

介质对配合物稳定性的影响

II. $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ — NaNO_3 —二氧六环—水体系

梁春余 杨家振 刘祁涛 程志华

(辽宁大学化学系, 沈阳)

本文用分光光度法确定了25℃时配阳离子 $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ 在 NaNO_3 —二氧六环— H_2O 介质中的稳定常数。溶剂组成变化范围为 0, 5, 10, 15 和 20 wt% 二氧六环, 离子强度范围为 $0.2 \sim 3.0 \text{ mole dm}^{-3}$, 溶液的 $\text{pH} = 1.5 \sim 1.6$ 。本文提出了基于 Pitzer 方程式的最小二乘多项式逼近法, 确定出各种不同组成混合溶剂中配合物的热力学稳定常数。讨论了该常数和一级介质效应与溶剂组成和介电常数的关系。

关键词: 配合物 稳定常数 Pitzer 方程 介质效应

为了了解溶剂对配合物稳定性的影响, 需要确定配合物在各种不同溶剂中的热力学稳定常数。一般地, 人们测出给定溶剂中一系列离子强度下的配合物浓度稳定常数, 再根据活度系数与离子强度的理论或经验关系, 外推至零离子强度而得热力学稳定常数。Васильев⁽¹⁻³⁾ 根据扩展的 Debye—Hückel 理论, 提出了直线外推法。我们基于 Pitzer 理论⁽⁴⁻⁶⁾ 提出了最小二乘曲线拟合法⁽⁷⁾, 在水溶液得到了满意的结果。

本文在二氧六环—水混合溶剂中, 以 NaNO_3 作为支持电解质, 维持溶液离子强度 $0.2 \sim 3.0 \text{ mole dm}^{-3}$, 用分光光度法测定 $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ 在二氧六环重量百分浓度分别为 0, 5, 10, 15 和 20 wt% 的溶剂中的稳定常数。

根据 Pitzer 的混合电解质的活度系数方程, 本文提出了最小二乘多项式逼近方法, 确定配合物热力学稳定常数, 改善了以前的曲线拟合法⁽⁷⁾。最后讨论了配合反应的一级介质效应。

实 验

由分析纯二氧六环和二次蒸馏水用称重法配制所需组成的混合溶剂。硝酸铜溶液由准确称量 99.999% 铜片溶于优级纯硝酸, 再缓慢加热赶出过量硝酸而得。硫氰化铵溶液由分析纯试剂配制, 用标准硝酸银溶液标定浓度。支持电解质硝酸钠和调节溶液 pH 值用的氢氧化钠都是分析纯试剂。

用721型分光光度计在419nm处(经波长校准)测定消光值。用UV-210型分光光度计绘制吸收曲线, 2cm玻璃吸收池。pHS-2型精密酸度计测定pH, 以邻苯二甲酸氢钾溶液校准酸度计^[14], 各测试液的pH=1.5~1.6之间。

一、配阳离子 $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ 摩尔消光系数的测定

实验表明, 在419nm处 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 NH_4SCN 和 NaNO_3 均无明显吸收(图1)。

采用类似 Tanaka 等^[8]的方法, 配制一系列 $[\text{SCN}^-] = b$ 恒定而 $[\text{Cu}^{2+}] = a$ 变化的溶液, 用 NaNO_3 保持溶液离子强度 $I = 0.20 \text{ mole dm}^{-3}$ 。若混合溶剂溶液中仅生成第一级配离子 $\text{Cu}(\text{SCN})^+$, 平衡浓度 $C \text{ mole dm}^{-3}$, 在419nm处测得消光值 $D = \epsilon C (D$

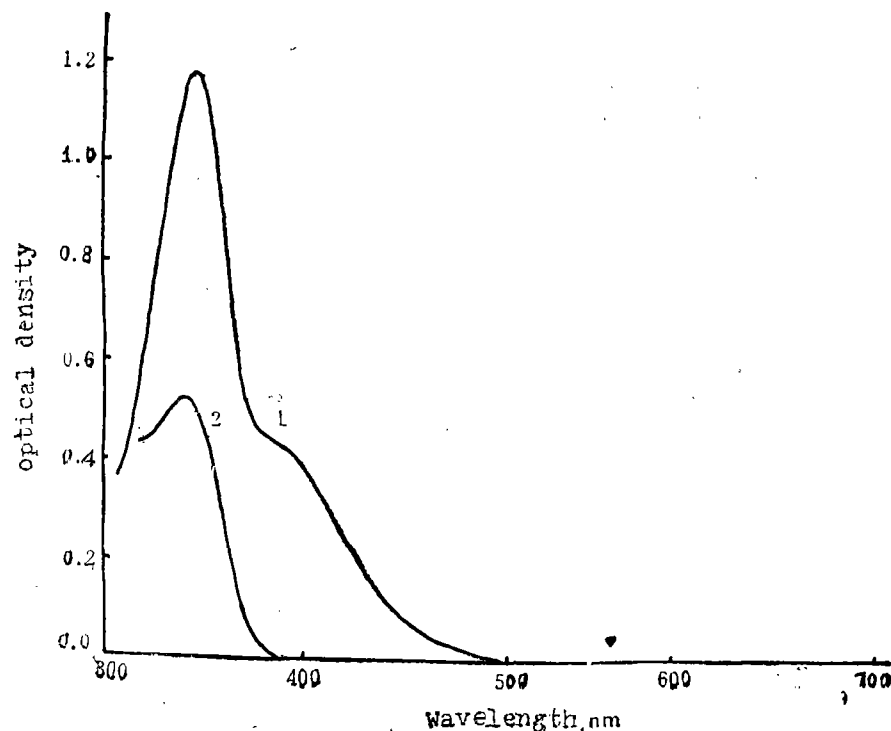


图1 $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ 在二氧六环-水混合溶剂中的吸收曲线, 25°C

Fig. 1 Absorption curves for the complex $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ in the dioxane-water mixed solvent at 25°C

1. $[\text{Cu}^{2+}] = 1.560 \times 10^{-2} \text{ mole dm}^{-3}$, $[\text{SCN}^-] = 4.0439 \times 10^{-3} \text{ mole dm}^{-3}$

2. $[\text{Cu}^{2+}] = 1.560 \times 10^{-2} \text{ mole dm}^{-3}$.

ionic strength of both solutions

$I = 0.2 \text{ mole dm}^{-3} (\text{NaNO}_3)$

值已换算至1cm液槽, 表1), ϵ 为配阳离子 $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ 的摩尔消光系数, 可得

$$\frac{ab}{D} = \frac{1}{\epsilon K} + \frac{a+b-c}{\epsilon}$$

式中 K 为配阳离子 $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ 的浓度稳定常数。根据表1数据, 在微机上作迭代计算, 求

得 ϵ 的数值列入表1的最后一列, 括号中的数字表示迭代次数, 其他细节见文献^[13]。

二、配阳离子 $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ 在各种混合溶剂和不同离子强度下稳定常数的测定

在各种不同组成的混合溶剂的溶液中, 使 $[\text{SCN}^-] = b \text{ mole dm}^{-3}$, $[\text{Cu}^{2+}] = a \text{ mole dm}^{-3}$, 用支持电解质 NaNO_3 使溶液的离子强度变化范围为 $0.2 \sim 3.0 \text{ mole dm}^{-3}$, 在 419 nm 处测定消光值 D (已换算至 1 cm 液槽), 按下式计算浓度稳定常数 K_1

$$K_1 = \frac{D/\epsilon}{(a - D/\epsilon)(b - D/\epsilon)}$$

以 $\log K$ 列入表2, 其他细节见文献^[13]。

表1 $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ 的摩尔消光系数, 419 nm , 25°C

Table 1 Extinction Coefficients of $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ at 25°C and 419 nm

solvent composition (wt% dioxane)	$b \times 10^3$ (mole dm^{-3})	$a \times 10^2$ (mole dm^{-3})	D^*	ϵ
0.00	3.2398	1.114	0.058	46.2(3)
		1.560	0.071	
		2.006	0.080	
		2.451	0.088	
		2.897	0.095	
5.00	4.0440	1.116	0.093	49.1(3)
		1.562	0.108	
		2.009	0.122	
		2.455	0.130	
		2.901	0.142	
10.00	4.0439	1.114	0.098	50.4(3)
		1.560	0.117	
		2.006	0.131	
		2.451	0.140	
		2.897	0.148	
15.00	4.0441	1.114	0.109	50.6(3)
		1.560	0.128	
		2.006	0.141	
		2.452	0.148	
		2.897	0.157	
20.00	4.0432	1.114	0.121	52.3(3)
		1.560	0.140	
		2.006	0.152	
		2.451	0.160	
		2.897	0.169	

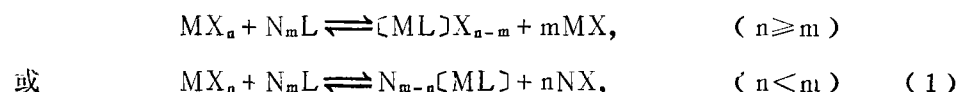
* 已换算至 1 cm 液池

optical densities for 1 cm cell

讨 论

一、各种混合溶剂中配离子 $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ 热力学稳定常数的确定

在以支持电解质 sy 维持溶液离子强度 I 恒定的溶液中, 对金属离子 M^{n+} 和配体 L^{m-} 之间的第一级配位反应



$$\text{皆有} \quad K_0 = K_1 \prod T_{ij}^{\nu_{ij}} \quad (2)$$

式中 T_{ij} 为电解质 ij 的平均离子活度系数, ν_{ij} 为每摩尔电解质 ij 离解出的离子摩尔数, 配位反应中的产物取正值, 反应物取负值; ij 分别代表电解质 MX_n , N_mL , $[\text{ML}]\text{X}_{n-m}$ 或 $\text{N}_{m-n}[\text{ML}]$ 和 NX , 将式 (2) 取对数得

$$\log K_0 = \lg K_1 + \sum \nu_{ij} \lg T_{ij} \quad (3)$$

根据 Pitzer 理论, 在混合电解质溶液中, 电解质 MX 的平均离子活度系数为

$$\begin{aligned} \lg T_{MX} = & |Z_M Z_X| f^r + \frac{2\nu_M}{\nu} \sum_a m_a \left[B_{Ma} + (\sum' m_z) C_{Ma} + \frac{\nu_X}{\nu_M} \theta_{Xa} \right] \\ & + \frac{2\nu_X}{\nu} \sum_c m_c \left[B_{cX} + (\sum m_z) C_{cX} + \frac{\nu_M}{\nu_X} \theta_{Mc} \right] \\ & + \sum_c \sum_a m_c m_a \{ |Z_M Z_X| B'_{ca} + \nu^{-1} [2\nu_M Z_M C_{ca} + \nu_M \psi_{Ma} + \nu_X \psi_{cax}] \} \\ & + \frac{1}{2} \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \left[\frac{\nu_X}{\nu} \psi_{cc'x} + |Z_M Z_X| \theta'_{cc'} \right] \\ & + \frac{1}{2} \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \left[\frac{\nu_M}{\nu} \psi_{Maa'} + |Z_M Z_X| \theta'_{aa'} \right] \end{aligned} \quad (4)$$

式中各个符号与文献[6]具有相同的意义。按照 Pitzer 的建议^[6], 忽略混合参数 θ , θ' 和 ψ 只会引起很小的误差。在测定稳定常数实验中, 通常 $[\text{M}^{n+}]$ 和 $[\text{L}^{m-}]$ 很低, (约 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ mole dm}^{-3}$), 而用以维持溶液离子强度的支持电解质浓度却很高 (约 $0.1 \sim 10 \text{ mole dm}^{-3}$)。因此, 在式 (4) 的取和中只考虑支持电解质 sy 的浓度, 则简化为

$$\begin{aligned} \lg T_{MX} = & |Z_M Z_X| f^r + \frac{2\nu_M}{\nu} m_Y [B_{MY} + m_Y Z_Y C_{MY}] \\ & + \frac{2\nu_X}{\nu} m_s [B_{sX} + m_s Z_s C_{sX}] + m_s m_Y \left[|Z_M Z_X| B'_{sY} + \frac{2\nu_M Z_M}{\nu} C_{sY} \right] \end{aligned} \quad (5)$$

表 2 二氧六环—水混合溶剂中 $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ 的稳定常数, 25°C Table 2 Stability Constants of $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ in Dioxane-Water Mixed Solvent at 25°C

wt%dioxane	0 %	5 %	10%	15%	20%				
a/mole dm ⁻³	0.05571	0.05589	0.05571	0.05572	0.05571				
b/mole dm ⁻³	0.004050	0.004044	0.004033	0.004044	0.004043				
I	logK	I	logK	I	logK	I	logK		
0.19	1.811	0.19	1.887	0.19	2.041	0.19	2.165	0.19	2.265
0.29	1.784	0.29	1.860	0.29	1.989	0.29	2.124	0.29	2.204
0.39	1.751	0.39	1.846	0.39	1.936	0.39	2.099	0.39	2.165
0.49	1.737	0.49	1.829	0.49	1.916	0.49	2.078	0.49	2.149
0.59	1.724	0.59	1.833	0.59	1.896	0.59	2.084	0.59	2.157
0.69	1.714	0.69	1.831	0.69	1.919	0.69	2.090	0.69	2.122
0.79	1.716	0.79	1.833	0.79	1.929	0.89	2.109	0.79	2.200
0.91	1.720	0.91	1.858	1.09	2.005	1.07	2.164	0.91	2.249
1.09	1.730	1.19	1.873	1.39	2.064	1.19	2.215	1.06	2.310
1.39	1.772	1.44	1.916	1.69	2.150	1.44	2.305	1.19	2.401
1.69	1.816	1.69	1.958			1.69	2.466	1.44	2.571
1.99	1.855	2.07	2.040						
2.28	1.901	2.19	2.098						
2.68	1.946	2.39	2.138						
2.96	2.040								

如果支持电解质 sy 的浓度为 m , 每摩尔 sy 离解出 ν_s, ν_y 摩尔正, 负离子, 那么 sy 产生的离子强度为 $I_{sy} = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2$, 可近似地等于溶液的总离子强度 I , 则

$$m = 2 I / \nu_{sy} |Z_s Z_y| \quad (6)$$

其中 $\nu_{sy} = \nu_s + \nu_y$, Z_s 和 Z_y 分别为支持电解质离解的正、负离子的电子电荷数。离子浓度为

$$m_s = \nu_s m = \frac{2 \nu_s I}{\nu_{sy} |Z_s Z_y|}, \quad m_y = \nu_y m = \frac{2 \nu_y I}{\nu_{sy} |Z_s Z_y|}$$

代入 (5) 式可得

$$\begin{aligned}
 \ln r_{MX} = & |Z_M Z_X| f^r + \frac{4 \nu_M \nu_Y I}{\nu \nu_{sy} |Z_s Z_y|} \left[B_{MY} + \frac{2 \nu_Y I}{\nu_{sy} Z_s} C_{MY} \right] \\
 & + \frac{4 \nu_X \nu_s I}{\nu \nu_{sy} |Z_s Z_y|} \left[B_{sx} + \frac{2 \nu_s I}{\nu_{sy} Z_y} C_{sx} \right] \\
 & + \frac{4 \nu_s \nu_y I^2}{(\nu_{sy} |Z_s Z_y|)^2} \left[|Z_M Z_X| B'_{sy} + \frac{2 \nu_M Z_M}{\nu} C_{sy} \right] \quad (7)
 \end{aligned}$$

$$\text{式中} \quad f^r = -A_\phi \left[\frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \equiv -A_\phi \Delta \quad (8)$$

$$\Delta \equiv \left[\frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right]$$

其中 A_ϕ 为 Debye—Hückel 渗透系数参数

$$A_\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N d}{1000} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{e^2}{DkT} \right)^{3/2} \quad (9)$$

$$B = \beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha^2 I} [1 - (1 + \alpha I^{1/2}) \exp(-\alpha I^{1/2})] \quad (10)$$

$$B' = \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha^2 I^2} [(1 - \alpha I^{1/2} + \frac{1}{2}\alpha^2 I) \exp(-\alpha I^{1/2}) - 1] \quad (11)$$

式中 $\beta^{(0)}$ 和 $\beta^{(1)}$ 为电解质的特征参数^[6], 是与离子强度 I 无关的常数。通常 $\alpha = 2.0$, $b = 1.2$ 。

将式 (10)、(11) 代入式 (7), 可得到

$$\ln r_{MX} = |Z_M Z_X| f^r + a_1 f_1 + a_2 f_2 + a_3 f_3 + a_4 f_4 \quad (12)$$

式中 a_i ($i=1, \dots, 4$) 都是由各电解质的 $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ 和 ν , Z 等组合的代数式, 是与离子强度 I 无关的常数, 式中 f_i ($i=1, \dots, 4$) 的具体形式为

$$f_1 = I$$

$$f_2 = I^2$$

$$f_3 = [1 - (1 + \alpha I^{1/2}) \exp(-\alpha I^{1/2})]$$

$$f_4 = [(1 + \alpha I^{1/2} + \frac{1}{2}\alpha^2 I) \exp(-\alpha I^{1/2}) - 1]$$

将 (12) 式代入 (3) 式, 并根据 $\nu_{MX}|Z_M Z_X| = \nu_M Z_M^2 + \nu_X Z_X^2$, 换成常用对数后, 可得到

$$\log K_I - \frac{\Delta Z^2 A_\phi}{1.510} \Delta = \log K_0 + \Lambda_1 f_1 + \Lambda_2 f_2 + \Lambda_3 f_3 + \Lambda_4 f_4 \quad (13)$$

式中 Λ_i ($i=1, \dots, 4$) 是与溶液离子强度 I 无关的常数。 ΔZ^2 为配位反应的产物和反应物的电荷平方差。由文献[10]的二氧六环—水混合物的密度 d 和介电常数 D 数据, 按式 (9) 计算出混合溶剂的 A_ϕ 值。在各种不同离子强度下, 式 (13) 左边为已知的实验值, 设为 y , 则在微机上按照下式

$$y = A_0 f_0 + A_1 f_1 + A_2 f_2 + A_3 f_3 + A_4 f_4 \quad (14)$$

用最小二乘多项式逼近实验值, 设 $f_0 = 1$, 则可得 $\log K_0 = A_0$, 结果列入表 3, 表中也给出了 Васильев 直线外推法⁽¹⁻³⁾ 和基于 Pitzer 方程的曲线拟合法⁽⁴⁾ 的结果。由表中数据可见, 用这几种方法求得配阳离子 $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ 的热力学稳定常数在实验误差范围内是一致的。多项式逼近法没有对 Pitzer 方程式作近似处理, 理论基础优于曲线拟合法⁽⁷⁾; 由表 3 中各数据点误差平方和可看出, 多项式逼近法也优于曲线拟合法。因此, 基于 Pitzer 方程式确定配合物热力学稳定常数的多项式逼近法是较完善的方法。

二、一级介质效应

如果 (3) 式中的活度系数 r_{ij} 是以纯水为溶剂的无限稀释溶液作为参考态时, 电解质 ij 在给定体系中的平均离子活度系数, 配位反应的热力学稳定常数为 K_0 。当以混合溶剂的无限稀释溶液作为参考态时, 则电解质 ij 在该体系中的平均离子活度系数为 r_{ij}^* , 而配位反应的热力学稳定常数 K_0^* 为

$$\ln K_0^* = \ln K_1 + \sum \nu_{ij} \ln r_{ij}^* \quad (15)$$

按照 Harned 和 Owen⁽¹¹⁾ 的观点, 式 (3) 与 (15) 之差为

$$\begin{aligned} \log \frac{K_0}{K_0^*} &= \sum \nu_{ij} \log \frac{r_{ij}}{r_{ij}^*} \\ &= \sum \nu_{ij} \log r_{0,ij} = Q_r \end{aligned} \quad (16)$$

式中 $r_{0,ij}$ 是以纯水为溶剂的无限稀释溶液作为参考态时, 电解质 ij 在混合溶剂的无限稀释溶液中的平均离子活度系数, 其对数值称为一级介质效应。因此, (16) 式中定义的 Q_r 称为配位反应的一级介质效应。

根据表 3 中的数据, 在微机上以 $\log(K_0/K_0^*)$ 对 $X_{\text{二氧六环}}$ 或 $(1/D_m - 1/D_0)$ 作线性回归, 可得到下列经验公式

$$\log \frac{K_0}{K_0^*} = k_x X_{\text{二氧六环}} \quad (17)$$

$$\log \frac{K_0}{K_0^*} = k_D \left(\frac{1}{D_m} - \frac{1}{D_0} \right) \quad (18)$$

相关系数都在 0.99 以上。式中 $X_{\text{二氧六环}}$ 为二氧六环在混合溶剂中的摩尔分数, D_m 和 D_0 分别为混合溶剂和纯水的介电常数。这些公式与我们以前的工作⁽¹²⁾ 是一致的。

比较式 (16) 和 (18) 可得

$$Q_r = k_D \left(\frac{1}{D_m} - \frac{1}{D_0} \right) \quad (19)$$

表 3 配阳离子 $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ 的热力学稳定常数和配位反应的标准迁移自由能, 25°C
 Table 3 Thermodynamic Stability Constants of Complex $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ and Standard Free Energies of Transfer for Coordination Reaction at 25°C

wt% dioxane	solvent composition X dioxane	dielectric constant D	$\log K_0$ (R)	$\log K_r^B$ (R ^B)	$\log K_r^P$			ΔG_r° kJ mole ⁻¹
					I (R ₁)	II (R ₂)	III (R ₃)	
0.00	0.0000	78.56	2.363 (0.0002)	2.296 (0.011)	2.476 (0.034)	2.420 (0.021)	2.365 (0.011)	0
5.00	0.01065	74.54	2.427 (0.0003)	2.413 (0.011)	2.587 (0.032)	2.528 (0.023)	2.440 (0.007)	-0.365
10.00	0.02221	70.42	2.619 (0.0005)	2.568 (0.025)	2.718 (0.013)	2.696 (0.012)	2.728 (0.010)	-1.46
15.00	0.03483	66.21	2.746 (0.0004)	2.724 (0.031)	2.905 (0.016)	2.913 (0.016)	2.838 (0.008)	-2.19
20.00	0.04863	61.93	2.895 (0.0002)	2.837 (0.042)	3.025 (0.018)	3.082 (0.007)	3.054 (0.006)	-3.04

注 (notes): $\log K_0$ 是 Басиньян 直线外推法的值⁽¹⁻³⁾

($\log K_r^B$ are the values of line extrapolation on the basis of BaeriseB method) $\log K_r^P$ 是 Pitzer 方程的曲线拟合法的直线、二次和三次曲线拟合值⁽⁴⁾

($\log K_r^P$ are the values of the curve-fitting on the basis of Pitzer's equation) R, R^B, R₁, R₂, R₃ 是各点误差平方和 (R's are the sum of square-error)

即一级介质效应与混合溶剂介电常数的倒数呈线性关系, k_D 称为一级介质常数。

配位反应在混合溶剂中和在纯水中的标准自由能变化之差, 称为配位反应的标准迁移自由能 ΔG_{tr}^0 (以下省略标准二字):

$$\Delta G_{tr}^0 = RT \ln \frac{K_0}{K_0^*} = RT Q_r \quad (20)$$

对应于配位反应的一级介质效应, 根据表 3 中多项式逼近法求得的 $\log K_0$, 按式 (20) 计算的 ΔG_{tr}^0 列入表 3。

离子从一种溶剂的标准溶液迁移到另一种溶剂的标准溶液的自由能变化 $\Delta G_{tr,i}^0$ 称为离子 I 的标准迁移自由能。根据 Born 公式, 离子迁移自由能可表示为

$$\Delta G_{tr,i}^0 = -\frac{N(z_i e)^2}{2} \left(\frac{1}{r_i} \right) \left(\frac{1}{D_m} - \frac{1}{D_0} \right) \quad (21)$$

式中 r_i 为离子 I 的溶剂化半径。那么, 配位反应的迁移自由能为

$$\begin{aligned} \Delta G_{tr}^0 &= \Delta G_{tr,Cu(SCN)^+}^0 - \Delta G_{tr,Cu^{2+}}^0 - \Delta G_{tr,SCN^-}^0 \\ &= \frac{Ne^2}{2} \left(\frac{1}{r_{Cu(SCN)^+}} - \frac{4}{r_{Cu^{2+}}} - \frac{1}{r_{SCN^-}} \right) \left(\frac{1}{D_m} - \frac{1}{D_0} \right) \end{aligned} \quad (22)$$

比较式 (19)、(20) 和 (22), 可得一级介质常数 k_D 为

$$k_D = \frac{Ne^2}{2 \times 2.303 RT} \left(\frac{1}{r_{Cu(SCN)^+}} - \frac{4}{r_{Cu^{2+}}} - \frac{1}{r_{SCN^-}} \right) \quad (23)$$

在一定温度下, 一级介质常数 k_D 是与体系中各离子半径有关的特征量。由此可见, 在本实验的一系列混合溶剂中, 配离子和其它离子都可用 Born 简单静电模型描述其溶剂化状态, 离子半径不随溶剂组成变化。其合理的解释可能是体系中各个离子都被极性大的溶剂—水分子 (偶极矩 $\mu = 1.85D$) 优先溶剂化, 第二组分溶剂二氧六环是非极性分子 ($\mu = 0$), 它不影响离子的溶剂化状态。

参 考 文 献

- [1] Басильев, В.П., ЖНХ, 7, 1788(1962).
- [2] Васильев, В.П., Мухина, Л.С., ЖНХ, 8, 1895(1963).
- [3] Васильев, В.П., Васильева, В.Н., ЖНХ, 22, 1160(1977).
- [4] Pitzer, K.S., *J. Phys. Chem.*, 77, 268(1973).
- [5] Pitzer, K.S. and Mayorga, G., *J. Phys. Chem.*, 77, 2300(1973).
- [6] Pitzer, K.S. and Kim, J.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 5701(1974).
- [7] 梁春余、杨家振、刘祁涛, 化学学报, 44, 213(1986).
- [8] Tanaka, N. and Takamura, T., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9, 15(1959).
- [9] Pitzer, K.S., *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, Pytkowicz,

- Rm.M., Ed., CRC Press, Boca Raton, FL, Vol.1, Chapter 7.
- [10] Jannakoudakis, D., Papanastasiou, G. and Mavridis, P.G., *J.Chim.Phys.*, **73**, 156(1976).
- [11] Harned, H.S. and Owen, B.B., *The Physical Chemistry of Electrolytic Solution*, 3rd ed., Reinhold Publishing Cor., New York, P.669(1958).
- [12] 杨家振、梁春余等, 化学学报, **43**, 113 (1985).
- [13] 刘祁涛、刘魁道、刘振荣, 化学学报, **39**, 837 (1981).
- [14] Mussini, T., Cicognini, M., Longhi, S., Rondinini, S., Covington, A.K., *Anal.Chim.Acta*, **162**, 103(1981).

INFLUENCE OF MEDIUM ON STABILITY OF COORDINATION COMPOUNDS

II. SYSTEM OF $\text{Cu}(\text{SCN})^+ - \text{NaNO}_3 - \text{DIOXANE} - \text{H}_2\text{O}$

Liang Chunyu Yang Jiazhen Liu Qitao Cheng Zhehua

(*Department of Chemistry, Liaoning University, Shenyang*)

The stability constants of $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ ion in the $\text{Cu}(\text{SCN})^+ - \text{NaNO}_3 - \text{dioxane} - \text{H}_2\text{O}$ system have been determined by spectrophotometric measurements at 25°C for 0, 5, 10, 15 and 20 wt% for dioxane in mixed solvents. The total ionic strengths of the solution are 0.2~3.0 mole dm^{-3} , and $\text{pH}=1.5\sim 1.6$ on the basis of Pitzer's theory, a method of determining thermodynamic stability constants of coordination compounds in mixed solvents by polynomial approximation has been proposed. Finally, the stability constants of $\text{Cu}(\text{SCN})^+$ ion in mixed solvents were correlated with composition or dielectric constants of mixed solvents.

Keywords coordination compound stability constant Pitzer's equation
medium effect