

异配与异金属络合物及其在 分析化学中的应用

A.T.比利宾科, M.M.塔拿奈科

白光弼 译

陕西师范大学出版社

译 序

近十余年来我和研究室的同事们从事铜系元素三元络合物及其在分析化学中的应用研究，为了熟悉这方面国内外已完成的工作，翻阅了大量资料，前后曾写了“混合金属络合物的分析化学”（1977年）、“分析化学中的共萃与抑萃现象”（1978年）以及“铜系元素三元络合物的分析化学”（1979年）等综述性著述。三年前在中国科学院兰州分院的图书馆中看到苏联《化学》出版社于1983年出版的A.T.比利宾科等的“异配与异金属络合物及其在分析化学中的应用”一书，借回后边看边译，未及三月就草译完毕，感到该书写得简明扼要，值得向国内的读者介绍。唯该书中对我国学者在此领域内的研究均未涉及，实为遗憾。自从70年代末以来，我国学者在三元络合物化学及其分析应用方面的论文可真有些汗牛充栋。因之欲以该书为基础，补充国内材料，以使此书内容更为充实些。但因联系几家出版社均婉言谢绝，不予印行，遂将原稿束之高阁。同时也因行政事务纷扰，更无暇顾及了。去年夏，在南京参加25届国际配位化学学术会议时，陕西师大任教的学生钱博副教授得知此事后深表惋惜，并主动与该校出版社联系，同意将此书出版。现已签订合同，争取近期内印行，供国内同道们评阅。因出版期限很紧，行政工

AA28/07

作仍未卸除，原来改写的打算也无法实现深以为憾。此外，按照苏联文献中流行的用语，“络合物”与“配合物”一词未作严格的区分。为了保持与原著一致，翻译时未作改动，凡此敬希读者原宥。原著中明显的错误在翻译时作了修改，但未加注明。在该书整理出版过程中曾得到我室高锦章教授，康敬万副教授，王希文高级工程师以及其余青年同志们不同方式的帮助；陈广德，袁莉二工程师清抄原稿，描绘插图使本书能与读者较快地见面，在此一并致以衷心的感谢。翻译中的错误，请读者不吝指出，则是十分感谢的。

白光弼

1988.5. 于兰州

目 录

序言.....	(1)
第一章 具有混合配位层的异配络合物.....	(6)
§ 1 在具有混合配位层的络合物溶液中的平衡	(6)
§ 2 研究与检出的方法	(9)
§ 3 测定组成的方法	(12)
等摩尔系列法	(14)
平衡移动法	(19)
§ 4 摩尔吸光系数的测定法	(23)
§ 5 测定稳定性的方法	(24)
Newman 和 Hume 法.....	(26)
Spiro 与Hume 法.....	(34)
§ 6 决定稳定性的因素	(35)
统计因素	(37)
空间因素	(40)
形成 π - 键	(43)
§ 7 加合物	(49)
§ 8 当与两个电负性配位体形成络合物时 的协同现象.....	(61)
§ 9 在金属-有机碱-显色剂系统中的异配 络合物.....	(66)
§ 10 具有混合配位层的络合物.....	(68)
第二章 离子缔合物类型的异配络合物.....	(110)
§ 11 一般的特征.....	(110)

§ 12	研究方法	(116)
§ 13	萃取常数计算举例	(125)
	铁(Ⅱ), 铜(Ⅱ)与锌的硫氰络 物与盐酸二苯胍的化合物的萃取常数的 计算	(125)
	铅的二氮杂菲盐与孟加拉玫瑰红B的化 合物的萃取常数的计算	(129)
§ 14	类型 $[MR_n](AH)_m$ 的络合物	(131)
§ 15	与生色试剂的类型 $[MR_n](AH)_m$ 的络 合物	(135)
§ 16	金属与生色试剂和季铵盐的化合物	(159)
§ 17	与阳离子 ΠAB 的化合物	(178)
§ 18	金属络合阳离子与阴离子试剂的化 合物	(179)
§ 19	类型 $[MR'_n]R_m$ 的络合物	(221)
§ 20	呈色金属络合物与碱性染料的化合物	(223)
第三章	碱性染料参与其组成的离子缔合物	(226)
第四章	异金属络合物	(285)
第五章	四元与更复杂的化合物	(306)
	络合阳离子与酸络合阴离子的结合 $[MA_x]^+ -$ $[M'R_y]^-$	(306)
	有机阳离子与异配金属络合阴离子的结合	(307)
结束语	应用异配与异金属络合物的分析化学 方法发展的前景	(321)
	参考文献	(326)

序 言

分析化学的发展是与工业、医药、农业以及国民经济的其它领域的发展互相关联。科学技术进步的加速使分析化学面临更为复杂的任务。即必须拟订高灵敏的（具有低的检出限量）、特效的和准确的测定天然与工业物料中小量与大量不同组份的方法，这些物料既包括特纯的，也包括新技术的材料和其它材料。

近20年来，特征的是异配与异金属络合物的形成反应成为许多灵敏的与选择性的分析方法的基础。当形成异配络合物时元素的特性会更鲜明的呈现之，这会显示组份的分离和富集反应的选择性与灵敏度升高的前景。形成异配络合物的过程是与近代分析化学的重要课题之一——萃取紧密相关。

让我们简要地讨论一下在络合物化学的领域内所采用的术语。

由中心离子与两个或更多数目的不同配位体形成的络合物可称之为三元、混合、混配或异配络合物。但是《三元》的名称并不是普遍的，因为在此类络合物的组成中往往不只进入两个、三个，甚至更多的不同配位体。《混合的与混配的络合物》的称谓也不大适宜，因为此类化合物的特性并不是相应的单一配位体（单配）络合物的混合物特性的加合。

因此，很明显，此类络合物应确切地称之为异配的。

由两种或较多的不同金属与一个配位体或某些不同的配位体形成的络合物称之为异金属和异金属—异配络合物。

与异配和异金属络合物不同，由中心离子与同种配位体形成的络合物则可称之为单配络合物。

在本书中我们正依照络合物的此种术语。对于个别络合物的称谓曾应用了苏联化学家全国委员会和 ИЮПАК 所建议的一般采用的名称录。

由于荷电的络合质点与相反离子结合而形成的化合物在很大程度上可作为外配位层络合物被研究之，这可证明将其与异配的内配位层络合物一起研究是正确的。

因此，术语异配络合物是包括在内配位层中含有两种或更多的不同配位体的化合物，以及那些可作为外配位层的络合物，即在其中中心离子是内层络合物，围绕它的外层配位体是通过静电吸引以及特殊的相互作用以配位之^[1, C. 233-240; 2]。

在本书中简要地研究了金属的酸络合物与碱性染料的化合物，因为就化学分析特性言，在很大程度上它们是接近于异配络合物，而它们在分析化学中的作用是难以评估之。用高分子胺萃取酸络合物的问题已有专著研究*，因之我们将其省略。

由中心离子和两个或较多数目的不同配位体形成的络合物是早就知道的。Л. А. Чугаев^[3] 光辉的研究在络合物化学

* В. С. Шмидт, Экстракция аминами. Атомиздат. М., 1970, 312с; И. А. Шевчук. Экстракция органическими основаниями, Киев Вища Школа, 1978, 170с.

及其在分析应用方面作出了很大的贡献。И.И.Черняев 在合成时对于与不同配位体的络合物形成机理的研究曾导致反位效应规律的揭示。为了应用于分析的目的在溶液中异配络合物的系统研究是被 А.К.Бабко 及其同事们^[4-11] 所最先进行的。目前异配与异金属络合物及其在分析中的应用的研究在世界的许多实验室中广泛的开展着。已经积累了大量的实验材料, 建议了测定不同物料中许多组份的灵敏与特效的方法。

异配络合物的分析应用主要是与应用胺—硫氰化物或胺—一卤化物的络合物于重量、滴定、比色和显微结晶测定金属相关联。在该络合物组中吡啶—硫氰根络合物已得到了广泛的应用。1927年 Spacu 与 Dick^[12] 建议了铜的吡啶—硫氰根的反应, 其后被广泛的应用于铜的定性与定量测定。Ю. Ю. Лурье 曾应用此反应以萃取—比色测定硫氰根离子^[13]。应用有机阴离子配位体的此组反应在不同物料的分析中得到了普遍的流行。

在解决最优化应用异配络合物的任务中, 其稳定性、相互作用机理、配位体相容性条件等问题是起重要的作用, 亦即是必须知道其化学分析特性: 组成、稳定性、在水中与其它溶剂中的溶解度、光谱特征等等。为了阐明这些特性必须研究异配络合物的形成条件。当形成异配络合物时溶液中平衡的系统研究是在50年代才开始, 当时曾得到了许多定量的特征。研究方法的拟定具有重要的作用。譬如, S. Frona-lus^[14, 15, c. 112-128] 拟定了研究混合络合物的电位法, J. Wat-ers^[16, 17] 为此目的曾应用了分光光度数据, 具有不同配位体的络合物溶液中平衡的系统研究曾被 Я. Д. Фридман 及

其同事们^[18]完成了。

计算稳定常数的最一般的方法之一是被 L. Newman 和 D. N. Hume^[19] 所拟定。J. Marcus^[1,20] 对于具有配位数为4的系统拟定了测定所有平衡常数的萃取法。

混配络合物形成作用的原理在 S. Kida^[21], S. Koch 与 G. Ackerman^[22], H. Sigel^[23], К. Б. Яцимирский^[24], И. П. Алимари и В. И. Шленская^[25] 的论文中被发展了。对于异配和异金属络合物的原理和分析应用的发展方面 R. Belcher, А. И. Бусев, T. S. West, И. М. Гибало, В. П. Живописцев, Ю. А. Золотов, Л. И. Кононенко, В. М. Пешкова, И. С. Полуэкто, R. Pribil, И. В. пятницкий, С. Б. Саввин, L. Sommel, В. М. Тараян, J. Schwarzenbach, И. А. Шевчук, Д. П. Шербов 以及许多其它的苏联和世界各地的学者们均具有很大的作用。

分析方面应用异配络合物领域发展过程中, 萃取与萃取一比色法曾得到了举足轻重的作用^[10-11,25]。在高价金属与生色酸性试剂的反应中此类络合物形成的前景已被示明了, 应用疏水阳离子作为相反离子会相当大的扩展应用萃取一比色法的领域。

当往此类体系中加入季铵盐以与金属铬试剂络合物的形式比色测定金属的方法曾得到大的发展, 这会相当大地提高反应的对比性^[26,27]。转变为四组份以及更复杂的络合物已揭示了提高分析反应选择性和灵敏度的新的可能性。可萃取的混合杂多酸^[9] 和异金属络合物^[4,5,8,25] 实际上是分析化学中一个特别重要的领域。

对于分析化学来说异配络合物的作用是由其多样性所制约，因为混配络合物——是在溶液中离子存在的最为可能的形式^[29, 25]。这些络合物的研究可供得到有关中间与终结络合物形式的情报，因之会更充分的揭示分析反应的机理与动力学^[1, 23]。

为数众多的实验材料示明在发光分析法^[29, 30]，电化学反应^[31]，色谱^[32]，均相催化反应^[23]，生物化学过程^[1, 33, 34, 35, 115-118, 344]以及其它领域中^[36-37]异配络合物均有十分重要的意义。

第一章 具有混合配位层的 异配络合物

倘若在溶液中含有金属离子，并且至少有两种不同的配位体时，异配络合物形成的可能性会永远存在。配位体并不一定彼此竞争，其中之一可以从配位层中取代水分子。倘若注意到相反离子和溶剂分子潜在的给予体可能性时，则对形成异配络合物体系的考虑是不能忽视。在有关平衡体系的简单概念的范畴内异配络合物的形成与其视之为例外，勿宁认为是规律^(1), 4-6, 8-10)。

对于具有离子键的络合物来说，其中围绕中心离子的配位位置是等值的，新的配位体进入内层会与水分子的取代相关联。对于具有共价键的络合物来说，很明显中心原子键的方向性以及配位体的大小和其键的方向性将是有意義的。当形成螯合物时共价因素会进一步增大。在具有相当大的共价性部分的络合物中，配位位置的空间与动力学的非等价性既可导致具有混合配位层的异配络合物容易形成，也可使之困难化^(8, 9)。

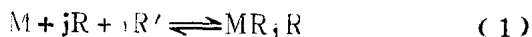
§ 1. 在具有混合配位层的络合物溶液中的平衡

在含有中心离子和两种不同配位体的溶液中，在什么场

合下会形成异配络合物的问题是研究此类体系中络合物形成平衡的最重要问题之一。配位层中配位体的相容性在文献中不止一次地已被研究了^[18, 20, 24]。

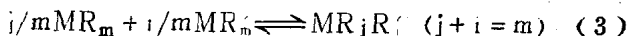
为了估价实验数据，络合物的稳定性的定量特征化是必要的。可以定量的描述只含有两个不同配位体的混配络合物的形成。特别有趣的是异配络合物的稳定性可与该中心离子的单配络合物的稳定性相比较。

在溶液中异配络合物的组成可根据两个热力学常数被特征化。其中之一是称之为形成或稳定常数（也曾应用其倒数——不稳定常数）。它是金属的溶剂化离子与配位体反应的平衡常数，并且按照络合物分裂为简单的组份而特征化之*



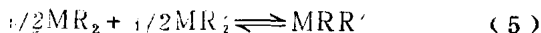
$$B_{ji} = \frac{[MR_jR'_i]}{[M][R]^j[R']^i} \quad (2)$$

其它的常数描述异配络合物对于单配的（具有相同配位体的化合物）相对稳定性，这是作为从两个单配体络合物中形成异配络合物的反应的平衡常数而被测定之。



$$K_a = [MR_jR'_i] / [MR_m]^j [MR'_m]^i \quad (4)$$

倘若 $m=2$ 时



$$K_a = [MRR'_i] / [MR_2]^j [MR'_2]^i \quad (6)$$

此类常数称之为共比例常数（Константа Сопрорпорционирования）。形成常数与共比例常数间的关联可用下式表示之：

* 为了简化省略了离子电荷

$$\beta_{ji} = K_a \beta_{0m}^{j-m} \beta_{10}^{i-m} \quad (7)$$

式中 β_{m0} , β_{0m} 表示单配体络合物的形成常数。当
倘若 $m = 2$ 时

$$\beta_{11} = K_a \beta_{10}^2 \beta_{01}^2 \quad (8)$$

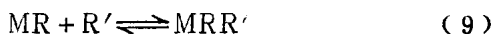
或是

$$2\lg K_a = 2\lg \beta_{11} - \lg \beta_{02} - \lg \beta_{20}$$

根据方程 (7、8)，异配络合物的形成常数正比于单配体络合物的形成常数的几何平均值。当此时比例系数为共比例常数，借助于它与相同配位体的化合物不同的异配络合物的特性会被注意到。

共比例常数可以作为在同一配位层中不同种类配位体相容性的量度。倘若配位体 R 与 R' 不相容时，则异配络合物较之单配体的络合物更不稳定。在此场合下共比例常数是小于一单位，而异配络合物的形成常数小于单配体化合物的形成常数的平均几何值。在配位体相容情况下，共比例常数是大于单位值的 [4, 13, 24]。

作为配位体 R' 与配位体 R 的相容性的量度可以选择反应的平衡常数

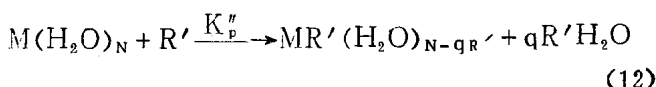
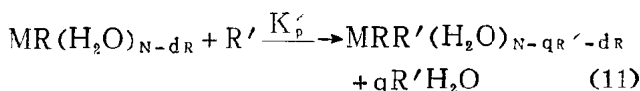


$$K_a = \frac{[MRR']}{[MR][R']}$$

$$\lg K_a = \lg \beta_{11} - \lg K_{MR} \quad (10)$$

研究者并不永远获得有关计算共比例常数的数据，尤其是当形成异配螯合物时，在其中多作用基的配位体（例如乙二胺四乙酸盐）与单作用基的或是二作用基的试剂相结合。在此类体系中两种反应一般可比较之（为了简化省略了电

荷)：



式中 dR 与 qR 是配位体的作用功能。

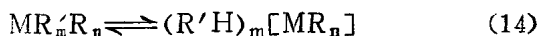
平衡常数的比例 $K_s = K'_p/K''_p$ 是特征化异配络合物的稳定性的无因次的参数。

$$K_s = \frac{K'_p}{K''_p}; \lg K_s = \lg K_{MR'}^R - \lg K_M^{R'} \quad (13)$$

常数 K_s 的计算在用以比较配位体 R' 结合至游离金属离子(水合的)或是结合至部分络合的金属离子的方面是有意义的^[23, 24]。下面将列举出根据所得的常数 K_s 值以供作为比较异配络合物的特性的数据。

§ 2. 研究与检出的方法

在早期的异配络合物的研究阶段中曾应用了制剂法。用这些方法曾确定了许多金属的吡啶—卤化物的络合物以及与喹啉、吡啶、联吡啶、二氮杂菲和其它氨的类似络合物的组成。曾示出了下述类型络合物的相互转换。



对于与吡啶酮衍生物的化合物来说是与浓度条件有关^[38, 39]。此种类型的反应是拟定分离金属及重量和萃取—比色测定法的基础^[40, 41]。相应于异配络合物的制剂法的局限类

似于研究络合物时此方法的一般局限性，并且取决于该方法不会给出更为重要的络合物特征（稳定性，溶液中的化学特性）的可能性，以及实际应用的条件。

现有许多证明溶液中异配络合物的物理—化学法。流行最广泛的是光谱学方法：分光光度法^[1, 4-6, 8, 9, 18, 20, 23, 24]、ИК光谱法^[37, 42]、荧光法^[30]、ЭПР法^[25, 43]、ЯМР法^[44, 46, С. 146-151]、穆斯堡尔谱法^[46]。电化学法—极谱、电位、电导、电泳^[15, 47, 48]等也具有重要意义，还可应用分配法^[15, 47, 49]和光学二向色性法^[50]。最为通用的方法是分光光度法、电位法和 ЭПР 法。这些方法不只可用以检出异配络合物，而且可用以研究其形成、结构和稳定性。

在计算具有两个不同配位体的络合物的形成常数时最先曾应用了电位测量法^[15]。1950年 S. Fronaŭs 应用醋酸盐作为辅助配位体以配位体取代法研究了在 $\text{Cu}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}$ 系统中的络合物形成作用。铜(II)的醋酸根络合物是比硫酸根的络合物要稳定得多。所以醋酸根离子的平衡浓度是应用醌氢醌电极以电位测量法通过测定氢离子浓度而测量之。曾确定了络合物 $\text{CuSO}_4(\text{K}_1=9)$ 、 $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2^{2-}(\text{K}_2=80)$ 和异配络合物 $\text{CuSO}_4\text{Ac}^-(\text{K}_{11}=190)$ 的形成。

在化学分析的实践中往往采用鉴定异配络合物的分光光度法，对此方法我们将详细地讨论之。

在溶液中形成异配络合物的证据是新的电子系统定性的呈现。在大多数场合下这会导致电子光谱相当大的改变——即产生在单配体的络合物形式的最大间隔布的新的吸收带^[51, 52]。根据其它的配位体取代一种配位体的反应或是结合的反应逐渐形成新的络合物质点，在异配质点的吸收光谱中

较之单配体中会伴随向红(或向紫)的移动以及多色的 (Гипсохромный) [或低色的 (Гипохромный)] 效应。铋的氯-溴化物络合物^[15]、铜的喹啉-水杨酸盐^[16] 可作为例证 (图 1)。

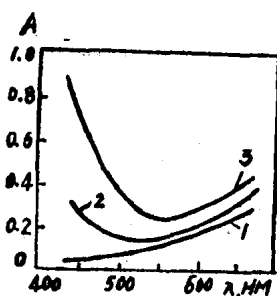


图 1 在 50% 的水-乙醇溶液中
喹啉铜 (1)、水杨酸铜
(2) 和铜的喹啉-水杨酸络合物
(3) 的吸收光谱

$C_{Cu(NO_3)_2} = 10^{-2} M$;
 $C_{NaSAI} = 0.1 M$;
 $C_{CH_3OH} = 0.1 M$

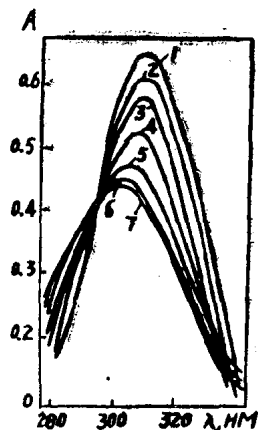


图 2 在 $[Pd^{2+}] = 2.86 \times 10^{-3} M$, $C_{SCN^-} = 4.14 \times 10^{-3} M$, $C_{Br^-} = 0$ (1);
0.08 (2); 0.16 (3); 0.32
(4); 0.60 (5); 0.72 (6)
0.92 (7) M 时, 铋的溴-硫
氰酸根异配络合物的吸收
光谱^[15]

有时异配络合物的吸收的最大波长是与单配体络合物的波长的平均值是一致的。但是, 异配络合物的摩尔吸光系数是与原始络合物的摩尔吸光系数的平均值有所不同, 例如对于汞-氰化物-卤化物系统^[15]来说, 异配络合物的摩尔吸光系数是比单配体络合物的要小。

在许多场合下某些以异配络合物的形式或是单配体络合物与异配的平衡存在的特征是吸收光谱具有等吸光度点。这可供区分络合物形成作用的不同形式的存在区域。作为例子在图2中给出了钼的溴化物-硫氰根络合物的吸收光谱^[25]。

倘若异配络合物具有独特的在单配体络合物中不存在的吸收带时，此类系统特别适合于分光光度研究^[8, 9, 54]。电子光谱的分析也会足够令人信服的证明在所研究的系统中异配络合物的不存在。倘若不是这样时，则三组份系统的吸收带将是由单独的原始组份或是单配体的络合物的吸收带加合的重叠。

异配络合物可借助于萃取作用以检出之。譬如，铜与水杨酸和吡啶会形成易被萃取的络合物。与单配体络合物不同，它们不会被氯仿萃取^[54]。价态的稳定化适合于创造转变一种价态为另一种的条件，可作为形成异配络合物的标志。譬如，人所共知的是铜的碘化物和硫氰化物是不太稳定的，但在吡啶存在下会形成可被有机溶剂萃取的稳定的络合物 CuPy_2R_2 ^[54]。类似的是，在双丁二酮肟-硫氰根络合物中的钴对氧化作用是稳定的。

§ 3. 测定组成的方法

测定组成最流行的方法是分光光度法。其它的方法已在专门的文献中叙述了^[15, 18, 47, 52]。

通常在异配络合物分析的物理-化学方法之前应经过预先试验。分光光度法之前应进行吸收光谱特征的研究。

具有两个不同配位体的络合物可作为在 $\text{MR}-\text{R}'$ 或 MR'