

复杂多核配合物稳定常数的测定方法及其实验条件

A Simple Method for Determining Stability Constants of Complicated Poly-nuclear Complex

李可群

LI Ke-qun

(同济大学化学系, 上海 200092)

(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai, 200092, China)

摘要:为了简便计算复杂多核配合物稳定常数, 分别提出酸式多核配合物和碱式多核配合物稳定常数的简便测定方法, 并使用因素轮换法来获取复杂多核配合物分布系数取最大值时的实验条件. 以稀土金属离子 Y^{3+} 与甲基百里酚蓝生成的酸式配合物及稀土金属离子 La^{3+} 与 Tiron 生成的碱式配合物验证测定方法中的公式, 所得的计算结果与真值一致.

关键词:复杂多核配合物 稳定常数 测定 因素轮换法

中图分类号: O657.91 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2011)02-0148-03

Abstract: A simple method for determining stability constants of complicated poly-nuclear complex was presented and factor alternation method was used to obtain the experimental condition with maximum distribution coefficient of complicated poly-nuclear complex. The imaginary data of two complicated poly-nuclear complex systems of Y^{3+} and Metalphthalein, La^{3+} and Tiron were used for calculation. Their results agreed with pre-set values.

Key words: complicated poly-nuclear complex, stability constant, determination, factor alternation method

复杂多核配合物稳定常数测定时使用的数学方法一般比较复杂^[1~3]. 目前复杂多核配合物稳定常数测定多基于计算机曲线拟合法的方法^[4]. 该类方法一般使用非线性最优化方法, 计算较为复杂, 需使用商品软件或进行计算机编程, 同时它们对稳定常数的初值有较严格的要求. 本文将分别提出新的酸式多核配合物和碱式多核配合物稳定常数的测定方法. 本法计算简单, 无需编程而且得到的累积稳定常数对数值的初值比较接近真值, 只需迭代几次即可得到满意结果.

1 复杂酸式多核配合物稳定常数的测定

1.1 测定方法

若某时刻酸式多核配合物溶液中金属离子总浓度为

$$C_M = \sum_{i=0}^p \sum_{j=0}^q \sum_{k=0}^r i\beta_{M_i H_j L_k} [M]^i [H]^j [L]^k \quad (1)$$

收稿日期: 2011-01-17

作者简介: 李可群(1968-), 男, 硕士, 讲师, 主要从事配位化学研究.

式(1)中 $\beta_{M_i H_j L_k}$ 为酸式多核配离子 $M_i H_j L_k$ 的累积稳定常数. 将式(1)改写为

$$C_M = a\beta_{M_a H_b L_c} [M]^a [H]^b [L]^c$$

$$\frac{\sum_{i=0}^p \sum_{j=0}^q \sum_{k=0}^r i\beta_{M_i H_j L_k} [M]^i [H]^j [L]^k}{a\beta_{M_a H_b L_c} [M]^a [H]^b [L]^c} =$$

$$\frac{a\beta_{M_a H_b L_c} [M]^a [H]^b [L]^c}{\phi_{M_a H_b L_c}} \quad (2)$$

式(2)中 $\phi_{M_a H_b L_c}$ 为酸式多核配离子 $M_a H_b L_c$ 中金属离子 M 的量占溶液中金属离子总量的百分比或分布系数(简称分布系数, 下同). 将式(2)两边取对数有

$$\lg C_M = \lg \beta_{M_a H_b L_c} + \lg a - a pM - b pH - c pL - \lg \phi_{M_a H_b L_c} \quad (3)$$

式(3)中 pM 为溶液中自由金属离子浓度负对数, pH 为自由配体浓度负对数. 将 $\lg C_M$ 分别对 pM 、 pH 和 pL 求一阶偏微分, 即由式(3)有

$$r_M = \frac{\partial \lg C_M}{\partial pM} = -a - \frac{\partial \lg \phi_{M_a H_b L_c}}{\partial pM} \quad (4)$$

$$r_H = \frac{\partial \lg C_M}{\partial pH} = -b - \frac{\partial \lg \phi_{M_a H_b L_c}}{\partial pH} \quad (5)$$

$$r_L = \frac{\partial \lg C_M}{\partial pL} = -c - \frac{\partial \lg \phi_{M_a H_b L_c}}{\partial pL} \quad (6)$$

当

$$r_M = -a, r_H = -b, r_L = -c \quad (7)$$

时,有

$$\frac{\partial \lg \phi_{M_a H_b L_c}}{\partial pM} = 0 \quad (8)$$

$$\frac{\partial \lg \phi_{M_a H_b L_c}}{\partial pH} = 0 \quad (9)$$

$$\frac{\partial \lg \phi_{M_a H_b L_c}}{\partial pL} = 0 \quad (10)$$

由于 $\phi_{M_a H_b L_c}$ 、 $[M]$ 、 $[H]$ 和 $[L]$ 均不等于零,有

$$\frac{\partial \phi_{M_a H_b L_c}}{\partial [M]} = 0 \quad (11)$$

$$\frac{\partial \phi_{M_a H_b L_c}}{\partial [H]} = 0 \quad (12)$$

$$\frac{\partial \phi_{M_a H_b L_c}}{\partial [L]} = 0 \quad (13)$$

此时 $\phi_{M_a H_b L_c}$ 取最大值. 则式(3)可转化为

$$\lg C_M = \lg \beta_{M_a H_b L_c} + \lg a - apM - bpH - cpL - \lg \phi_{M_a H_b L_c, \max} \quad (14)$$

忽略式(14)中 $\lg \phi_{M_a H_b L_c, \max}$ 项可得酸式多核配离子 $M_a H_b L_c$ 累积稳定常数对数值初值

$$\lg \beta_{M_a H_b L_c} = \lg C_M + apM + bpH + cpL - \lg a \quad (15)$$

由于酸式多核配离子 $\lg \phi_{M_a H_b L_c, \max}$ 一般较小,故所得初值实际上接近真值. 将式(15)得到的累积稳定常数对数值代入式(14),亦即下式中 $\lg \phi_{M_a H_b L_c, \max}$ 项

$$\lg \beta_{M_a H_b L_c} = \lg C_M + apM + bpH + cpL - \lg a + \lg \phi_{M_a H_b L_c, \max} \quad (16)$$

得到新的累积稳定常数对数值,再将其代入式(16)中逐步迭代直至两次结果相等即为最后结果.

1.2 测定的实验条件

由于稳定常数测定中使用了酸式多核配离子分布系数的最大分布系数,故我们使用因素轮换法^[5]来获取酸式多核配离子稳定常数测定时的实验条件,即自由金属离子浓度、氢离子浓度和自由配体浓度.

在使用因素轮换法获取酸式多核配离子稳定常数实验条件时,我们可以首先固定其中两种离子的浓度,如固定 $[H]$ 和 $[L]$,而逐渐改变 $[M]$,以获得酸式多核配离子 $M_a H_b L_c$ 分布系数取最大值(此处非全局最大值,下同),即 $r_M = -a$ 时的 pM ;然后固定自由金属离子浓度为该 pM 值,并固定另一种离子浓度,如 $[L]$,逐渐改变 $[H]$,以获得酸式多核配离子

$M_a H_b L_c$ 分布系数取最大值,即 $r_H = -b$ 时的 pH 值,直至所有变量被改变.重复上述过程直至两次结果相等即为最后结果.

由于式(14)中使用酸式多核配离子最大分布系数是使累积稳定常数对数值的初值尽可能接近真值,因此若在使用因素轮换法获取酸式多核配合物稳定常数实验条件过程中出现金属离子或其它离子总浓度超过实验允许范围以及出现水解沉淀等情形时,我们可使用接近产生上述情形时的实验条件也可得到满意时的结果.若得到的实验条件为仅改变金属离子浓度时的结果,则式(15)和式(16)分别转化为

$$\lg \beta_{M_a H_b L_c} = \lg C_M + apM_{r_M = -a} + bpH + cpL - \lg a \quad (17)$$

$$\lg \beta_{M_a H_b L_c} = \lg C_M + apM_{r_M = -a} + bpH + cpL - \lg a + \lg \phi_{M_a H_b L_c} \quad (18)$$

式(17)和式(18)中 pH 和 pL 为固定的溶液 pH 值和自由配体浓度负对数, $pM_{r_M = -a}$ 为得到的尽可能接近酸式多核配离子最大分布系数时的自由金属离子浓度负对数, a' 为此时的 r_M 值, $\phi_{M_a H_b L_c}$ 为此时酸式多核配离子 $M_a H_b L_c$ 的分布系数.

2 复杂碱式多核配合物稳定常数的测定

2.1 测定方法

设某时刻碱式多核配合物溶液中金属离子总浓度为 C_M ,将式(1)中 $[H]$ 项改为 $[OH]$,按酸式多核配合物类似的方法可得

$$\lg C_M = \lg \beta_{M_a(OH)_b L_c} + \lg a - apM - bpOH - cpL - \lg \phi_{M_a(OH)_b L_c, \max} \quad (19)$$

式(19)中 $\beta_{M_a(OH)_b L_c}$ 为碱式多核配离子 $M_a(OH)_b L_c$ 的累积稳定常数, $\phi_{M_a(OH)_b L_c, \max}$ 为碱式多核配离子 $M_a(OH)_b L_c$ 的最大分布系数,而 pM 、 pOH 和 pL 分别为碱式多核配离子 $M_a(OH)_b L_c$ 分布系数取最大值时的自由金属离子浓度负对数、氢氧根离子浓度负对数和自由配体浓度负对数;忽略式(19)中 $\lg \phi_{M_a(OH)_b L_c, \max}$ 项可得碱式多核配合物 $M_a(OH)_b L_c$ 的累积稳定常数对数值的初值

$$\lg \beta_{M_a(OH)_b L_c} = \lg C_M + apM + bpOH + cpL - \lg a \quad (20)$$

同样由于碱式多核配合物 $\lg \phi_{M_a H_b L_c, \max}$ 数值通常比较小,故所得初值实际上接近真值.将碱式多核配离子累积稳定常数对数值的初值代入式(19),即下式中 $\lg \phi_{M_a(OH)_b L_c, \max}$ 项可得到新的碱式多核配离子累积稳定常数对数值

$$\lg \beta_{M_a(OH)_b L_c} = \lg C_M + apM + bpOH + cpL - \lg a + \lg \phi_{M_a(OH)_b L_c, \max} \quad (21)$$

逐步迭代至两次结果相等即为最后计算结果。

2.2 测定的实验条件

按照与求酸式多核配离子类似的方法可得到碱式多核配离子 $M_a(OH)_bL_c$ 分布系数取最大值时的实验条件。若求取实验条件时出现离子总浓度超过实验允许范围或出现水解沉淀,我们也可使用接近出现这些情形的实验条件来获取碱式多核配离子累积稳定常数对数值。同样,若得到的实验条件为仅改变自由金属离子浓度时的结果,则式(20)和式(21)可改写为

$$\lg \beta_{M_a(OH)_bL_c} = \lg C_M + apM_{r_M=-a} + bpOH + cpL - \lg a \quad (22)$$

$$\lg \beta_{M_a(OH)_bL_c} = \lg C_M + apM_{r_M=-a} + bpOH + cpL - \lg a + \lg \phi_{M_a(OH)_bL_c} \quad (23)$$

式(22)和式(23)中 pOH 和 pL 为固定的溶液 pOH 值和自由配体浓度负对数, $pM_{r_M=-a}$ 为得到的尽可能接近碱式多核配离子最大分布系数时的自由金属离子浓度负对数, a' 为此时的 r_M 值, $\phi_{M_a(OH)_bL_c}$ 为此时碱式多核配离子 $M_a(OH)_bL_c$ 的分布系数。

3 测定方法的验证

我们以稀土金属离子 Y^{3+} 与甲基百里酚蓝生成的酸式配合物和稀土金属离子 La^{3+} 与 Tiron 生成的碱式配合物为例说明测定方法中公式的使用方法。

例 1 稀土金属离子 Y^{3+} (M) 与甲基百里酚蓝 (L) 形成 M_2L_2 、 M_2HL_2 和 $M_2H_2L_2$ 三种配离子(忽略复杂离子电荷,下同),它们的累积稳定常数对数值分别为 32.9, 42.4 和 50.4^[6](本文常数均参考文献^[6]),试用本文方法求取它们的稳定常数。

解 由于 M_2L_2 分布系数在 $[H]=0$ 时取最大值,故我们需单独测定其累积稳定常数或使用文献值。根据求酸式多核配合物稳定常数测定的实验条件的方法我们得到 M_2HL_2 和 $M_2H_2L_2$ 分布系数取最大值的实验条件(见表 1)。

表 1 分布系数取最大值时的实验条件

Table 1 Experimental conditions for obtaining maximum distribution coefficients

配离子	r_M	r_H	r_L	pM	pH	pL	$\lg C_M$
M_2HL_2	-2.0	-1.0	-2.0	10.0	8.75	7.0	0.0832
$M_2H_2L_2$	-2.0	-2.0	-2.0	10.0	6.0	10.0	-1.2947

将表 1 中数据和 M_2L_2 累积稳定常数对数值代入式(15)可得酸式多核配离子 M_2HL_2 和 $M_2H_2L_2$ 累积稳定常数对数值初值,再代入式(16)逐步迭代 4 次可得最后结果,由表 2 可以看出计算结果与文献

值一致。

表 2 稳定常数计算结果

Table 2 Calculation results of stability constants

$\lg \beta$	初值	最后结果	文献值 ^[6]
$\lg \beta_{M_2HL_2}$	42.53	42.40	42.40
$\lg \beta_{M_2H_2L_2}$	50.40	50.40	50.40

例 2 稀土金属离子 La^{3+} (M) 与 Tiron(L) 生成二元配离子 ML 和碱式配合物 $M(OH)L$, 它们的累积稳定常数对数值分别为 12.9 和 18.6。 La^{3+} 与 OH^- 形成的水解配离子有 $M(OH)$ 、 $M(OH)_2$ 和 $M_5(OH)_9$, 它们的累积稳定常数对数值分别为 3.9, 4.1 和 54.6, 试用本文提出的方法求取碱式配离子的累积稳定常数。

解 由于使用求碱式多核配合物稳定常数的测定的实验条件的方法求取碱式配合物 $M(OH)L$ 分布系数取最大值的实验条件时出现金属离子水解生成沉淀的情形,我们使用接近的实验条件: $pM = 9.0$, $pOH = 5.0$ 和 $pL = 7.0$, $\lg C_M = -2.321$, 此时 $r_M = -0.83$, $r_{OH} = -1.0$ 和 $r_L = -1.0$ 。将上述数据和二元配合物 ML 以及 La^{3+} 水解配离子的累积稳定常数对数值代入式(22)得 $M(OH)L$ 累积稳定常数对数值初值为 18.68, 再将其代入式(23)迭代 2 次得 $M(OH)L$ 累积稳定常数对数值为 18.60, 与文献值一致。

4 结束语

本文提出了复杂多核配合物稳定常数的测定方法。两个例子的计算结果说明使用本文提出的方法测定复杂多核配合物稳定常数是可行的。

参考文献:

- [1] Osterberg R. The copper(II) complexity of α -phosphorylethanolamine[J]. Acta chem Scand, 1960, 14(1): 471-485.
- [2] Rossotti F J C, Rossotti H. The determination of stability constants and other equilibrium constants in solution [M]. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc, 1961.
- [3] 严志弦, 张华麟. 溶液中多核络合物及其稳定常数的测定[J]. 化学通报, 1964, 8(8): 13-22.
- [4] 周性尧, 任建国. 分析化学中的离子平衡[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [5] 《数学手册》编写组. 数学手册[M]. 第 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [6] 方景礼. 电镀配合物—理论与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.

(责任编辑: 陈小玲 邓大玉)