ML_2L^*$ ,  $MLL^*_2$  和  $ML^*_3$  类型的络合物时, 它们之间在平衡时的浓度为  $1:3:3:1$ , 说明三元络合物的平衡浓度为二元络合物的3倍; 若形成的络合物为  $MA_aB_b \dots X_x$  类型, 它们的平衡浓度, 为相应的二元络合物  $MA_N$  及  $MB_N \dots MX_N$  的倍数是:

$$S = \frac{N!}{a! b! \dots x!} \dots\dots\dots (20)$$

这里  $N = a + b + \dots + x$ .

⑳式中的  $S$ , 称统计因素, 它表示体系中三元或多元络合物比相应的二元络合物多出现的几率。所以, 从统计因素考虑, 如果在  $M-A-B$  体系中, 形成三元络合物的机会大于二元络合物形成的机会, 或者说形成三元络合物的稳定性比二元络合物高, 在 § 2-1 节中已有实例说明。

根据统计学的原理, 若把组份金属和配位体都看成中性粒子, 则可以从二元络合物的稳定常数计算纯统计的多元络合物的稳定常数:



$$\text{统计稳定常数 } \log \beta_{MA_aB_b \dots}^M(S) = \frac{a}{N} \log \beta_{MA}^M + \frac{b}{N} \log \beta_{MB}^M \\ \dots + \log S \dots\dots\dots (21)$$

对  $M-A-B$  体系, 形成  $MA \cdot B$  型三元络合物时, 统计稳定常数为

$$\log \beta_{MA \cdot B}^M(S) = \frac{1}{2} \log \beta_{MA_2}^M + \frac{1}{2} \log \beta_{MB_2}^M + \log 2 \\ = 0.5(\log \beta_{MA_2}^M + \log \beta_{MB_2}^M) + 9.3 \dots\dots\dots (22)$$

可见对  $MA \cdot B$  型三元络合物的统计稳定常数比二元络合物的大0.3。但实际测得的稳定常数比统计值高, 如表8所列  $Cu^{2+}$  的一些三元络合物的稳定常数和统计稳定常数就可以看到这一点。这说明还有下面将要讨论的其它一些因素在起作用。

表 8

| 配位体 A    | $\log \beta_{MA2}^M$ | 配位体 B             | $\log \beta_{M2B}^M$ | $\log \beta_{MAB}^M$ | $\log \beta_{MAL}^M (S)$ |
|----------|----------------------|-------------------|----------------------|----------------------|--------------------------|
| 2,2'-联吡啶 | 13.60                | 邻苯二酚              | 25.03                | 22.39                | 19.62                    |
|          |                      | 钛铁试剂              | 25.42                | 22.39                | 19.81                    |
|          |                      | 邻苯三酚<br>—1—甲醚     | 23.06                | 21.39                | 18.63                    |
|          |                      | 6,7-二羟<br>基萘-2-磺酸 | 24.84                | 22.52                | 19.52                    |
|          |                      |                   |                      |                      |                          |
| 1,10-菲绕啉 | 16.00                | 邻苯二酚              | 25.03                | 23.56                | 20.82                    |
|          |                      | 钛铁试剂              | 25.42                | 23.44                | 21.01                    |
|          |                      | 邻苯三酚<br>—1—甲醚     | 23.06                | 22.56                | 19.83                    |
|          |                      | 6,7-二羟<br>基萘-2-磺酸 | 24.84                | 23.90                | 20.72                    |
|          |                      |                   |                      |                      |                          |
| 乙二胺      | 19.60                | 草酸                | 8.44                 | 14.49                | 14.32                    |
|          |                      | 甘氨酸               | 15.19                | 17.91                | 17.77                    |
|          |                      | 丙二酸               | 7.65                 | 14.78                | 13.98                    |
|          |                      | $\beta$ -氨基丙酸     | 12.68                | 16.58                | 16.44                    |

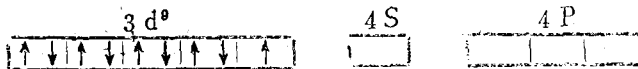
2、静电效应：静电效应是把金属离子和配位体看作点电荷，它们之间形成纯粹的离子键，因此可以用计算离子晶格能的方法来计算MAaBb三元络合物对二元络合物MA<sub>N</sub>和MB<sub>N</sub>的相对稳定化能ΔE，其表达式为：

$$\Delta E = \frac{K}{r} (Z_A - Z_B)^2 \dots\dots\dots (23)$$

式中 $r$ 为金属与配位体之间的距离,  $Z_A$ 及 $Z_B$ 为配位体A和B的电荷,  $K$ 是与三元络合物的立体结构有关的常数( $K>0$ )。由(23)式说明, 除 $Z_A=Z_B$ 外,  $\Delta E$ 都大于零, 说明三元络合物的生成能, 大于两原始二元络合物的平均生成能。所以有利于三元络合物的形成。

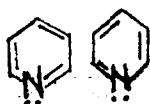
3、电荷的离域作用, (Chargedelocalisation) 及反馈  $\pi$  键的影响: 价键理论认为: 配位体与中心离子形成络合物时, 配位体中的给予体原子的未共用电子对, 进入到中心离子外层电子的空轨道上去形成配价键, 使配位体与中心离子结合生成络合物, 例如, 中心金属离子  $\text{Cu}^{2+}$  与配位体 2, 2'-联吡啶形成络合物时, 由于  $\text{Cu}^{2+}$  外层电子轨道留有空的电子轨道:  $4s$ ,  $4p$ 。其结构是:

Cu原子的外层电子结构为:  $3d^{10}, 4s^1$ , 失去2个电子, 形成  $Cu^{2+}$  后, 结构为  $3d^9$ .





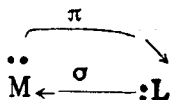
当 2,2'—联吡啶 (bipy) 向  $\text{Cu}^{2+}$  接近时, 它的氮原子上的未共用电子对



就进入  $\text{Cu}^{2+}$  的 4S 和 4P 空轨道, 形成具有两个配价键的  $[\text{Cu}(\text{bipy})]^{2+}$  络

合物。如果一个含氧作为给予体原子的配位体, 与  $[\text{Cu}(\text{bipy})]^{2+}$  络合, 形成三元络合物时, 会发现它的稳定性比预料的高得多。这个事实, 可以从表 8 中看到。当邻苯二酚、钛铁试剂等等含氧给予体的配位体与 2,2'—联吡啶及  $\text{Cu}^{2+}$  生成三元络合物时, 它们的稳定常数  $\text{Lag}\beta_{\text{MAB}}^{\text{M}}$  值, 就比统计稳定常数  $\text{log}\beta_{\text{MAB}}^{\text{M}}(\text{S})$  高很多; 同样含氮的脂肪胺, 如像乙二胺与含氧作给予体的配位体如草酸、丙二酸等等生成的三元络合物的稳定常数却比较接近于统计值。有人认为芳香胺与含氧给予体的配位体同金属离子  $\text{Cu}^{2+}$  所组成的三元络合物, 其配位体之间存在协同效应 (Cooperative, effect), 因而稳定性很高。

为什么协同效应会提高络合物的稳定性? 它又是怎样产生的呢? 这必须用配位场理论来解释。2, 2'—联吡啶或 1,10—菲绕林是具有共轭  $\pi$  轨道的  $\pi$  配位体, 在它的  $\pi$  轨道中, 除了成键轨道上有电子外, 在反键  $\pi$  轨道上存在没有电子的空轨道, 这个空轨道, 可以接受中心金属离子  $\text{Cu}^{2+}$  的 d 电子而形成反馈  $\pi$  键。这时配位体是电子接受体, 叫  $\pi$  接受体。中心离子  $\text{Cu}^{2+}$  成为电子给予体。因此,  $\text{Cu}^{2+}$  与 2, 2'—联吡啶形成的络合物, 根据配位场理论, 它应该有两种键, 一种是  $\pi$  配位体把自己的未共用的电子对配位到金属离子的空轨道上形成  $\sigma$  键, 另一种就是金属离子的 d 电子又送入配位体的空轨道形成反馈  $\pi$  键。中心离子与配位体之间的  $\sigma$  键与反馈  $\pi$  键是同时形成的, 当配位体通过  $\sigma$  键使电子进入中心金属离子时, 中心离子的电子密度就会增加, 但中心离子却可通过反馈  $\pi$  键取走聚集起来的过剩负电荷, 使更多的电子云能够进入金属离子, 加强  $\sigma$  键。反之, 由于金属离子的电子密度上升, 它又可给予  $\pi$  配位体更多的电荷, 使反馈  $\pi$  键加强, 这两种键同时发生, 互相配合, 就引起了协同效应, 使络合物的稳定性得到提高。这两种键合称  $\sigma-\pi$  配键。可表示为:



这里 M 表示中心金属离子, L 表示配位体。

三元络合物中配位体之间的协同效应, 就是通过  $\sigma-\pi$  配键来实现的。

当含有给电子基  $-\ddot{\text{O}}\text{H}$  的配位体, 如邻苯二酚、钛铁试剂等 (用 OL 表示这些配位体), 把电子送给  $\text{Cu}^{2+}-\text{bipy}$  络合物中的金属离子, 去形成  $\sigma$  键, 从而生成  $\text{bipy}-\text{Cu}^{2+}-\text{OL}$  三元络合物。由于  $\text{bipy}-\text{Cu}^{2+}$  之间的反馈  $\pi$  键的存在, 它会将送来的负电荷移向配位体 2, 2'—联吡啶来减轻中心离子的电子云密度, 使反馈  $\pi$  键加强。中心离子电子云密度减小, 又有利于含氧配位体 (给电子基) 的电子继续向中心离子移动, 使  $\text{Cu}^{2+}-\text{OL}$  之间的  $\sigma$  键加强。因此, bipy 与 OL 共同与  $\text{Cu}^{2+}$  生成的三元络合物