

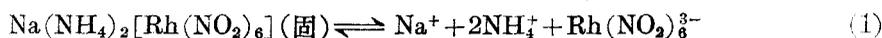
溶解度法研究铑(III)与亚硝酸根的配合作用

章健民* 杨丙雨** 何振宇 马光甲

(徐州稀贵金属研究所)

1955年 Лебединский 等^[1]研究了 $\text{Na}(\text{NH}_4)_2[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ 盐的生成条件。此后 Le Postolleo^[2]应用红外光谱的方法证明在 $\text{Rh}(\text{III})-\text{NaNO}_2$ 水溶液中有 $\text{Rh}(\text{NO}_2)_6^{3-}$ 配离子存在。目前,在铑的分离和提纯中,还广泛采用 NaNO_2 作为分离和提纯试剂。但对于铑(III)与亚硝酸根的配合物,研究得还不够。我们应用溶解度法重新研究了此体系,得出一些结果。

$\text{Na}(\text{NH}_4)_2[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ 很稳定,而且在 pH 9~10 的条件下亦不水解^[3]。16, 26 和 35°C 时此盐在水中的溶解度较小,分别为 0.715, 2.15 和 3.15 g/L。溶液中有下列平衡:



$$[\text{Na}^+][\text{NH}_4^+]^2[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6^{3-}] = K_{\text{sp}} \quad (2)$$

由于 Rh^{3+} 浓度很低,可以认为只有各级单核配合物形成,积累稳定常数为:

$$\beta_i = [\text{Rh}(\text{NO}_2)_i^{3-i}] / [\text{Rh}^{3+}][\text{NO}_2^-]^i \quad (3)$$

如果溶液中离子强度维持恒定,改变溶液中亚硝酸钠的浓度,由于形成铑(III)与亚硝酸根的各级配离子,则 $\text{Na}(\text{NH}_4)_2[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ 在水中的溶解度发生变化。从溶解的 $\text{Na}(\text{NH}_4)_2[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ 中的铑(III)的浓度,可测出 G_M ; G_M 等于各级配离子浓度之和,即:

$$G_M = [\text{Rh}^{3+}] + [\text{Rh}(\text{NO}_2)^{2+}] + [\text{Rh}(\text{NO}_2)_2] + \cdots + [\text{Rh}(\text{NO}_2)_i^{3-i}] \quad (4)$$

或

$$G_M = [\text{Rh}^{3+}] + [\text{Rh}^{3+}]\beta_1[\text{NO}_2^-] + [\text{Rh}^{3+}]\beta_2[\text{NO}_2^-]^2 + \cdots + [\text{Rh}^{3+}]\beta_i[\text{NO}_2^-]^i \quad (4')$$

根据式(2)和(3),得

$$[\text{Na}^+][\text{NH}_4^+]^2[\text{Rh}^{3+}]\beta_6[\text{NO}_2^-]^6 = K_{\text{sp}}, \text{ 或 } [\text{Rh}^{3+}] = K_{\text{sp}}/\beta_6[\text{Na}^+][\text{NH}_4^+]^2[\text{NO}_2^-]^6$$

代入式(4'),得

$$G_M = K_{\text{sp}}Y_0/\beta_6[\text{Na}^+][\text{NH}_4^+]^2[\text{NO}_2^-]^6 \quad (5)$$

$$Y_0 = (1 + \beta_1[\text{NO}_2^-] + \beta_2[\text{NO}_2^-]^2 + \cdots + \beta_i[\text{NO}_2^-]^i) \quad (6)$$

式中 Y_0 为配合度^[4]。或

$$Z_0 = G_M[\text{Na}^+][\text{NH}_4^+]^2[\text{NO}_2^-]^6 = K_{\text{sp}}Y_0/\beta_6 \quad (7)$$

当亚硝酸钠浓度变化时, $\text{Na}(\text{NH}_4)_2[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ 的溶解度也发生变化(即 Rh^{3+} 浓度变化), G_M 值可测得。 $\text{Na}(\text{NH}_4)_2[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ 溶解度较小,故亚硝酸根的浓度可近似地认为与加入的亚硝酸钠的浓度相等。铵离子浓度为 $2G_M$, 钠离子浓度可认为近似于维持

1981年12月23日收到。

* 通讯联系人。

** 现在西安西北建筑工程学院。

离子强度的 NaClO_4 和 NaNO_2 中钠离子浓度, 即 $3M$ 。这样就求得一系列亚硝酸钠浓度下的 Z_0 。

从实验数据计算 β_i 的步骤, 见文献[5~7]。

实 验

试剂

RhCl_3 纯度为 99.95%。其它试剂均为分析纯或分析纯以上规格。

$\text{Na}(\text{NH}_4)_2[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ 按文献[1]制得。所有溶液均用去离子水配制。

仪器

72 型分光光度计。

试验方法

溶解度实验步骤及取样方法见文献[7], 7 小时左右即可达到溶解饱和平衡。

试样加适量浓盐酸煮沸分解, 转变成氯化物, 再用比色法^[8]测定铑的浓度; 方法稍有改进, 用差示分析法。

结果与讨论

结果

亚硝酸钠浓度对 $\text{Na}(\text{NH}_4)_2[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ 溶解度的影响见表 1。在不同温度下的 $\beta_1 \sim \beta_6$ 值见表 2。

讨论

虽然 Лебединский 等^[1]研究了难溶化合物 $\text{Na}(\text{NH}_4)_2[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ 的形成条件, 但对于 Rh^{3+} 与 NO_2^- 在水溶液的配合作用, 未作讨论。铑(III)与亚硝酸根的配合作用的数据, 文献中尚未见报道。

图 1 系根据徐光宪的溶液中配合物吸附平衡理论^[4], $\log \log Y_0$ 与 $\log [L]$ 作图为一一直线。对于 $\text{Rh}(\text{III})$ 与 NO_2^- 配合体系, 由图 1 可得出下列关系:

$$\log Y_0 = 13.5 [L]^{0.28} (26^\circ\text{C})$$

$$\mu = 3.0 (\text{NaClO}_4 \text{ 维持})$$

由表 1 可见, $\text{Na}(\text{NH}_4)_2[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$

在亚硝酸钠水溶液中的溶解度随温度的升高而增加; 随亚硝酸钠浓度的增加, 起初溶解度降低, 到一定浓度后, 溶解度反而增高。此现象说明, 最初是难溶盐的同离子效应的作用为主, 后来则发生配合作用。

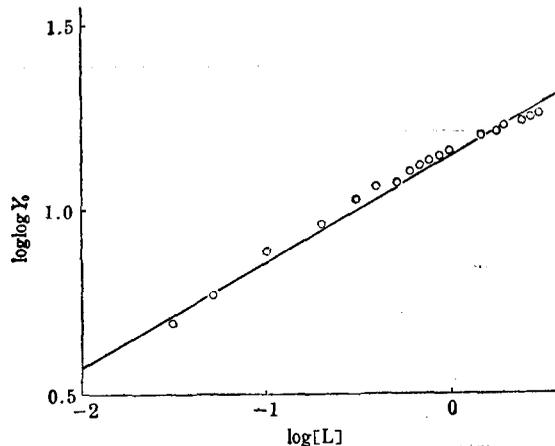


图 1 $\log \log Y_0$ vs. $\log [L]$

表 1 亚硝酸钠浓度对 $\text{Na}(\text{NH}_4)_2[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ 溶解度的影响(The influence of $[\text{NaNO}_2]$ on solubility of $\text{Na}(\text{NH}_4)_2[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$)16°, 27° 和 35°C; NaClO_4 维持 $\mu=3.0 M$

$[\text{NaNO}_2] (M)$	16°C 溶解度 (Solubility at 16°C, g/L)		26°C 溶解度 (Solubility at 26°C, g/L)		35°C 溶解度 (Solubility at 35°C, g/L)	
	Rh	$\text{Na}(\text{NH}_4)_2$ - $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$	Rh	$\text{Na}(\text{NH}_4)_2$ - $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$	Rh	$\text{Na}(\text{NH}_4)_2$ - $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$
0	0.123	0.523	0.200	0.851	0.315	1.341
0.01	0.092	0.392	0.168	0.715	0.229	0.975
0.03	0.086	0.366	0.142	0.604	0.206	0.877
0.05	0.062	0.264	0.127	0.541	0.191	0.813
0.10	0.060	0.255	0.127	0.541	0.197	0.838
0.20	0.046	0.196	0.131	0.558	0.191	0.813
0.30	0.051	0.217	0.119	0.507	0.185	0.787
0.40	0.046	0.196	0.124	0.528	0.183	0.779
0.50	0.050	0.213	0.127	0.541	0.191	0.813
0.60	0.051	0.217	0.130	0.553	0.188	0.800
0.70	0.055	0.234	0.128	0.545	0.194	0.826
0.80	0.061	0.259	0.128	0.545	0.197	0.838
0.90	0.060	0.255	0.128	0.545	0.194	0.826
1.00	0.057	0.243	0.136	0.579	0.188	0.800
1.20	0.070	0.298	0.139	0.592	0.200	0.851
1.30	0.087	0.370	0.142	0.604	0.229	0.975
1.80	0.093	0.396	0.142	0.604	0.229	0.975
2.00	0.108	0.459	0.156	0.664	0.229	0.975
2.50	0.115	0.489	0.168	0.715	0.223	0.949
2.80	0.115	0.489	0.156	0.664	0.229	0.975
3.00	0.124	0.528	0.171	0.728	0.222	0.945

表 2 不同温度时的积累稳定常数 ($\mu=3.0$)

(Cumulative stability constants at various temperatures)

t	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6
16°C	7.94×10^5	2.40×10^{10}	2.1×10^{11}	6.9×10^{11}	8.3×10^{12}	1.5×10^{14}
26°C	1.46×10^5	1.61×10^{11}	3.4×10^{11}	1.6×10^{12}	7.2×10^{12}	9.8×10^{13}
35°C	2.45×10^6	4.57×10^{11}	6.2×10^{11}	3.2×10^{12}	6.5×10^{12}	6.6×10^{13}

表 3 26°C 时 $\text{Rh}^{3+} + i\text{NO}_2^- = \text{Rh}(\text{NO}_2)_i^{3-i}$ 反应的热力学参数 ($\mu=3.0$)[Thermodynamic parameters of reaction $\text{Rh}^{3+} + i\text{NO}_2^- = \text{Rh}(\text{NO}_2)_i^{3-i}$]

	$\text{Rh}(\text{NO}_2)_2^{2+}$	$\text{Rh}(\text{NO}_2)_2^+$	$\text{Rh}(\text{NO}_2)_3$	$\text{Rh}(\text{NO}_2)_4^-$	$\text{Rh}(\text{NO}_2)_5^{2-}$	$\text{Rh}(\text{NO}_2)_6^{3-}$
ΔH° (kcal/mol)	10.5	28.1	10	15	-2.5	-7.9
ΔG° (kcal/mol)	8.4	-15.2	-16	-17	-18	-19
ΔS° (e. u.)	63	145	89	110	50	38

根据化学热力学原理^[9], 由不同温度的化学平衡常数, 可从图 2 的直线斜率求出 ΔH , ΔG° 和 ΔS° . 各级配合过程的 ΔH , ΔG° 和 ΔS° 列于表 3.

由络合反应过程的 ΔG° 和 ΔS° 可知, 各级配离子形成过程是自发的.

误差讨论 G_M 的相对误差约 1%, 配盐溶解电离出的 Na^+ 与介质中的 Na^+ 浓度相比甚小(约 10^{-3} 与 3 之比), 如以 3.0 M 当作总 Na^+ 浓度, 误差在 0.1% 以下可忽略. 来自配盐溶解的 NO_2^- , 与加入的配位体 NO_2^- 浓度平均值相比, 约为 $1.6 \times 10^{-3} \times 6:1$ (小于 1%). 如考虑到 Rh(III) 与 NO_2^- 配合作用, 则总 NO_2^- 浓度与加入的配位体的 NO_2^- 相差甚小. 因此, 26°C 时, β_1 的相对误差小于 10%, 即 $\beta_1 = (1.46 \pm 0.15) \times 10^6$. 估计 β_6 的误差可达 60%, 26°C 时 $\beta_6 = (9.8 \pm 5.9) \times 10^{13}$. 其它则分别为: $\Delta\beta_2 = \pm 0.32 \times 10^{11}$, $\Delta\beta_3 = \pm 1.0 \times 10^{11}$, $\Delta\beta_4 = \pm 0.6 \times 10^{12}$ 和 $\Delta\beta_5 = \pm 3.6 \times 10^{12}$.

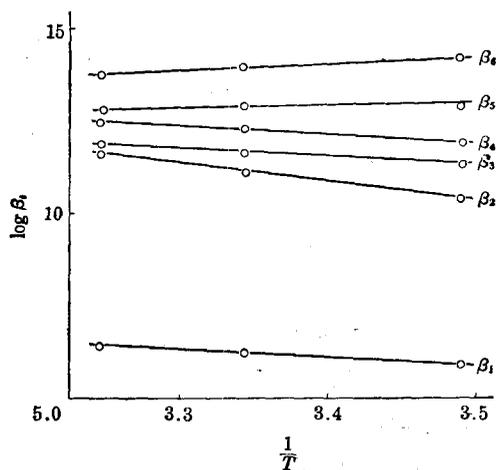


图 2 $\log \beta$ vs. $1/T$

参 考 文 献

- [1] В. В. Лебединский, Е. В. Шендерещкая, *Изв. ИОНХ АН СССР сектора платины, ИОНХ АН СССР* (29), 61 (1955).
- [2] M. Le Postollec, *Compt. Rend.*, **254**, 2988 (1962).
- [3] S. I. Ginzburg, N. A. Ezerskaya, I. V. Prokofeva, N. V. Fedorenko, V. I. Shlenskaya, N. K. Bel'skii, *"Analytical Chemistry of Platinum Metals"*, p. 121, New York, John Wiley, 1975.
- [4] 徐光宪 *化学学报* **27**, 93 (1961).
- [5] 徐光宪, 高宏成, *北京大学学报* **64** (1964).
- [6] 蒋洪圻, 徐光宪, *化学学报* **23**, 196 (1957).
- [7] 章健民, 杨丙雨, 刘传胜, 徐存生, 同上 **38**, 521 (1980).
- [8] F. E. Beamish, J. C. Van Loon, *"Recent Advances in the Analytical Chemistry of the Noble Metals"*, p. 366, Oxford, Pergamon, 1972.
- [9] 黄子卿, *"物理化学"*, 北京, 高等教育出版社, 1956.

A STUDY OF COMPLEXES OF Rh(III) WITH NITRITE IONS BY SOLUBILITY METHOD

ZHANG JIAN-MIN* YANG BING-YU HE ZHEN-YU MA GUANG-JIA

(Xuzhou Institute of Rare and Noble Metals)

ABSTRACT

The complexation of Rh(III) with nitrite ions was studied at ionic strength 3.0 and at 16°, 26° and 35°C by solubility method. The results showed the formation of 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 and 1:6 complexes of Rh(III) with nitrite ions.

The consecutive stability constants and thermodynamic parameters ΔG^0 , ΔH and ΔS^0 of complexation were calculated from the experimental data.