

一个简便的配合物稳定常数测定方法 ——Al-ECR 稳定常数的测定

梁维安* 李玉田 邹时复

(山东大学化学系, 济南)

在配合反应体系中, 当某一物种不能获得它单独存在时的吸收光谱, 即得不到它的摩尔吸光系数时, 测定配合物的稳定常数往往比较困难^[1,2], 有时甚至难以解决. Al-ECR 即属于这样的体系, 众多通用的饱和法不能使用. 我们采用过 Ingmen 的方法^[3]亦未能得出合理的结果(时常出现负值). 我们曾报道利用等色点特性求取三元配合物稳定常数的方法^[4]. 在这里我们利用溶液不同 pH 时等色点的特性, 测定了 Al-ECR 体系的稳定常数, 方法简便, 所得结果比较满意.

实 验

仪器 岛津 UV-240 记录分光光度计. 821 型数字显示离子计(中山大学制造).

试剂 铝标准溶液($5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)用电解金属铝片按常法配制. 羊毛铬青 R 溶液($1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)由经过凝胶柱色谱法提纯^[5]的 ECR 制成(最后酸度是 $0.008 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$), 缓冲溶液用 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaOAc 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 AcOH 按不同体积混合而成.

实验步骤 固定试剂 ECR 的浓度, 渐增铝离子浓度, 分别在两规定的 pH 绘制两组吸收光谱, 见图 1.

图 1 中, 曲线 1—4 (称为 P 组) pH 值等于 6.06, 曲线 1'—4' (称为 E 组) pH 值等于 5.17. 曲线 1 和 1' 是纯 ECR 的吸收光谱, 两者明显不同, 这是由于不同 pH 下 ECR 离解态分布系数不同所致. 通常酸碱指示剂类的摩尔吸光系数 ϵ^R 实质上是各离解态吸光系数的统计平均值. 对 ECR 为:

$$\epsilon^R = \frac{\left(\epsilon_0^R [\text{H}^+]^3 + \epsilon_1^R [\text{H}^+]^2 k_{a_1} + \epsilon_2^R [\text{H}^+] k_{a_1} k_{a_2} \right)}{\left([\text{H}^+]^3 + k_{a_1} [\text{H}^+]^2 + k_{a_1} k_{a_2} [\text{H}^+] \right)} \quad (1)$$

式中 ϵ_0^R 、 ϵ_1^R 、 ϵ_2^R 、 ϵ_3^R 分别代表 ECR 未离解、逐步

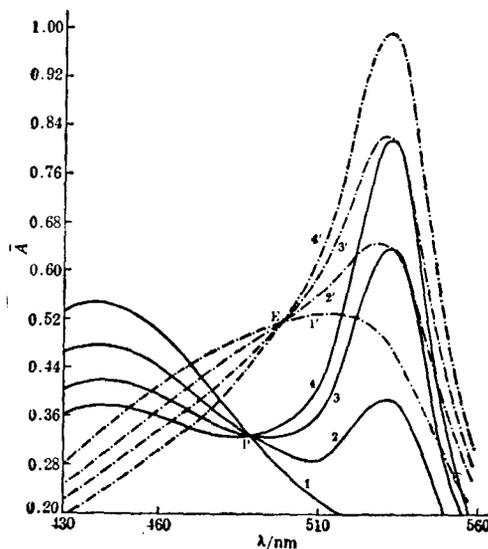


图 1 Al-ECR 体系吸收光谱
(显色半小时后测)

ECR 浓度 $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 离子强度 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaAc}$, 温度 $20^\circ\text{C} \pm 1$, Al^{3+} 浓度 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$): 曲线 1, 1'—0; 2, 2'— 3.01×10^{-6} ; 3, 3'— 6×10^{-6} ; 4, 4'— 8×10^{-6}
pH 值: 曲线 1, 2, 3, 4— 6.06 ± 0.02 ; 1', 2', 3', 4'— 5.17 ± 0.02

离解一个质子后的摩尔吸光系数。

两组曲线中配合物的吸收峰相同，位于 533 nm，表明两种 pH 下生成的配合物相同。在峰位用摩尔比法测得金属离子与试剂之比为 1:2，结果与文献 [4]、[5] 相同。但与文献 [6]、[7] 报道的 1:3 不同，此差别可能与后者所用试剂未经纯化有关。图中对应曲线 2 与 2'；3 与 3'；4 与 4' 之间的少许差别则由于不同 pH 下配位反应完全程度不同所致。

稳定常数推算

设配位反应如下式：



溶液吸光度为

$$A = (\epsilon^x - 2\epsilon^R)x + \epsilon^R c_0^R \quad (3)$$

式中电荷从略， ϵ^x 代表配合物 $AlECR_2$ 的摩尔吸光系数。两组溶液都服从式 (3)，但因两者 pH 不同，故 ϵ^R 值彼此不同。

两组曲线随铝离子浓度的增加各出现一个等色点 (pH=5.17 时交于 E 点， $\lambda=499$ nm；pH=6.06 时交于 P 点， $\lambda=488$ nm)。按前人论述^[8,9]，在等色点波长式 (3) 有如下关系

$$\epsilon^x - 2\epsilon^R = 0 \quad (3a)$$

$$A = \epsilon^R c_0^R \quad (3b)$$

利用这种关系，由式 (3b) 可求得 ϵ^R ，再由式 (3a) 求得 ϵ^x 。根据图 1，E 组溶液在等色点 $A_E = 0.520$ 则 $\epsilon_E^R = 1.3 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ， $\epsilon_E^x = 2.6 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。P 组溶液在等色点有 $A_P = 0.332$ ，则 $\epsilon_P^R = 8.3 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ， $\epsilon_P^x = 1.66 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

利用式 (3) 求配合物浓度 x 时，关键在 ϵ^x 。因为两组溶液在任何波长的 ϵ^R 都可用曲线 1 及 1' 上获得，而 ϵ^x 只能在两个等色点波长才为可测值。为此我们利用 E 点所得的 ϵ_E^x 代入式 (3) 求 P 组溶液的 x ，同样用 P 点的 ϵ_P^x 求 E 组溶液的 x 。例如由 P 组曲线 2 求算 x ：在 λ_E ， $A = 0.3024$ ，而 $\epsilon_E^x = 2.6 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，由曲线 1 得 $\epsilon_E^R = 6.8 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，将这些值代入式 (3)，可求得 x 值为 $2.452 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

由反应式 (2) 可有 β_2

$$\beta_2 = \frac{[AlECR_2]}{[Al][ECR]^2} = \frac{x}{(c_1^M - x)(c_0^R - 2x)^2} \quad (4)$$

将 x 值及 c_1^M 、 c_0^R 代入式 (4) 得 $\beta_2 = 3.568 \times 10^9$ 。

用同样方法从两组溶液所得 β_2 值列于表 1。

表 1 β_2 测定值 ($c_0^R = 4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) *

P 组					E 组				
曲线	A	c_1^M	x	β_2	曲线	A	c_1^M	x	β_2
1	0.272	0	0		1'	0.498	0	0	
2	0.302	3.01×10^{-6}	2.45×10^{-6}	3.57×10^9	2'	0.480	3.01×10^{-6}	2.17×10^{-6}	2.03×10^9
3	0.328	6.0×10^{-6}	4.52×10^{-6}	3.17×10^9	3'	0.464	6.0×10^{-6}	4.09×10^{-6}	2.11×10^9
4	0.347	8.0×10^{-6}	6.05×10^{-6}	3.98×10^9	4'	0.450	8.0×10^{-6}	5.78×10^{-6}	3.20×10^9

* P 组: pH=6.06, 利用 $\epsilon_E^x = 2.60 \times 10^4$, A 值测量波长 $\lambda_E = 499$ nm;

E 组: pH=5.17, 利用 $\epsilon_P^x = 1.66 \times 10^4$, A 值测量波长 $\lambda_P = 488$ nm.

上表所得为条件常数, 因此 $\text{pH}=6.06$ 时的 β_2 值较 $\text{pH}=5.17$ 时略大, 此体系的平衡常数迄今我们仅发现一篇简略的报道^[6], 作者研究的物种是 $\text{Al}(\text{HL})_3$, 因此无法进行对比。

参 考 文 献

- [1] Ramtthe, R. W., *J. Chem. Educ.*, **1967**, *44*, 647.
- [2] Ingmen, F., *Talanta*, **1973**, *20*, 993.
- [3] Zou S. -F.; Liang, W. -A., *Talanta*, **1984**, *31* (10A), 837.
- [4] Тихонов, В. Н.; Федотова, Н. С., *Ж. аналит. химии*, **1982**, *37*, 1888.
- [5] Marczenko, Z.; Jarosz, M., *Analyst (London)*, **1982**, *107*, 1431.
- [6] 西田宏, *分析化学(日)*, **1973**, *22*, 963.
- [7] 四条好雄, 武内次夫, *分析化学(日)*, **1971**, *20*, 980.
- [8] McBryde, W. A. E.; Atkinson, G. F., *Can. J. Chem.*, **1961**, *39*, 510.
- [9] 邹时复, 戴莲金, *化学学报*, **1982**, *40*, 33.

A Simple and Convenient Method for the Determination of Stability Constants of Complexes ——For Use in Al-ECR System

Liang Wei-An* Li Yu-Tian Zou Shi-Fu
(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan)

Abstract

This paper reports a new method for determining the stability constants of complexes. It is suitable to such cases where the complexing agents participated in complexation have similar properties as acid-base indicators. Their mole absorptivities are different at different pH, but the complexes formed are the same. Using this relationship, we have found a method to calculate the stability constants, in which two sets of solutions at two different pH are needed.