

分光光度法研究镧与间乙酰基偶氮氯磷(CPAmA)配合物的形成反应

赵泓 俞向东 朱传征 沈中平 徐钟隽

(华东师范大学化学系)

本文用分光光度法研究了间乙酰基偶氮氯磷试剂在水溶液中的离解作用和质子化作用；镧与间乙酰基偶氮氯磷配合物的组成和 β 型配合物形成反应的条件和动力学特征，并测定了 α 型配合物的积累稳定常数

关键词：镧 间乙酰基偶氮氯磷 分光光度法 双偶氮衍生物

变色酸双偶氮衍生物是稀土元素灵敏显色剂。对称的双偶氮衍生物如偶氮氯磷 III ($1,2$)、偶氮胂 III (3) 在双羧基偶氮胂 III (4) 等；不对称的双偶氮衍生物如偶氮硝基 ($5,6$)、间乙酰基偶氮氯磷、对硝基偶氮氯磷 (8)、间(对)甲酰基偶氮氯磷等，均因其与稀土元素的显色酸度高、对比度大、灵敏度高、稳定性好，已分别广泛用于稀土总量、铈组稀土、钇的光度测定。

间乙酰基偶氮氯磷是不对称变色酸双偶氮衍生物，其结构式如下：



该试剂在酸性溶液中呈紫红色，与稀土离子生成兰色或紫色的配合物。它既可用于球墨铸铁和低合金钢中微量稀土总量的光度测定 (7)，又能与间乙酰基偶氮氯磷联用直接光度测定稀土总量和轻重稀土分量 (10)，是稀土总量较理想的显色剂；以后还发现该试剂可用于铈 (VI) (11)、钙 (12) 等元素的光度测定。但该试剂与稀土元素镧的配合反应未见详细报导，有必要对该显色剂在水溶液中的离解作用、及其与稀土离子 La^{3+} 的配合反应、组成、稳定性、动力学特征作进一步研究。

实 验 部 分

1. 试剂与仪器

(1) 试剂：

本文于1985年9月21日收到。

中国科学院科学基金资助课题。

间乙酰基偶氮氯膦 (CPAmA) 将 CPAmA 粗品用正丁醇萃取纯化。纯品经纸上层折检验, 只有一个蓝斑点; 元素分析数据与理论值接近^[13]。将此纯品配制成 $3.09 \times 10^{-4} \text{M}$ 和 $7.20 \times 10^{-5} \text{M}$ 水溶液备用。

铜标准液: 准确称量光谱纯氧化铜, 溶于 1:1 (V/V) 盐酸加热蒸至近干, 以 1:100 (V/V) 盐酸溶解, 并稀释至刻度, 然后用 EDTA 标定。用此溶液稀释成 $1.12 \times 10^{-4} \text{M}$ 和 $7.20 \times 10^{-5} \text{M}$ 备用。

氢氧化钠标准液: 不含碳酸钠, 以邻苯二甲酸氢钠标定。

盐酸: 0.1M、1M、2M。

硫酸: 将浓硫酸稀释成 9M, 再以 NaOH 标准液标定。

标准 pH 液: pH(25°C) 4.00, 6.86, 9.18 均由基准物质配得。

本文实验所用试剂除 NaOH、HCl 为优级纯外, 余者皆为分析纯, 并都用二次蒸馏水配制溶液。

(2) 仪器:

BECKMAN CU—7 型分光光度计;

751 型分光光度计; pH5—2 型酸度计。

2. 试验方法

(1) 测定 CPAmA 试剂的质子化常数: 用一定量准确浓度的硫酸调节试液的酸度, 并于 546nm、552nm 处测定相应吸光度。

(2) 测定 CPAmA 试剂的离解常数: 用 NaAc、稀 NaOH、稀 HCl 调节溶液的酸度, 于 546nm 处测量不同 pH 值时试液的吸光度, 体系的离子强度 $I = 0.4 (\text{NaCl})$ 。

(3) 配合物溶液的配制: 按下列顺序加入试剂: 铜标准液、盐酸、CPAmA 试剂; 在 25ml 容量瓶中加水稀释至刻度, 摇匀, 在给定波长以空白试剂为参比液 (另注明的除外), 测定配合物的吸光度。溶液的酸度以盐酸调节, 最后用酸度计测量溶液的 pH 值。

本文所有测定在室温 (20~25°C) 条件下进行, 吸光度测量均用 1cm 比色皿。

结果与讨论

1. 试剂 CPAmA 的吸收光谱

间乙酰基偶氮氯膦是有机六元弱酸, 其水溶液的颜色随介质 pH 不同而变化的在 2M 以上盐酸溶液中呈兰紫色, 2M 以下的 MCl 中呈紫红色, 其最大吸收峰为 564nm。随着酸度的降低 (pH > 1.20) 膦基上质子逐步离解, 但试剂的吸收光谱变化不大。随着溶液碱性的增加 (pH > 9.00), 酚羟基上 H^+ 开始离解, 试剂的最大吸收会发生红移, 从图 1 曲线 3 可见 pH = 11.78 时最大吸收波长为 591nm, 溶液呈兰色。

若试剂处于强酸性介质, 则质子可与偶氮基上的氮原子结合, 质子化试剂的最大吸收也向长波方向移动, 从图 1 曲线 4 可见在 9.17M H_2SO_4 中最大吸收波长为 662nm, 溶液呈翠绿色。

2. CPAmA 的质子化带数与离解常数

间乙酰基偶氮氯膦的质子化常数按常用方法^[14, 15]测定, 质子化反应如下:



R 为试剂, H_nR 为质子化试剂, 质子化常数 K_p 可由下式求得:

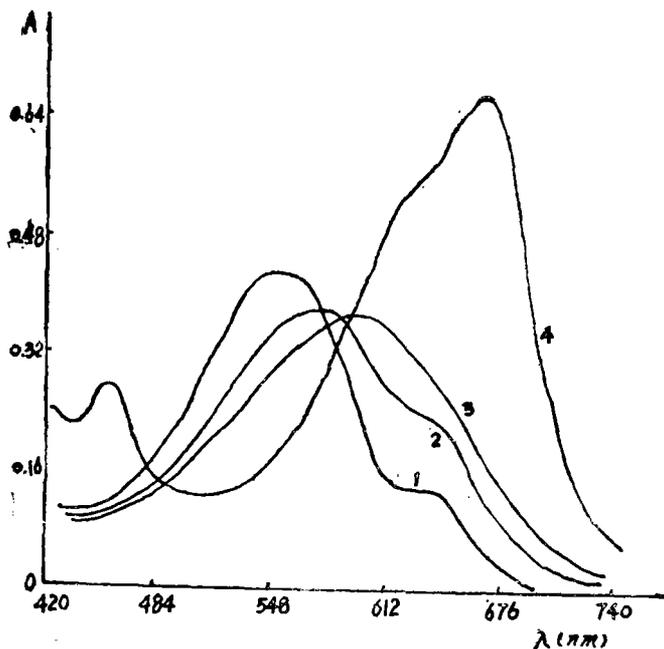


图1. CPAmA 的吸收光谱

Fig.1 Absorption spectra of CPAmA

$$\lg K_p = \lg \frac{[H_n R]}{[R]} + n H_0 \quad (1)$$

式中 H_0 为 Hammett 酸度函数, 可由于册查得 H_0 数据再按硫酸浓度求得, $[H_n R]/[R]$ 比值从测量相应溶液在一定波长下的吸光度来求算:

$$\frac{[H_n R]}{[R]} = \frac{A_m - A}{A - A_p}$$

A_m 为试剂未质子化时的吸光度, A_p 为试剂完全质子化时的吸光度, A 为某一酸度下试剂溶液的吸光度。

根据 (1) 式将 $\lg \frac{[H_n R]}{[R]}$ 对 $-H_0$ 作图, 其直线斜率即为 n , 用表 1 数据作图求得 $n = 1$, 表明该试剂接受一个质子而形成质子化试剂。CPAmA 的质子化常数对数值 $\lg K_p = -2.45 \pm 0.07$ ($\lambda = 546\text{nm}$, 置信度 95%), 见表 1。

表 1 CPAmA 的质子化常数
Table 1 Protonation constant of CPAmA

H_0	A_{546}	$\lg \frac{A_m - A}{A - A_p}$	$\lg K_p$
-1.70	0.136	-0.784	-2.48
-2.04	0.122	-0.382	-2.42
-2.21	0.111	-0.153	-2.36
-2.43	0.104	-0.0189	-2.45
-2.61	0.089	0.273	-2.34
-2.83	0.088	0.404	-2.43
-3.02	0.078	0.529	-2.49
-3.36	0.071	0.746	-2.61
平均值:	-2.45	± 0.07	

$$C_{\text{CPAmA}} = 5.76 \times 10^{-6} \text{M}, \quad \lambda = 546 \text{nm}, \quad A_m = 0.149, \quad A_p = 0.057$$

或于 662nm 波长处测得的吸光度值, 同样可计算质子化常数, 其对数值 $\lg K_p = -2.43 \pm 0.08$, 与 546nm 处测得值很接近。

间乙酰基偶氮氯磷在水溶液中, 当 $\text{pH} < 2.00$ 磷酸基发生离解, pH 为 2~8.5 磷酸基上 H^+ 离解, pH 在 9~12.20 酸式羟基离解。各级离解常数可按文献^(16,17)方法测定。分光光

度法利用 K_0 Mapb 方法, 在最大吸收波长 546nm 处测定不同 pH 值时的吸光度, 将实验测得的试液吸光度与相应的 pH 值, 按 (2) 式运算 K 值:

$$K = \frac{(A_i h_i - A_p h_p)(h_i - h_m) - (A_i h_i - A_m h_m)(h_i - h_p)}{(h_i - h_p)(A_i - A_m) - (h_i - h_m)(A_i - A_p)} \quad (2)$$

A_i 、 A_m 、 A_p 和 h_i 、 h_m 、 h_p 分别为 i 、 m 、 p 次实验试液的吸光度和相应 $[H^+]$, 实验数据见文献⁽¹³⁾, 计算结果 $pK_1 = 0.39$, $pK_2 = 1.12$, $pK_3 = 2.74$, $pK_4 = 6.79$, $pK_5 = 9.73$, $pK_6 = 11.46$, 与电位法测得结果颇为接近⁽¹³⁾。

3. 配合物的吸收光谱

在 pH 为 1.50 ± 0.10 时作不同 C_{La}/C_{CPAmA} 摩尔比的吸收光谱, 由图 2 可见, 随着试剂 CPAmA 浓度的增加, 第一个吸收峰的位置基本不变, 而第二个最大吸收波长逐渐向长波方向移动, 当摩尔比为 1:3 时最大吸收波长移至 664nm, 继续增大 CPAmA 浓度, 最大吸收波长改变不多。在 pH 为 1.00 ± 1.10 作同样试验, 得类似结果。在 66nm 处测得配合物的组成为 1:3, 但 1:1 时第二个最大吸收波长位于 658nm 处, 这表明 La 与 CPAmA 在不同条件下有其他组成的配合物存在。

此外, 在 pH 2.04 ± 0.10 , 若增大 C_{La} 和 C_{CPAmA} 的浓度, 当 C_{La}/C_{CPAmA} 摩尔比为 1.5~2.0 时, 放置一段时间后可得到 β -型 La-CPAmA 配合物的吸收光谱。由图 3 可见, 随着显色时间的增加, 656nm 吸收峰的吸光度逐渐减小, 而 721nm 吸收峰的吸光度逐渐增大, 其等吸收点位于 684nm。

4. β -型配合物

据文献⁽¹³⁾报导, 双偶氮变色酸衍生物与希土离子形成的配合物可能具两种结构, 一种为 α 型, 其特征吸收带小于 700nm, 另一种为 β 型, 其特征吸收带则位于 700~800nm。偶氮氯膦 III 与重希土易形成 β 型配合物, 而在同样条件下与轻希土仅形成 α 型配合物⁽¹⁰⁾。但偶氮硝羧⁽⁶⁾或对硝基偶氮膦与轻希土易形成 β 型配合物; 对硝基偶氮氯膦⁽⁸⁾与也发生特征的 β 型反应。显色反应的差异性可能与试剂的不对称结构有关。

CPAmA 与 La^{3+} 能在较宽的 C_{La}/C_{CPAmA} 摩尔比和酸度范围内形成 α 型配合物, 并且几乎瞬间完成, 也较稳定放置 10 小时吸光度也不改变。实验发现 CPAmA 与 La^{3+} 也有 β 型反应, β 型 La-CPAmA 配合物的形成则与金属/试剂的摩尔比、溶液的 pH 值和显色时间等因素有关。实验表明, 形成 β 型配合物的 La/CPAmA 摩尔比以 1.5~2.0 最佳, 吸光度最大; 当摩尔比小于 0.5 或大于 3 时, β 型配合物的吸光度越近于零。溶液的酸度在 pH 1.85~2.10 较为合适, 酸度增大或减小吸光度均减小, 当 pH > 3.3 或 pH < 1.10 时 β 型反应几乎不发生。 β 型 La-CPAmA 配合物的形成需要一定时间, 一般 2 小时以上, 经 6 小

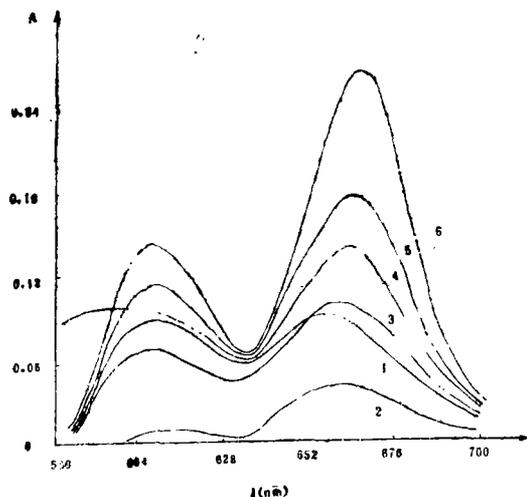


图2. La-CPAmA配合物的吸收光谱
Fig.2 Absorption spectra of La-CPAmA complex
1. $C_{La} = 5.81 \times 10^{-6} M$ $C_{CPAmA} = 391 \times 10^{-6} M$ 水为参比液 2 3 4 5 6: C_{La}/C_{CPAmA} 分别为 1 1 1:3 1 4 1:8 (相应试剂为参比液) $C_{La} = 2.91 \times 10^{-6} M$
pH = 1.50 ± 0.10

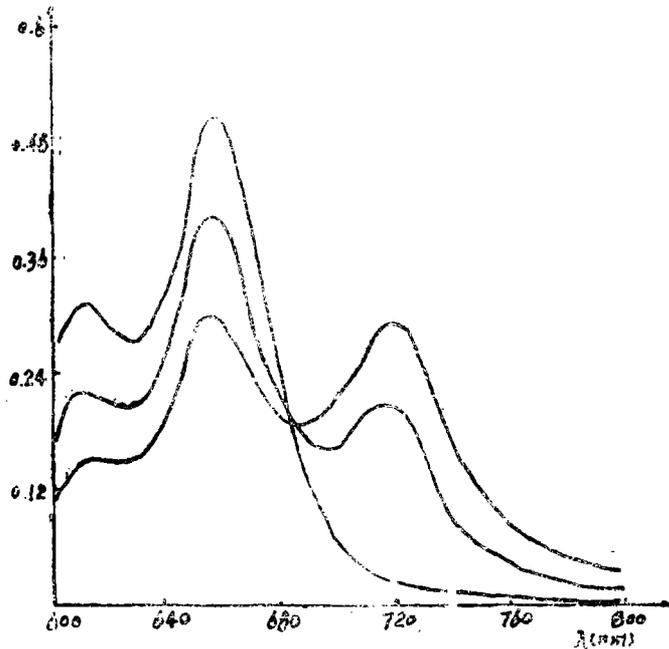


图3. β -型La-CPAmA配合物的吸收光谱

Fig.3. Absorption spectra of β -type La-CPAmA complex

1. 30分钟

2. 3小时

3. 5小时

$$C_{La} = 3.72 \times 10^{-5} M$$

$$C_{CPAmA} = 1.86 \times 10^{-5} M$$

$$PH = 2.04 \pm 0.10$$

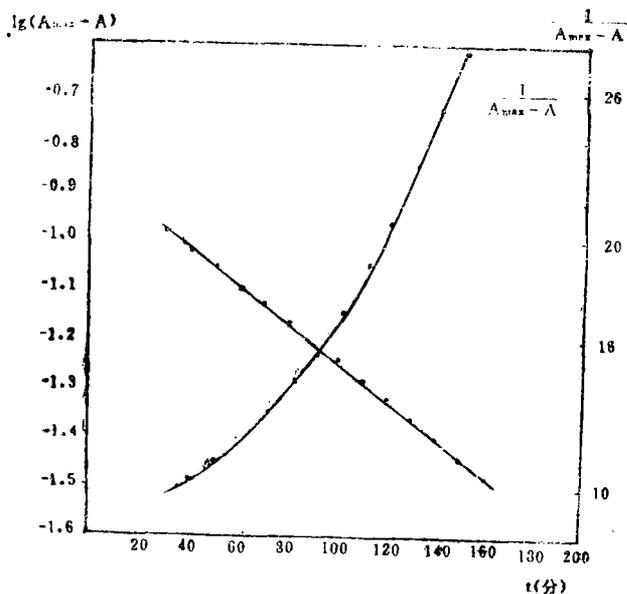


图4. β -型La-CPAmA配合物反应级数的测定

Fig.4 The determination reaction order of β -type La-CPAmA complex

$$C_{La} = 3.72 \times 10^{-5} M$$

$$C_{CPAmA} = 1.86 \times 10^{-5} M$$

$$\lambda = 721 nm$$

$$T: 298 \pm 1.0^\circ K$$

时始达平衡, 放置时间过长吸光度逐渐降低并析出沉淀 β 型配合物。

在 $La/CPAmA$ 为 2、 $pH = 2.04 \pm 0.10$ 酸度下, 对 β 型配合反应进行时间跟踪见图 3, 表明反应开始先形成 α 型配合物, 随着时间增长 β 型配合物逐渐形成, 721nm 吸收峰不新上升, 656nm 吸收峰逐渐下降, 显着 β 型配合物是由 α 型配合物转变而成。为了确定该反应的级数, 跟踪了吸光度随时间的变化, 分别以 $\log(A_{max} - A_t)$ 及 $\frac{1}{A_{max} - A_t}$ 对 t 作图 (A_{max} 表示最大吸光度、 A_t 为不同 t 时刻的吸光度), 图 4 显示 $La-CPAmA$ β 型配合物 \log

$(A_{max} - A_t) \sim t$ 为一直线, 表明希土 La-CPAmA 的 α 型转度为 β 型配合物具有一级反应动力学特征。经计算机以最小二乘法对数据进行处理, 得直线斜率为 3.933×10^{-3} , 相关系数是 0.6979, 由此得该一级反应的半衰期为 76.5 分。

5. 配合物的组成

用连续变化法、平衡移动法和斜率比法测定了 α 型 La-CPAmA 配合物的组成。连续变化法在 664nm 处测定了不同 C_{La}/C_{CPAmA} 摩尔分数时的吸光度, 由图 5 可见两线外推交点位于 0.26 处, 相当于形成 1:3(La:CPAmA) 的配合物。

用平衡移动法测定时, 由 $\lg(A/(A_m - A)) \sim \lg C_{CPAmA}$ 曲线 (图 6) 也证实 1:3 配合物的存在, 且还有 1:1、1:2 的配合物形成。

斜率比法测定时, 分别以配合物吸光度 A 对 $[La]$ 或 $[CPAmA]$ 作图, La-CPAmA 配合物平衡浓度分别与 $[La]$ 或 $[CPAmA]$ 成正比, 得两直线其斜率分别为 1.88 和 0.599, 斜率比值即 La-CPAmA 配合物的组成比也为 1:3。

用三种方法分别测定配合物的组成, 结果一致。

6. 配合物的稳定常数

配合物的稳定常数可由配合物的吸光度受酸度的影响来求得^(20, 21)。1:3 配合物的积累稳定常数如下式所示:

$$\beta_3 = \frac{[LaR_3]}{[La][R]^3}$$

在本文实验条件下, 配合物的吸光度在 pH1.2 附近最大, 随着酸度增高或降低吸光度均减小, 酸度更高时有沉淀 (主要为试剂 CPAmA) 析出。

在不同酸度下, 配合物的表明稳定常数可从下式求得

$$\lg \beta'_3 = \lg \frac{A/\epsilon}{\left(C_{La} - \frac{A}{\epsilon}\right) \left(C_{CPAmA} - 3 \times \frac{A}{\epsilon}\right)^3}$$

β'_3 为配合物的表观稳定常数, ϵ 为配合物在最大吸光度时摩尔吸光系数, A 为某一酸度下测得的吸光度。

试剂 CPAmA 与 La^{3+} 配位作用, 一般认为是其 $-PO_3H_2$ 、 $-OH$ 、 $-N=N-$ 基团参与整合, 形成两个元环:

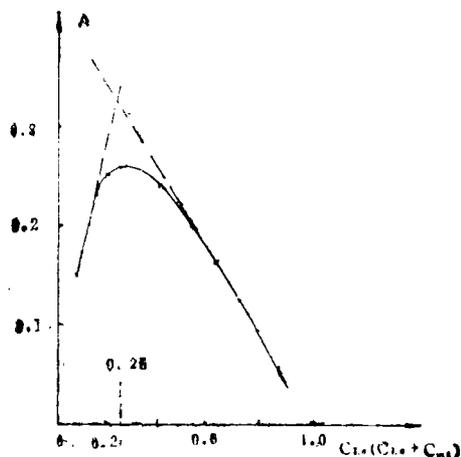
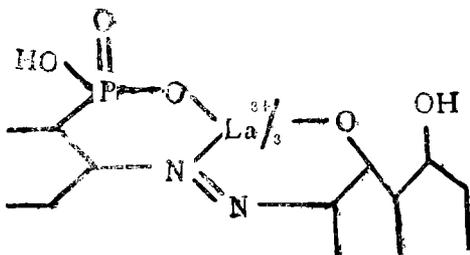


图5. 连续变化法测定La-CPAmA 配合物的组成

Fig.5 The composition of La-CPAmA complex determined by Job's continuous variation method

$$C_{La} + C_{CPAmA} = 2.98 \times 10^{-5} M$$

$$pH = 1.50 \pm 0.10$$

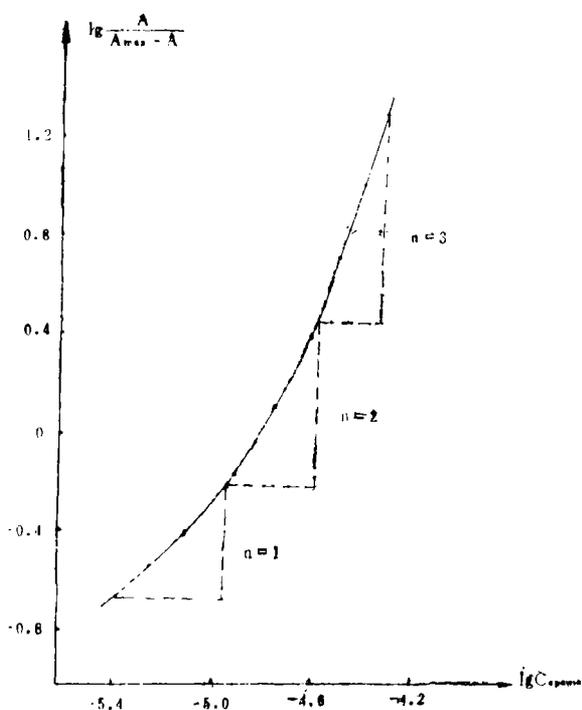


图6. 平衡移动法测定La-CPAmA配合物的组成

Fig.6 The composition of La-CPAmA complexes determined by the equilibrium shift method

$$CLa=5.76 \times 10^{-6} \quad pH=1.50 \pm 0.10$$

因此在 pH7.50 左右条件下, 配合反应不仅考虑茶环上第一羟基离解, 而且 -PO₂H₂ 的一级离解也会影响酸度, 从表观稳定常数计算累积稳定常数的算式:

$$\lg \beta_s = \lg \beta'_s + 3pK_3 + 3pK_5 - 6pH$$

实验数据与计算结果列于表 2, 求得配合物的累积稳定常数 $\lg \beta_s$ 为 50.07 ± 0.56。

表 2 1:3La-CPAmA 配合物的表观稳定常数和累积稳定常数

Table 2 Apparent Stability Constant and Accumulation Stability Constant of 1:3 La-CPAmA Complex

pH	A_{004}	$\lg \beta'_s$	$\lg \beta_s$
0.42	0.336	14.31	49.20
0.34	0.331	14.28	49.66
0.29	0.328	14.26	49.30
0.24	0.323	14.23	50.20
0.20	0.317	14.19	50.40
0.15	0.305	14.12	50.63
平均值: $\lg \beta_s$ 50.07 ± 0.56			

$$\epsilon=9.09 \times 10^4 \quad CLa \quad 5.20 \times 10^{-6} \text{ M} \quad C_{CPAmA} 3.40 \times 10^{-5} \text{ M} \quad \lambda=864 \text{ nm}$$

致谢: 承扬维达副教授提供宝贵意见特致谢忱

参 考 文 献

- [1] O'Laughlin, J. W. & Jensen, D. F., *Talanta*, **17**, 329 (1970).
- [2] Меньков, А. А., Непомн Яшал, Н. А., *Жур. Неорг. Хим.*, **22** (8), 2135 (1977).
- [3] Садчин, С. Б., *Зав. Лаб.*, **29** (2) 131 (1963).
- [4] 关禾琼、罗明珍, *化学通报* (5), 26 (1974).

- [5] Саллин, С. Б., ЛетроБá, Т. Б, и Ромáноб, П. Н., ЖЧР. Ана́л. Хим., **28** (2), 272 (1973).
- [6] Savvin, S. B., Petrova, T. L., Romanov, P. N., *Talanta*, **19**, 1437 (1972).
- [7] 上海师大有机合成室、浙江机械科学研究所, 理化检验 (6), 1 (1979).
- [8] 吴斌才、潘教麦、瞿煜心, 刘恒椽, 化学试剂 (5), 52 (1979).
- [9] 张华山、陈震华、曾云鹗, 化学试剂 (1), 1(1982).
- [10] 吴斌才、瞿煜心、刘恒椽, 理化检验 (3), 2(1981).
- [11] 薛光, 化学试剂 (6), 332(1982).
- [12] Qiu Xing-chu, Zhang Yu-sheng & Zhu Ying-puan, *Analyst*, **108**, 754 (1983).
- [13] 赵泓、朱传征、周卫良、潘教麦, 高等学校化学学报 (印刷中)
- [14] Мчк, А., Саввин, С. б., Пропписцобá, Р. Ф., Жур. Ана́л. Хим., **23** (9), 1277 (1968).
- [15] Inczedy, J., Analytical Applications of Complex Equilibrium, 101—105, Ellis Horwood, Chichester, 1976.
- [16] Фáдлеебá, Б. И., Алимáрин, И. П., Ибáноб, Б. М., Бест. Моск. Унб., Сер. Хим., (5), 44(1963).
- [17] 赵泓、乐美卿、周卫良、潘教麦, 分析化学 **11**(10), 727(1983).
- [18] Taketatsu, T., Kono, N., *Chem. Letters*, (9), 989(1974).
- [19] 竹田津富次, 能田其理子、高杉真美子, 分析化学 (日) Vol. **25** (2), 134 (1983).
- [20] Perisicjanjic, N. U., Muk, A. A. 8c Canic, V. D., *Anal. Chem.*, Vol. **45** (4) 798 (1973).
- [21] 徐钟骞、潘教麦、胡昭圣、贾锡平, 高等学校化学学报 **4**(1), 48(1983).

SPECTROPHOMETRIC STUDY ON LANTHANUM—CHLOROPHOSPHONAZO—*m*—COCH₃ (CPAmA) COMPLEX

Zhao Hong Yu Xiang-Dong Zhu Chuan-Zheng Shen Zhong-Ping Hsu Chung-Gia

(Department Chemistry, East China Normal University, Shanghai)

The properties of chlorophosphonazo-*m*-COCH₃(CPAmA) and the composition and stability of α -type complex of lanthanum with this reagent together with the formation reaction of the β -type complex were studied in

this paper. The results of this study showed that the wave length of maximum absorption shifts toward the longer wave length as the pH of reagent solution turned highed. The negative logarithm values of dissociation constants are $pK_1 = 0.39$, $pK_2 = 1.12$, $pK_3 = 2.74$, $pK_4 = 6.79$, $pK_5 = 9.73$, $pK_6 = 11.46$ (546nm). The protonation constant of the reagent in acidic medium is $\lg K_P = -2.45$ (546nm) and -2.43 (662nm).

The formation of α -type complex of La-CPAmA has a relatively wide metal/reagent mole ratio and wide pH range, and takes place quickly. The complex is also very stable. But the β -type complex is formed at the mole ratio of La/CPAmA 1.5-2.0 and pH range 1.85-2.10. The reaction takes place after certain period of time, but precipitate forms when the solution is allowed to stand for too long. The β -type complex is formed from α -type complex. Kinetic studies indicates that this is a first order reaction, its half time being 76.5 minutes.

The composition of the La/CPAMA complex, as determined by the methods of continuous variation, slope ratio and equilibrium shift, shows that the metal to-ligand ratio is 1:3; the equilibrium shift method also gives evidence for the existence of both 1:1 and 1:2 complexes.

The 1:3 complex existed in the acidic medium with excess of reagent has an accumulation stability constant $\log \beta_3$ of 50.07.

Keywords lanthanum chlorophosphoacetic acid spectrophotometry