

一种同时测定多核配离子种类和稳定常数的简便方法

李可群

(同济大学化学系,上海 200092)

摘要:针对现有测定多核配合物稳定常数的方法大多较为复杂的情形,提出了一种利用多核配离子最大分布系数来测定稳定常数的新方法,本法原理和计算简单,无需编程,并可确定溶液中存在的多核配离子种类。文章使用溶液中金属离子总浓度对数值对自由金属离子浓度负对数和自由配体浓度负对数的一阶偏微分值以及因素轮换法来确定稳定常数测定时的实验条件。镍离子与三乙醇胺以及镍离子与乙醇胺两种多核配合物体系被用于验证本文公式,计算结果与真值一致。

关键词:多核配合物;稳定常数;分布系数;最大值;斜率

中图分类号:O657.91 文献标识码:A

A simple method for simultaneously determining stoichiometry and stability constants of polynuclear complex

LI Ke-qun

(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: To avoid the complexity of existing stability constant determination methods for polynuclear complexes, we presented a new determination method by using the maximum distribution coefficients of polynuclear complex ions. This method works with simple principle and calculation, needs no programming, and can determine the stoichiometry of polynuclear complex ions existing in solution. We employed the first-order partial differentials, logarithmic value of total metal concentration in solution against negative logarithmic values of free metal concentration and that against free ligand concentration, and the factor alternation method to obtain experimental conditions for determining the stability constant. Computational results of two polynuclear complexes, which were used to verify the acquired formula, are in accordance with real values.

Key words: polynuclear complex; stability constant; distribution coefficient; maximum; slope

多核配合物稳定常数测定方法大多比较麻烦^[1],如根-节法、平均组成法等图解法原理较为复杂,一般读者不易理解;而曲线拟合法一般基于非线性优化方法,对初值要求较严,且计算复杂,需使用商品软件或进行计算机编程^[2]。同时确定测定时溶液中多核配离子种类也较为麻烦,影响这些方法的广泛应用。为此,本文提出了一种测定多核配合物稳定常数的新方法,本法原理和计算简单,无需计算机编程,并可确定溶液中多核配离子的种类。

1 基本理论

1.1 迭代法求取多核配离子稳定常数

若某时刻多核配合物溶液中金属离子 M 的总浓度为

$$C_M = \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^n i\beta_{M_iA_j} [M]^i [A]^j, \quad (1)$$

式(1)中 $\beta_{M_iA_j}$ 为多核配离子 M_iA_j 的累积稳定常数。将式(1)改写为

$$C_M = a\beta_{M_aA_b} [M]^a [A]^b \frac{\sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^n i\beta_{M_iA_j} [M]^i [A]^j}{a\beta_{M_aA_b} [M]^a [A]^b} = a\beta_{M_aA_b} [M]^a [A]^b \frac{1}{\phi_{M_aA_b}}, \quad (2)$$

式(2)中, $\phi_{M_aA_b}$ 为被研究的多核配离子 M_aA_b 中金属离子 M 的量在多核配合物溶液中金属离子总量中的百分比或分布系数(以下简称分布系数)。将式(2)两边取对数有

$$\lg C_M = \lg a + \lg \beta_{M_aA_b} - apM - bpA - \lg \phi_{M_aA_b}. \quad (3)$$

将式(3)分别对 pM 和 pA 求一阶偏微分有

$$r_M = \frac{\partial \lg C_M}{\partial pM} = -a - \frac{\partial \lg \phi_{M_aA_b}}{\partial pM}, \quad (4)$$

$$r_A = \frac{\partial \lg C_M}{\partial pA} = -b - \frac{\partial \lg \phi_{M_aA_b}}{\partial pA}. \quad (5)$$

当 $r_M = -a$ 和 $r_A = -b$ 时,由式(4)和式(5)有

$$\frac{\partial \lg \phi_{M_aA_b}}{\partial pM} = 0, \quad (6)$$

$$\frac{\partial \lg \phi_{M_aA_b}}{\partial pA} = 0, \quad (7)$$

因 $\phi_{M_aA_b}$, $[M]$ 和 $[A]$ 均不等于零,故有

$$\frac{\partial \phi_{M_aA_b}}{\partial [M]} = 0, \quad (8)$$

$$\frac{\partial \phi_{M_aA_b}}{\partial [A]} = 0. \quad (9)$$

由高等数学知识可知,此时多核配离子 M_aA_b 的分布系数 $\phi_{M_aA_b}$ 取最大值。此时式(3)转化为

$$\lg C_M = \lg a + \lg \beta_{M_aA_b} - apM - bpA - \lg \phi_{M_aA_b, \max}, \quad (10)$$

式(10)中 $\phi_{M_aA_b, \max}$ 为多核配离子 M_aA_b 的最大分布系数。忽略式(10)中 $\lg \phi_{M_aA_b, \max}$ 项,可得多核配离子 M_aA_b 累积稳定常数对数值的初值。若多核配离子分布系数 $\phi_{M_aA_b, \max}$ 较大,由式(11)得到的初值实际上接近真值。

$$\lg \beta_{M_aA_b} = \lg C_M - \lg a + apM + bpA. \quad (11)$$

将 M_aA_b 累积稳定常数对数值初值再代入式(10),即代入下式中的 $\lg \phi_{M_aA_b, \max}$ 项可得到新的 $\lg \beta_{M_aA_b}$ 。逐步迭代直至两次结果相等即为最后结果:

$$\lg \beta_{M_aA_b} = \lg C_M - \lg a + apM + bpA + \lg \phi_{M_aA_b, \max}. \quad (12)$$

1.2 因素轮换法求取多核配离子分布系数取最大值的实验条件

由 1.1 可以看出,迭代法求取多核配离子稳定常数时,需使用多核配离子分布系数取最大值的这一条件,故我们使用因素轮换法^[3]以及 $r_M = -a$ 和 $r_A = -b$ 和两个条件来求取多核配离子分布系数取最大值时的实验条件,即溶液中自由金属离子和自由配体浓度。

我们首先固定自由配体浓度为 pA , 逐步改变自由金属离子浓度, 求取多核配离子 M_aA_b 分布系数取最大值(此处非全局最大值, 下同), 即 $r_M = -a$ 时的 pM 值; 然后固定溶液中自由金属浓度为该 pM 值(固定自由金属离子浓度可采用合适的难溶电解质和恒定的沉淀剂自由配体浓度^[4]来实现), 逐步改变自由配体浓度, 求取多核配离子 M_aA_b 分布系数取最大值, 即 $r_A = -b$ 时的 pA 值; 重复上述过程直至两次实验得到的 pM 值和 pA 值相等即为最后结果。

在使用因素轮换法求取多核配离子分布系数取最大值的实验条件时, 有时会遇到搜索过程中金属离子总浓度超过实验允许范围或出现金属离子水解生成沉淀的情形。这种情形时我们可以使用尽可能接近出现两种情形的搜索结果。由式(11)至式(12)可以看出, 我们使用多核配离子分布系数最大值的目的是使得到的多核配离子累积稳定常数对数值的初值尽可能接近真值, 而使用接近出现两种情形的搜索结果也可得到满意的结果。若得到的为仅改变自由金属离子浓度时的实验结果, 式(10)和式(12)应改写为

$$\lg C_M = \lg a + \lg \beta_{M_aA_b} - apM_{r_M = -a'} - bpA - \lg \phi_{M_aA_b}, \quad (13)$$

$$\lg \beta_{M_aA_b} = \lg C_M - \lg a + apM_{r_M = -a'} + bpA + \lg \phi_{M_aA_b}, \quad (14)$$

而初值计算公式(11)应改写为

$$\lg \beta_{M_aA_b} = \lg C_M - \lg a + apM_{r_M = -a'} + bpA. \quad (15)$$

式(13)至式(15)中 pA 为固定的自由配体浓度的负对数, $pM_{r_M = -a'}$ 为尽可能接近出现两种情形时对应的自由金属离子浓度负对数, $-a'$ 为此时的 r_M 值, $\phi_{M_aA_b}$ 为此时多核配离子 M_aA_b 的分布系数。

受“单核壁”因素的影响, 一些多核配合物体系中二元配离子分布系数取最大值时其自由金属离子浓度数值很小, 此时应单独测定其稳定常数或使用文献值。

1.3 溶液中多核配离子种类的确定

确定溶液中存在的多核配离子种类是一种较为麻烦的问题。本文提出一种较为简单的方法。

我们首先按照1.1和1.2的方法确定溶液中所有可能存在的多核配离子累积稳定常数对数值的初值。再代入式(12), 若多核配合物溶液中存在某种配离子, 逐步迭代过程中其累积稳定常数对数值会收敛至真值; 若不存在某种配离子, 因式(12)中 $\phi_{M_aA_b, \max}$ 为零, 逐步迭代过程中配离子的累积稳定常数对数值会逐渐减小。依据这种方法, 可同时确定溶液中存在的多核配离子种类及它们的累积稳定常数对数值。

若受实验误差因素影响, 一些体系中不存在的多核配离子累积稳定常数对数值可能最后不能持续减小, 此时可用较快收敛至某固定值的多核配离子的累积稳定常数对数值拟合实验数据, 进一步确认排除不存在的多核配离子。

2 公式的使用

我们使用镍离子与三乙醇胺以及镍离子与乙醇胺两种多核配合物体系为例来说明公式的使用方法。

例1. Ni^{2+} (用 M 表示) 与三乙醇胺(用 A 表示) 分别形成 NiA , NiA_2 和 Ni_2A_2 配离子, 它们的累积稳定常数对数值分别为 2.92, 4.74 和 7.45^[5]; 试用本文方法求取它们的累积稳定常数。

解: 我们首先固定较大的自由配体浓度, $pA = 2.0$, 逐步改变 pM , 用溶液中金属离子总浓度对数值对 $\lg C_M$ 作 pM 一阶偏微分图, 参见图1。

由图1可以看出, 当 pM 接近 1.0 时(进一步减小时, 金属离子总浓度将超过实验允许范围), r_M 为 -2 , 说明多核配合物中金属离子最大配位数为 2; 而由多核配合物平均配位数 $n^{[1]}$ 对 pM 图可知此时平均配位数为 1.0, 说

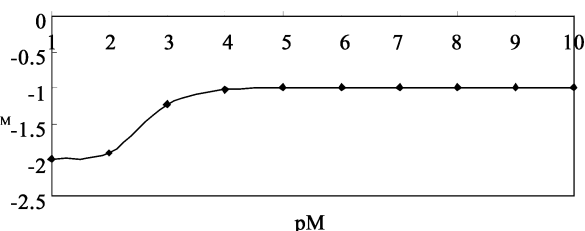


图1 与三乙醇胺配合物最大配位数的确定
Fig.1 The confirmation of maximum coordination number of and triethanolamine complex

明 Ni^{2+} 与三乙醇胺多核配合物体系中具有最大配位数者为 Ni_2A_2 , 故体系中可能存在 Ni_2A 和 Ni_2A_2 两种多核配离子; 我们使用 1.2 给出的方法来得到各种配离子分布系数取最大值的条件。由于在求取多核配离子分布系数取最大值的实验条件时均存在金属离子总浓度超过实验允许范围的现象, 故均取接近值, 参见表 1。

将表 1 中 Ni_2A 和 Ni_2A_2 的数据代入式 (15) 可得到这些配离子的累积稳定常数对数值的初值, 再将它们的初值和二元配合物累积稳定常数对数值一起代入式 (14), 得到新的多核配离子累积稳定常数对数值。迭代 20 次即可得到满意的结果 (参见表 2)。计算过程可以看出 Ni_2A_2 累积稳定常数对数值经过 20 次迭代后收敛至 7.45, 与文献值一致; 而 Ni_2A 累积稳定常数对数值一致在下降, 根据 1.3 的方法可以推断溶液中此种多核配离子不存在, 与文献结果一致。(若进一步迭代, $\lg \beta_{\text{Ni}_2\text{A}_2}$ 会收敛至更精确值, 若用低于 7.45 的数值代入式 (14), $\lg \beta_{\text{Ni}_2\text{A}_2}$ 会收敛至 7.45; 而用 $\lg \beta_{\text{Ni}_2\text{A}}$ 迭代结果代入式 (14), 则 $\lg \beta_{\text{Ni}_2\text{A}}$ 会一致下降或等于输入值, 后者因 $\lg \beta_{\text{Ni}_2\text{A}_2}$ 已收敛至真值而此时 $\lg \beta_{\text{Ni}_2\text{A}}$ 很小对 $\lg \phi_{\text{Ni}_2\text{A}}$ 中 C_M 大小的影响可忽略, 参见式 (12) 和式 (14)。

例 2. Ni^{2+} 与乙醇胺 (A) 形成 5 级二元配合物, 它们的累积稳定常数对数值分别为 3.18, 6.03, 7.77, 9.24 和 9.70, 形成的多核配离子有 Ni_2A_2 和 Ni_3A_3 , 累积稳定常数对数值分别为 7.00 和 12.83^[5]。试用本文方法求取它们的稳定常数。

解: 我们固定自由配体浓度为一较大值, $pA = 3.5$, 逐步改变 pM , 用 $\lg C_M$ 对 pM 作一阶偏微分图, 可以看出当 $pM = 0.6$ 时, r_M 接近 -3.0 ; 而由多核配合物平均配位数 \bar{n} 对 pM 图可以看出此时 \bar{n} 约为 1.0, 说明具有最大配位数的多核配离子为 Ni_3A_3 , 而溶液中可能存在的多核配离子有 Ni_2A , Ni_2A_2 , Ni_3A , Ni_3A_2 和 Ni_3A_3 共 5 种。采用 1.2 的方法可得到它们分布系数取最大值的实验条件 (参见表 3, 表中斜率非整数者系因它们的金属离子总浓度超过实验允许范围而取的近似值, Ni_3A 分布系数取最大值的实验条件不能得到)。

将表 3 中各多核配离子数据代入式 (11) 和式 (15) 可得到 Ni_2A , Ni_2A_2 , Ni_3A_2 和 Ni_3A_3 累积稳定常数对数值初值分别为 4.12, 8.45, 8.69 和 12.86, 将各初值以及二元配合物累积稳定常数对数值一起代入式 (12) 和式 (14), 逐步迭代可以发现 Ni_2A_2 和 Ni_3A_3 累积稳定常数对数值收敛至 7.00 和 12.83, 与文献值一致; 而 Ni_2A 和 Ni_3A_2 累积稳定常数对数值逐渐减小, 说明它们不存在, 与文献结果相同。

3 结论

本文提出了利用溶液中金属离子总浓度对数值对自由金属离子浓度负对数及自由配体浓度负对数的一阶偏微分值来确定多核配离子的最大分布系数, 并由此提出了一种测定多核配合物稳定常数的新方法。本文方法较现有文献方法原理和计算简单, 无需编程, 且可确定溶液中存在的多核配离子种类。2 种多核配合物体系的计算结果表明, 使用本文提出的方法来同时确定多核配合物体系配离子种类和累积稳定常数是可行的。

表 1 Ni^{2+} 与三乙醇胺稳定常数测定的实验条件

Table 1 The experimental conditions of determining stability constants of and triethanolamine complex

配离子	r_M	r_A	pM	pA	$\lg C_M$
Ni_2A	-1.48	-0.99	-0.40	4.08	0.7116
Ni_2A_2	-1.90	-1.86	0.50	3.00	0.7947

表 2 Ni^{2+} 与三乙醇胺体系稳定常数的计算结果

Table 2 Calculation results of stability constants of Ni^{2+} and triethanolamine complex

稳定常数	初值	迭代 20 次	迭代 40 次	迭代 60 次	文献值 ^[5]
$\lg \beta_{\text{Ni}_2\text{A}}$	3.69	2.38	2.11	1.94	-
$\lg \beta_{\text{Ni}_2\text{A}_2}$	7.49	7.45	7.45	7.45	7.45

表 3 Ni^{2+} 与乙醇胺体系稳定常数测定的实验条件

Table 3 The experimental conditions of determining stability constants of and ethanolamine complex

配离子	r_M	r_A	pM	pA	$\lg C_M$
Ni_2A	-1.67	-1.06	-0.88	5.12	1.065
Ni_2A_2	-2.0	-2.0	1.86	3.02	-1.009
Ni_3A_2	-2.31	-2.00	0.00	4.33	0.5041
Ni_3A_3	-2.90	-2.90	1.20	3.00	0.7327

参考文献:

- [1]张祥麟,康衡. 配位化学[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1986: 650 - 652.
- [2]周性尧,任建国. 分析化学中的离子平衡[M]. 北京:科学出版社,2000: 432 - 435.
- [3]《数学手册》编写组. 数学手册[M]. 第二版. 北京:高等教育出版社,2004: 926.
- [4]ROSSOTTI F J C,ROSSOTTI H. The determination of stability constants and other equilibrium constants in solution[M]. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc. ,1961:385.
- [5]PERRIN D D. Stability constants of metal-ion complexes, Part B: Organic ligands[M]. Oxford: Pergamon Press,1979: 88 - 89, 465 - 466.

* 简讯 *

王军民副省长、倪光南院士为省云计算产业联盟揭牌

5月25日,山东省云计算产业联盟成立大会在我院计算中心召开,省委常委、副省长王军民和中国工程院院士倪光南共同为联盟揭牌。省经信委、省发改委、省科技厅、省财政厅的相关领导以及院党委书记李海舰、副院长王英龙出席了成立大会。

王军民在视察云计算中心后表示,山东是国内重要的信息产业基地,2010年全省信息产业规模以上主营业务收入7821.8亿元,成为国民经济的重要支柱产业;电子信息产品制造业、软件和信息服务业总体规模均列全国第四。目前,我省已经建成覆盖全省的信息通信网络,在硬件条件上具备了云计算产业发展的基础,在虚拟化、云应用中间件、云安全、云服务等领域拥有较强的技术储备、实施经验和用户群体,形成了较为完整、国产化程度较高的产业链,希望通过山东省云计算产业联盟的成立,促进山东在未来万亿云计算产业链中抢占商机。倪光南认为,山东在电子信息等诸多领域基础扎实,推动云计算发展前景可观。

山东省云计算中心是国内首家实现跨区域资源整合的省级云计算中心,致力于对云计算关键共性技术进行研究,提供软件与信息化服务,全面推进信息化建设和“两化融合。”目前,联盟已吸引运营商、软件产业园区、行业用户、科研单位、软件厂商代表等近50家企事业单位加入,其中包括浪潮集团、中创软件、海尔、海信等山东诸多从事计算机产业科学研究及生产经营的单位。(本刊编辑部)