

介质对配合物稳定性的影响

VII. $\text{Cu}(\text{CTS})^{2-}-\text{NaClO}_4-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 体系

刘魁道 何成凤 刘祁涛

(辽宁大学化学系, 沈阳 110036)

用分光光度法于 $293 \pm 1\text{K}$ 温度下测定了由二价阳离子 Cu^{2+} 和高价阴离子 $(\text{CTS})^{4-}$ (3, 6-二磺酸根-1, 8-二羟基萘酚) 形成配阴离子 $\text{Cu}(\text{CTS})^{2-}$ 在乙醇-水混合溶剂中的稳定常数随离子强度的变化。溶剂中乙醇的重量百分数分别为 0、10、20、30、40 和 50; 每个混合溶剂中的离子强度均为 $0.1-3.0\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。分别用推广的 Debye-Huckel 方程^[1]和 Pitzer 方程^[2]计算了配离子的热力学稳定常数, 发现对本体系 Debye-Huckel 方程完全不能适用, 而基于 Pitzer 方程的多项式逼近法^[3]则可得到满意的结果。简单讨论了介质效应和配位反应的标准迁移自由能。

关键词: 配合物的稳定性 Pitzer 方程 介质效应 $\text{Cu}(\text{CTS})^{2-}$

溶剂的性质和溶液的离子强度对配合物的稳定性有很大影响。我们曾系统地研究过离子强度、支持电解质对一些配阳离子、配阴离子和中性配合物稳定性的影响^[3-7], 提出了应用 Pitzer 理论计算热力学稳定常数的新方法^[3], 将其应用于上述各种电荷类型的配合物形成的体系, 均得到满意的结果。为了进一步验证方法的适用范围, 本文报道用分光光度法测定由二价阳离子和结构更为复杂的高价阴离子 $(\text{CTS})^{4-}$ 形成配阴离子 $\text{Cu}(\text{CTS})^{2-}$ 在乙醇-水混合溶剂中的稳定性随离子强度变化的情况和计算热力学稳定常数的结果。比较了应用 Pitzer 方程和应用 Debye-Huckel 方程的结果。简单讨论了介质效应和配位反应 $\text{Cu}^{2+} + (\text{CTS})^{4-} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CTS})^{2-}$ 的标准迁移自由能。

实 验 部 分

一、试剂和仪器

高氯酸铜溶液系用优级纯的铜片溶于优级纯的硝酸中, 再加入优级纯的高氯酸, 缓慢加热赶出硝酸而得。 $(\text{CTS})^{4-}$ 溶液系用分析纯的 3, 6-二磺酸钠-1, 8-二羟基萘酚配制, 以标准氢氧化钠溶液标定其浓度。其他试剂均为分析纯, 直接称量配制溶液。

用岛津 UV-210A 型紫外-可见分光光度计测定溶液的光密度, 用雷磁-25 型酸度计测定溶液的 pH 值。

二、 $\text{Cu}(\text{CTS})^{2-}$ 摩尔消光系数的测定

根据文献^[8, 9]报道, 在 $\text{pH} < 6.0$ 时, 仅有一级配合物 $\text{Cu}(\text{CTS})^{2-}$ 形成, 溶液的 pH 值选定为 4.0。实验表明, 在波长 520nm 处 $\text{Cu}(\text{CTS})^{2-}$ 有一吸收峰, 而 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 和 $(\text{CTS})^{4-}$ 在此波

长处均无明显吸收。

按文献^[4]的方法配制一系列溶液, 其中 $[\text{CTS}]^{4-}$ 恒定为 $b = 1.096 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{Cu}^{2+}]$ 为 a , 由 $2.915 \times 10^{-3} - 9.718 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 变化。用 NaClO_4 保持各溶液的离子强度为 0.2, 在 $\text{pH} = 4.0$, 于 520nm 处测定各溶液的光密度。

按照 Tanaka 的假设^[10], 若溶液中仅生成第一级配离子[如 $\text{Cu}(\text{CTS})^{2-}$], 其平衡浓度为 $c \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 光密度 $A = \epsilon c$, ϵ 为 $\text{Cu}(\text{CTS})^{2-}$ 配离子的摩尔消光系数。可得:

$$ab / A = 1 / \epsilon K + (a + b - c) / \epsilon \quad (1)$$

式中 K 为配离子 $\text{Cu}(\text{CTS})^{2-}$ 的浓度稳定常数。

根据式 (1) 按文献^[4]的处理方法, 可得上述各种不同组成的混合溶剂中 $\text{Cu}(\text{CTS})^{2-}$ 的消光系数 ϵ 值, 由于这些 ϵ 值很接近, 采用其平均值 $\epsilon = 168.7$ 。

三、不同离子强度下配离子 $\text{Cu}(\text{CTS})^{2-}$ 稳定常数的测定

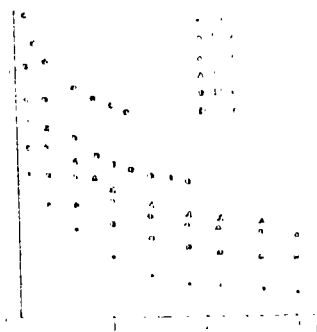
对乙醇含量为 0%, 10%, 20%, 30%, 40% 和 50% (重量百分数) 六种乙醇-水混合溶剂, 每种溶剂均配制一系列溶液, 其中 $[\text{CTS}]^{4-} = 1.096 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 5.83 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 两者浓度不变, 以 NaClO_4 为支持电解质, 控制各溶液的离子强度 I 在 0.1-3.0 之间变化。在 $\text{pH} = 4.0$, 于 520nm 处测定各溶液的光密度。按下式计算 $\text{Cu}(\text{CTS})^{2-}$ 的浓度稳定常数:

$$K = (\beta A / \epsilon) / (C_{\text{Cu}^{2+}} - A / \epsilon)(C_{\text{CTS}^{4-}} - A / \epsilon) \quad (2)$$

其中 $\beta = 1 + [\text{H}^+] / K_1 + [\text{H}^+]^2 / K_1 K_2$, $C_{\text{Cu}^{2+}}$ 和 $C_{\text{CTS}^{4-}}$ 为二价铜离子和 $(\text{CTS})^{4-}$ 的总浓度, $[\text{H}^+]$ 为溶液中的氢离子浓度, 可由溶液的 pH 值计算, K_1 和 K_2 为 $(\text{H}_2\text{CTS})^{2-}$ 在相同溶剂、相同离子强度和相同温度下的一级和二级解离常数 (实验测定), 对不同组成的溶剂在各种离子强度下的稳定常数示于图 1。

图 1 $\lg K$ 和 I 的关系

Fig. 1 Relationship between $\lg K$ and I

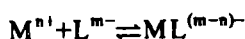


结 果 与 讨 论

图 1 画出了组成不同的乙醇-水混合溶剂中 $\text{Cu}(\text{CTS})^{2-}$ 的浓度稳定常数随离子强度变化的情况。在乙醇-水混合溶剂中曲线的形状和在纯水溶剂中相似, 先是随离子强度的增大 $\lg K$ 下降比较快, 随后 $\lg K$ 下降速度减缓, 且曲线逐渐趋于平坦。稳定常数随离子强度的变化与活度系数随离子强度变化的趋势相一致, 可以认为溶液中离子的活度系数随离子强度的变化是造成配合物稳定常数随离子强度变化的主要原因^[4]。但在每一确定离子强度下配合物的稳定常数随溶剂中有机组分的增加而增大。

一、不同组成的混合溶剂中 $\text{Cu}(\text{CTS})^{2-}$ 热力学稳定常数的计算

按照文献^[3]提出的方法试用 Pitzer 理论^[2]对各混合溶剂的实验结果由浓度稳定常数计算热力学稳定常数。对于在金属离子和配体之间只生成一级配合物的反应:



可得下式^[6,7]:

$$\lg K - \Delta Z^2 A_\phi \nabla / \ln 10 = \lg K_0 + A_1 f_1 + A_2 f_2 + A_3 f_3 + A_4 f_4 \quad (3)$$

其中 $A_\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_0 d}{1000} \right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{DKT} \right)^{3/2}$

$$\nabla \equiv FI^{1/2} / [1 + bI^{1/2} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2})]$$

$$f_1 = I$$

$$f_2 = I^2$$

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

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

A_ϕ (量纲为 $\text{K}^{1/2} \text{mol}^{1/2}$) 是 Debye-Hückel 参数, b 的标准值为 $1.2 \text{K}^{1/2} \text{mol}^{1/2}$, α 的值为 $2.0 \text{K}^{1/2} \text{mol}^{1/2}$, ΔZ^2 是配位反应产物和反应物的电荷平方差, d 和 D 为混合溶剂的密度和介电常数, $A_i (i=1-4)$ 与溶剂的组成和温度有关, 但在一定温度和确定的溶剂组成条件下是不变的常数, 它与离子强度无关。可见方程左端 $\lg K - \Delta Z^2 A_\phi \nabla / \ln 10$ 为实验值, 仅是离子强度的函数, 且近似等于 f_1, f_2, f_3, f_4 和 $\lg K_0$ 组成的多项式, 可用曲线拟合法按方程(3)由 $\lg K$ 求得 $\lg K_0$ 。得到的热力学稳定常数列于表 1。

表 1 $\text{Cu}(\text{CTS})^{2-}$ 在乙醇-水混合溶剂中和不同离子强度下的热力学稳定常数 ($293 \pm 1 \text{K}$)

Table 1 Thermodynamic Stability Constants of $\text{Cu}(\text{CTS})^{2-}$ in Mixed Solvents of Ethanol-Water with Various Ionic Strength ($293 \pm 1 \text{K}$)

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\lg K_0$	$\lg K_0^*$ (Pitzer)	$\lg K_0$ (D-H limiting formula)
0%		14.19 (± 0.022)	13.02
10%		14.78 (± 0.025)	13.35
20%		15.46 (± 0.0073)	13.87
30%		15.82 (± 0.014)	14.22
40%		16.62 (± 0.018)	14.93
50%		18.51 (± 0.011)	16.10

* $\lg K$ was taken as a average value at the fixed solvents with different ionic strength.

对于反应 $\text{Cu}^{2+} + (\text{CTS})^{4-} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CTS})^{2-}$, Васильев 公式化为^[1,5]: $\lg K_0 = \lg K + \frac{12.22I^{1/2}}{1 + 1.6I^{1/2}}$

$-bI$ 。以 $\lg K + \frac{12.22I^{1/2}}{1 + 1.6I^{1/2}}$ 对 I 作图应得直线, 但实际上对每一混合溶剂线性关系都很差, 甚至在低离子强度下 ($I < 1.0$) 也得不到满意的直线关系。这说明基于 Debye-Hückel 方程的 Васильев 公式对于本文所述的由高价阴阳离子形成的配合物体系不适用。有趣的是和以前的

结果^[5]相似,如用 $\lg K$ 对 $I^{1/2}$ 作图则在较低的离子强度区域($I < 1.0$)可得近似直线,但有机组分的含量越高这种直线关系越差,如图 2 所示。因此可以有理由认为 Debye-Hückel 极限公式 $\lg K = \lg K_0 + A' \Delta Z^2 I^{1/2}$ 的形式在低离子强度仍可适用。但由直线斜率计算 A' 值所得结果相差甚远,即 A' 已失去原来的意义。这就提供了一种保持 Debye-Hückel 公式的形式,由修改 A' 值来扩大 Debye-Hückel 方法应用范围的可能性。

由图 2 直线外推可得 $\lg K_0$ 值,所得结果也列入表 1 以作比较。由表 1 可见, $\lg K_{0(D-H)}$ 比 $\lg K_{0(Pitzer)}$ 总是偏低,而且随溶液中有机组分增加偏低越大。这进一步说明 Debye-Hückel 理论的局限性。

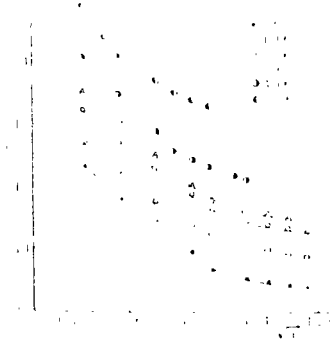


图 2 $\lg K$ 和 $\sqrt{I}$ 的关系

Fig. 2 Relationship between $\lg K$ and $\sqrt{I}$

二、介质效应和标准迁移自由能

表 1 表明, $\lg K_0$ 随溶剂中有机组分的增加和介电常数^[11]的减小而增大,介质的有机组分有利于配离子 $\text{Cu}(\text{CTS})^{2-}$ 的稳定性。反应介质的介电常数减小,使带相反电荷离子的静电作用力增强,有利于配离子的生成。实验中还发现,热力学稳定常数对混合溶剂中有机组分的摩尔分数(x_{org})或对混合溶剂介电常数的倒数($1/D$)作图均得直线,如图 3 和图 4 所示。直线的线性相关系数均超过 0.99。根据上述关系可建立如下方程:

$$\lg K_0 = K_x X_{\text{org}} + C_1 \quad (4)$$

$$\lg K_0 = K_D 1/D + C_2 \quad (5)$$

K_x 、 K_D 和 C_1 、 C_2 是溶剂在一定实验条件下的特征常数,可由直线的斜率和截距得到。

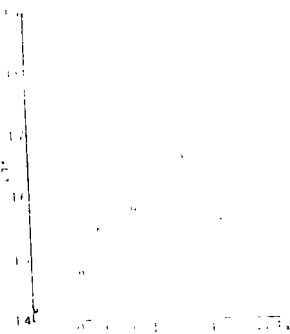


图 3 $\lg K_0$ 和 X_{org} 的关系

Fig. 3 Relationship between $\lg K_0$ and X_{org}

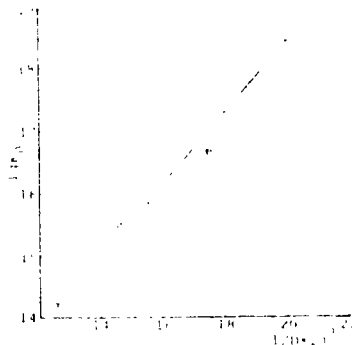


图 4 $\lg K_0$ 和 $1/D$ 的关系

Fig. 4 Relationship between $\lg K_0$ and $1/D$

在水和混合溶剂中配位反应: $\text{Cu}^{2+} + (\text{CTS})^{4-} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CTS})^{2-}$ 的标准自由能变化的差值被定义为配位反应的标准迁移自由能:

$$\Delta G_{tr}^{\circ} = -RT \ln(K_0 / K_0^H) \tag{6}$$

其中 K_0 和 K_0^H 分别是 $\text{Cu}(\text{CTS})^{2-}$ 在混合溶剂和纯水中的热力学稳定常数。 ΔG_{tr}° 值的计算结果列于表 2。

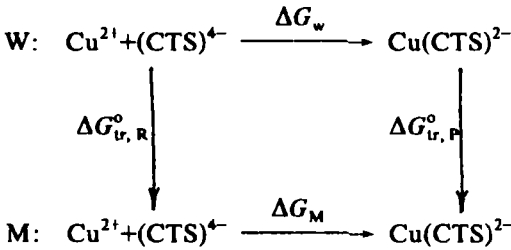
表 2 配位反应 $\text{Cu}^{2+} + (\text{CTS})^{4-} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CTS})^{2-}$ 的标准迁移自由能 $\Delta G_{tr}^{\circ}(293 \pm 1\text{K})$

Table 2 Standard Free Energy of Transfer $\Delta G_{tr}^{\circ}(293 \pm 1\text{K})$ for the Coordination Reaction $\text{Cu}^{2+} + (\text{CTS})^{4-} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CTS})^{2-}$

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\%)$	0	10	20	30	40	50
$\Delta G_{tr}^{\circ}(\text{kJ/mol})$	0.00	-3.31	-7.12	-9.14	-13.63	-24.24

表 2 表明, ΔG_{tr}° 在混合溶剂中的所有值均为负值, 且混合溶剂中有机组分含量愈高, 负数的绝对值愈大。

在混合溶剂和纯水介质中配位反应每一步的自由能变化可表示如下:



W 和 M 分别表示纯水介质和混合溶剂介质, ΔG_{tr}° 可用下式表示:

$$\Delta G_{tr}^{\circ} = \Delta G_M^{\circ} - \Delta G_w^{\circ} = \Delta G_{tr, P}^{\circ} - \Delta G_{tr, R}^{\circ}$$

下标 R 和 P 分别表示反应物和产物。

由以上讨论看出, ΔG_{tr}° 的数值实际上是由配位反应的生成物和反应物的溶剂化能大小决定。当从纯水介质迁移到混合溶剂介质时, 离子的电荷越高溶剂化能损失越大。由于所研究的体系是正负离子反应生成配离子, 配离子的电荷总是比它们组分离子的电荷低, 因而 $\Delta G_{tr, P}^{\circ}$ 的数值小于 $\Delta G_{tr, R}^{\circ}$, 所以 ΔG_{tr}° 必为负值, 而且随溶剂中有机组分的增高其绝对值越大。这就定性地说明了表 2 数据变化的趋势。进一步, ΔG_{tr}° 还可以分解为电荷有关部分 $\Delta G_{tr, e}^{\circ}$ 和电荷无关部分 $\Delta G_{tr, n}^{\circ}$ 。由表 1 和表 2 数据可见配离子的迁移自由能和稳定性分别随溶剂中有机组分的增加而绝对值增大和稳定性增强, 表明中心离子和配体之间主要是静电作用, 因而可以推断其电荷有关部分占主导地位^[7]。

参 考 文 献

- [1] (a) Vacilev, V. P., *Zh. Neorg. Khim.*, **7**, 1788(1962).
 (b) Vacilev, V. P. et al, *Zh. Neorg. Khim.*, **22**, 1160(1977).
- [2] (a) Pitzer, K. S., *J. Phys. Chem.*, **77**, 268(1973).
 (b) Pitzer, K. S. et al, *J. Phys. Chem.*, **77**, 2300(1973).
- [3] 梁存余、杨家振、刘祁涛, 化学学报 **44**, 213(1986).
- [4] 刘祁涛、刘魁道、刘振荣, 化学学报 **39**, 837(1981).
- [5] 刘祁涛、杨 鸣, 化学学报 **43**, 126(1985).
- [6] 梁存余、杨家振、刘祁涛、程了华, 无机化学 **3**, 24(1987).
- [7] Guo, L. et al, *J. Coord. Chem.*, **21**, 43(1990).
- [8] Athaval, V. T. et al, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 1947(1967).
- [9] Bancrjee, A. et al, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 995(1968).
- [10] Tanaka, N. et al, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 15(1959).
- [11] Wolley, B. M. et al, *J. Phys. Chem.*, **74**, 3908(1970).

INFLUENCE OF MEDIUM ON THE STABILITY OF COORDINATION COMPOUNDS

VII. SYSTEM OF $\text{Cu}(\text{CTS})^{2-}-\text{NaClO}_4-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$

Liu Kuidao

He Chengfeng

Liu Qitao

(Department of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036)

The stability of complex anion $\text{Cu}(\text{CTS})^{2-}$ composing of cation Cu^{2+} and anion $(\text{CTS})^{4-}$ in mixed solvents of ethanol–water with weight percentage of ethanol 0, 10, 20, 30, 40 and 50 was measured spectrophotometrically at $293 \pm 1\text{K}$ by using NaClO_4 as the supporting electrolyte with ionic strength ranging from 0.1–3.0 mol · dm⁻³. The thermodynamic stability constants of $\text{Cu}(\text{CTS})^{2-}$ in various mixed solvents have been obtained by a polynomial approximation equation based on Pitzer's theory. As a comparison, the traditional Debye–Hückel equation was used to treat the same data. The results show that this polynomial approximate method is obviously superior to the Debye–Huckel equation. It was discovered that there is a linear relation between the thermodynamic stability constants of $\text{Cu}(\text{CTS})^{2-}$ and the mole fraction of organic component in mixed solvents or the reciprocal of dielectric constants of the mixed solvents. The medium effect and the standard free energy of transfer ΔG_{tr}^0 for the coordination reaction: $\text{Cu}^{2+} + (\text{CTS})^{4-} = \text{Cu}(\text{CTS})^{2-}$ is also discussed.

Keywords:

stability of complex

Pitzer's equation

medium effect

 $\text{Cu}(\text{CTS})^{2-}$