

## 研究简报

# Mn(II)、Co(II)、Ni(II)扁桃酸络合物 热力学参数的pH电位法测定

蒋莲芬 孙令仪

(昆明工学院基础部)

本文采用 pH 电位法测定不同温度下的稳定常数, 并由此求热力学参数.

### 一、实验部分

扁桃酸 (c.p. 德制): 新鲜配制并标定.

氢氧化钾溶液: 用 717 型阴离子交换树脂处理, 使其不含碳酸根并标定.

金属盐溶液均用硝酸盐, 用适当方法确定浓度. 体系的离子强度为 0.1(KNO<sub>3</sub>).

以玻璃电极和甘汞电极用 pH<sub>S-2</sub> 型酸度计在氮气氛中〔1〕测定 pH.

### 二、结果与讨论

1. 参照文献〔2〕计算加质子常数  $K_{HL}$  和络合物稳定常数  $k_{MeL+}$  (见表 1).

(1) 不同温度下的加质子常数实验条件:  $C_L = 0.0510M$ ,  $I = 0.1$ ; 实验结果与文献〔3〕符合程度较满意.

(2) 不同温度下的稳定常数实验条件:  $C_{Ni^{2+}} = 0.0138M$ ,  $C_{L-} = 0.1342M$ ,  $C_{Co^{2+}} = 0.0154M$ ,  $C_{Mn^{2+}} = 0.0191M$ ;  $I = 0.1$ .

表 1 不同温度时各金属络合物的稳定常数和加质子常数

温 度 (K)	283	288	293	298	303
$\lg k_{NiL+}$	2.18	2.07	1.94	1.82	1.70
$\lg k_{CoL+}$	1.96	1.89	1.79	1.75	1.66
$\lg k_{MnL+}$	1.94	1.86	1.80	1.73	1.61
$\lg k_{HL}$	3.30	3.28	3.27	3.25(3.19) <sup>〔3〕</sup>	3.17

对于同一温度下的  $k$  值, 基本上都符合  $k_{NiL+} > k_{CoL+} > k_{MnL+}$ , 与 Irving-Williams 顺序一致〔4〕, 预示这些络合物为高自旋的正八面体.

从配位场稳定化能(LFSE)与  $d$  电子数的关系〔4〕, 可知  $LFSE_{(d^8)} > LFSE_{(d^7)}$ , 且  $d^5$  的 LFSE 为 0, 则络合物的稳定性与 LFSE 一致, 实验结果与此相符. 即  $k_{NiL+} > k_{CoL+} > k_{MnL+}$ .

从第二电离势来看, Mn 为 15.7eV., Co 为 17.3eV., Ni 为 18.2eV.〔4〕. 第二电离势愈大的  $Me^+$ , 失去电子形成  $Me^{2+}$  时需要消耗愈多的能量,  $Me^{2+}$  获得电子放出

的能量也愈多。第二电离势愈大的  $\text{Me}^{2+}$ , 愈易接受配位体的电子对形成稳定的络合物, 实验测得的  $k_{\text{NiL}^+} > k_{\text{CoL}^+} > k_{\text{MnL}^+}$

表2 各种络合物的热力学参数

名称	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta G^\circ_{298}$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ_{298}$ (J/K·mol)
$\text{NiL}^+$	-40.42	-10.39	-100.7
$\text{CoL}^+$	-23.82	-9.98	-46.7
$\text{MnL}^+$	-21.44	-9.87	-38.8

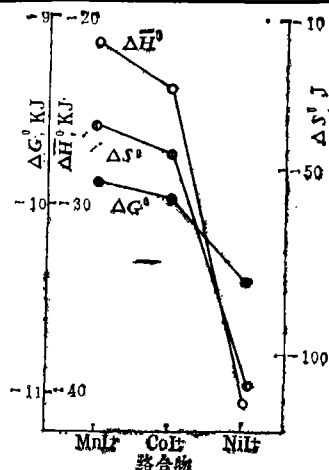
与第二电离势顺序一致。

2. 以  $\lg k$  与  $1/T$  的关系, 用图解法求出所测温度范围内的平均焓变  $\Delta \bar{H}^\circ$ 。进一步运算求得各热力学参数。结果如表2所示。

络合反应是放热反应, 从  $d \ln k / dT = \Delta H^\circ / RT^2$  可知, 温度升高,  $k$  下降, 与实验结果相符。

二价金属离子与配位体形成高自旋八面体络合物时放出的能量, 由于受 LFSE 的影响, 大小顺序为  $d^5_{(\text{Mn})} < d^7_{(\text{Co})} < d^8_{(\text{Ni})}$  [4]。反应放的热愈多,  $k$  就愈大, 表2正说明这一点。

为了便于观察  $d$  电子数与热力学函数的变化, 作右图, 从图上可看出,  $\Delta \bar{H}^\circ$  与  $\Delta G^\circ$  的递变顺序一致。而  $\text{NiL}^+$  的  $\Delta S^\circ$  最小。

络合物的  $\Delta H^\circ$ 、 $\Delta G^\circ$ 、 $\Delta S^\circ$  图

## 参 考 文 献

- [1] Rossotti, H., The Study of Ionic Equilibria, 1 Ed, 28, Longman, London, 9 (1978).  
 [2] 日本分析化学会, 错形成反应, 121, 丸善株式会社, 东京都 (1978).  
 [3] Powell, J. E. and Neilie, W. F., J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2371 (1967).  
 [4] 张祥麟, 络合物化学 (第1版), 91、113、116、117, 冶金工业出版社, 北京, 1979年。

## pH-Electrometric Determination of Thermodynamical Parameters of $\text{Mn}(\text{II})$ , $\text{Co}(\text{II})$ , $\text{Ni}(\text{II})$ Mandelate Complexes

Jiang Lianfen and Sun Lingyi

(Kunming Engineering Institute, Kunming)

The stability constants of 1:1( $\text{Me}^{2+}$ , mandelic acid) complex have been determined by pH metrically at an ionic strength 0.1 M  $\text{KNO}_3$  and at 10°C, 15°C, 20°C, 25°C, 30°C. The constants are in the order of  $\text{NiL}^+ > \text{CoL}^+ > \text{MnL}^+$  at each temperature. The free enthalpy changes are  $\text{NiL}^+ < \text{CoL}^+ < \text{MnL}^+$ , and the enthalpy change and entropy change are calculated graphically.