

氧钒(IV)-碳酸氢根水溶液配合 反应的研究*

郑臣谋 罗裕基 黄坤耀
(化学系)

摘 要

本文应用溶解度法和电子光谱研究了氧钒(IV)-碳酸氢根水溶液体系的配合反应。在 $15 \pm 2^\circ\text{C}$ ，恒定离子强度 $I = 1.0$ 的条件下，测得溶液中 $[\text{VO}^{2+}] < 0.012\text{M}$ 时，钒(IV)仅以单核配离子 $\text{VO}(\text{CO}_3)(\text{OH})^-$ 存在；当 $[\text{VO}^{2+}]$ 在 $0.014 \sim 0.035\text{M}$ 之间时，以5核配离子 $(\text{VO})_5(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_5^{5-}$ 和 $(\text{VO})_5(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_6^{6-}$ 的混合物存在；当 $[\text{VO}^{2+}] > 0.035\text{M}$ 时，则存在6核配离子 $(\text{VO})_6(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_5^{5-}$ 。同时测定了有关反应的平衡常数。

关键词 氧钒(IV)，碳酸氧钒(IV)配合物，多核配合物

VOCl_2 加入 NH_4HCO_3 溶液中，生成组成为 $(\text{NH}_4)_5(\text{VO})_6(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (I)的紫红色晶体。I含有以 CO_3^{2-} 和 OH^- 为桥的王冠状6核氧钒(IV)配阴离子 $(\text{VO})_6(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_5^{5-}$ ^[1]。在惰气下I的热分解产物 VO_2 经烧结后，得到具有电阻率突变的NTC热敏材料^[2]。除Walter^[3]曾提及 VO^{2+} 能与 CO_3^{2-} 生成配阴离子之外，碳酸氧钒(IV)水溶液的状况未见报导。

$\text{VO}^{2+}-\text{HCO}_3^-$ 体系是一个既含有 $(\text{VO})_2(\text{OH})_5^-$ 又含有三元多核配合物的复杂体系。多核配合物经典的数据模型是“根-节”法(“core-links”)^[4]。“根-节”法应用于三元体系要求较多的实验点和较大的计算量^[5]。考虑到该体系的复杂性，本文利用I与水平衡研究其水解反应，与 NH_4HCO_3 溶液平衡研究其配合作用。然后应用迭代法对配合反应进行校正，确定配合物的组成和有关反应的平衡常数。

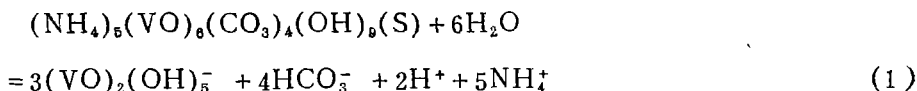
1 实验原理

1.1 $(\text{NH}_4)_5(\text{VO})_6(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_5$ 的水解反应

在 $\text{pH} < 12$ 的弱碱性介质中，钒(IV)仅以 $(\text{VO})_2(\text{OH})_5^-$ 存在^[6]，当 $\text{pH} > 12$ 时，则以 $\text{VO}(\text{OH})_3^-$ 存在^[7]。因此，在 $\text{pH} < 10$ 时，I的水解反应写为：

本文1988年9月6日收到

* 国家自然科学基金资助项目。阮文杰、莫浪参加部分工作。



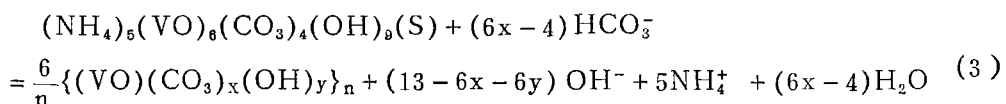
其水解常数 K_h 为:

$$K_h = [(\text{VO})_2(\text{OH})_5^-]^3 [\text{HCO}_3^-]^4 [\text{H}^+]^2 [\text{NH}_4^+]^5 \quad (2)$$

测定平衡时各离子浓度即可求得 K_h 值。

1.2 $(\text{NH}_4)_5(\text{VO})_6(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_9$ 与 HCO_3^- 的配合反应

若忽略水解反应并略去配离子的电荷, 1 与 HCO_3^- 反应的通式可表达为:



其平衡常数 K 为:

$$K = \frac{[\{ (\text{VO})(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y \}_n]^{\frac{6}{n}} [\text{OH}^-]^{(13-6x-6y)} [\text{NH}_4^+]^5}{[\text{HCO}_3^-]^{(6x-4)}} \quad (4)$$

以 $[\text{VO}^{2+}]$ 代表单核配离子 $(\text{VO})(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$ 的浓度, 式(4)两边取对数并整理得:

$$\begin{aligned} \lg[\text{VO}^{2+}] & = n(x - \frac{2}{3}) \lg[\text{HCO}_3^-] - n(\frac{13}{6} - x - y)\text{pH} - \frac{5}{6}n \lg[\text{NH}_4^+] \\ & \quad + \lg n + \frac{n}{6} \lg K + npK_w(\frac{13}{6} - x - y) \end{aligned} \quad (5)$$

上式 n 为配合物的聚合度, x 和 y 分别为与一个 VO^{2+} 配合的 CO_3^{2-} 和 OH^- 的数目, $pK_w = 14.35$ 是 15°C 水的离子积负对数。若 $[\text{NH}_4^+]$ 和 pH 恒定, 改变 $[\text{HCO}_3^-]$, 则 $\lg[\text{VO}^{2+}] - \lg[\text{HCO}_3^-]$ 直线的斜率和截距分别为 k_1 和 b_1 ; 若恒定 $[\text{NH}_4^+]$ 和 $[\text{HCO}_3^-]$, 改变 pH , 则 $\lg[\text{VO}^{2+}] - \text{pH}$ 直线的斜率和截距为 k_2 和 b_2 , 且有

$$\left\{ \begin{aligned} k_1 & = n(x - \frac{2}{3}) \end{aligned} \right. \quad (6)$$

$$\left\{ \begin{aligned} b_1 & = -n(\frac{13}{6} - x - y)\text{pH} - \frac{5n}{6} \lg[\text{NH}_4^+] + \lg n + \frac{n}{6} \lg K + npK_w(\frac{13}{6} - x - y) \end{aligned} \right. \quad (7)$$

$$\left\{ \begin{aligned} k_2 & = -n(\frac{13}{6} - x - y) \end{aligned} \right. \quad (8)$$

$$\left\{ \begin{aligned} b_2 & = n(x - \frac{2}{3}) \lg[\text{HCO}_3^-] - \frac{5n}{6} \lg[\text{NH}_4^+] + \lg n + \frac{n}{6} \lg K + npK_w(\frac{13}{6} - x - y) \end{aligned} \right. \quad (9)$$

解此四元方程组得 x 、 y 、 n 和 K 。

2 实验部分

2.1 碳酸氧钒(IV)配合物电子吸收光谱的测定

在 Ar 气流保护下将 VOCl_2 溶液与 NH_4HCO_3 溶液混合, 用稀 NaOH 溶液调节 pH 为 7.5~8.9, 用岛津 UV-240 紫外分光光度计测定其电子吸收光谱。实验在 $15 \pm 2^\circ\text{C}$ 和离子强度 1.0 下进行。

2.2 I 的水解平衡和配合平衡

I 的合成参考文献[1]。样品钒含量为 28.53~28.72% (理论量 28.71%)。实验操作如下:

按实验要求, 加入计算量的 NaCl、 NaHCO_3 或 NH_4HCO_3 , NH_4Cl 溶液, 用稀 HCl 和 NaOH 溶液小心调节到预定 pH 后, 加入 I, 搅拌 6 小时。平衡过程中释出的 OH^- 和 H^+ 用稀 HCl 或 NaOH 溶液调节以维持所需的 pH。浸出液体积为 250ml, 所有溶液和水在静置澄清前 1 小时加完。静置 30 分钟后, 吸取上层清液进行分析。在弱碱性介质中, VO^{2+} 对氧极其灵敏^[6], 故实验在高纯 Ar 气保护下进行。所用的水均经煮沸并通 Ar 气 30 分钟逐去氧。实验温度 $15 \pm 2^\circ\text{C}$ 。以 NaCl 维持离子强度为 1.0。平衡后剩余晶体经分析钠含量小于 0.088%, 钒含量不小于 28.46%, 表明体系中产生的副反应可以忽略。

2.3 分析

2.3.1 钒的测定 用硫酸亚铁容量法。

2.3.2 NH_4^+ 的测定 用蒸馏法。平衡的 $[\text{NH}_4^+]$ 按下式计算 ($K_b = 1.65 \times 10^{-5}$):

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_4^+]_{\text{实测}}}{2.74 \times 10^{-10} + [\text{H}^+]} \quad (10)$$

2.3.3 HCO_3^- 的测定 用盐酸滴定, 以甲基橙为指示剂。由于配合物也被滴定, 且配合物中一个 VO^{2+} 消耗 3 个 H^+ , 故 $[\text{HCO}_3^-]$ 按下式校正:

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{HCO}_3^-]_{\text{实测}} - 3[\text{VO}^{2+}] \quad (11)$$

3 实验结果和讨论

3.1 碳酸氧钒(IV)配合物的电子光谱

不同 $[\text{VO}^{2+}]$ 配合物的电子光谱吸收峰的波长见表 1。由表 1 可见, $[\text{VO}^{2+}] \leq 0.01$

表 1 碳酸氧钒(IV)配合物电子光谱吸收峰(nm)

Tab. 1 Electronic spectra ($\lambda_{\text{max}}, \text{nm}$) of oxovanadium(IV) carbonato complexes

$[\text{VO}^{2+}]$ (M)	λ_1	λ_2	λ_3
0.0002	426	595	775
0.0020	426	595	775
0.0050	426	595	775
0.0100	426	595	775
0.0200	423	586	769
0.0350	422	584	难辨认
0.0500	422	565	难辨认
0.1200	难辨认	575	消失

M时,吸收峰没移动且峰尖锐,表明体系仅存在一种配合物。当 $[VO^{2+}] > 0.01M$ 时,吸收峰随浓度不同而移动,说明不同 $[VO^{2+}]$ 时产生不同的配合物;在这浓度下峰变宽且随 $[VO^{2+}]$ 增大 λ_1 和 λ_3 (均为肩峰)逐渐变得难辨认甚至消失,预示着这浓度下存在着多种配合物。

3.2 $(NH_4)_5(VO)_6(CO_3)_4(OH)_6$ 的水解平衡

水解平衡的实验结果及按式(2)计算得到的水解常数 K_h 列于表2。 K_h 的平均值为 2.75×10^{-34} 。这一数值与合成I的实验结果是相符合的。在制取I时,若 $VOCl_2$ 加入速度较快,由于局部 $[HCO_3^-]$ 过低而会生成 $VO(OH)_2$ 沉淀影响晶体纯度。利用 K_h 值和反应 $(VO)_2(OH)_5^- + H^+ = 2VO(OH)_2(S) + H_2O$ 的 $K_{sp} = 10^{-11.1(6)}$,可以

表2 I的水解反应实验结果
Tab. 2 Experimental results of hydrolytic reaction of I

pH	$[NH_4^+]$ (M)	$[HCO_3^-] \times 10^3$ (M)	$[(VO)_2(OH)_5^-] \times 10^3$ (M)	K_h $\times 10^{35}$
9.05	0.318	12.4	9.33	4.95
8.23	0.390	6.93	5.20	10.20
8.00	0.399	8.01	6.01	90.30
7.97	0.493	4.43	3.32	4.71

计算实际合成I时不产生 $VO(OH)_2$ 沉淀的 $[NH_4HCO_3]$ 。计算结果是,在 $pH = 7$ 时,当 $[NH_4HCO_3] > 0.16M$,不会产生 $VO(OH)_2$ 沉淀。实测合成I时不产生 $VO(OH)_2$ 沉淀的 $[NH_4HCO_3]$ 约为 $0.22M$ 。与理论计算的相比略有偏差,这主要是由离子强度引起的。合成实验的离子强度大于1,而 K_h 和 K_{sp} 分别是在 $I = 1.0$ 和 0.1 时测定的。

3.3 $(NH_4)_5(VO)_6(CO_3)_4(OH)_6$ 与 HCO_3^- 的配合平衡

恒定 pH 和 $[NH_4^+]$ 时 $[VO^{2+}]$ 随 $[HCO_3^-]$ 的变化如图1(实线)所示。由于 $[HCO_3^-]$ 减小时,体系产生水解,钒除以配合物形式存在外,部分以 $(VO)_2(OH)_5^-$

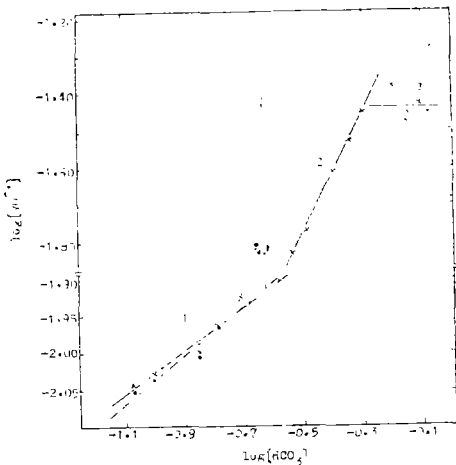


图1 $lg[VO^{2+}] - lg[HCO_3^-]$ 关系图

Fig. 1 Plot of $lg[VO^{2+}]$ vs. $lg[HCO_3^-]$

$pH = 8.20 \pm 0.02$, $[NH_4^+] = 0.399 \pm 0.011M$

× ——— 原始实验值, ····· 水解校正值

1. $[VO^{2+}] \leq 0.012M$

2. $0.014M \leq [VO^{2+}] < 0.035M$

3. $[VO^{2+}] > 0.035M$

存在, 必须从总钒量中扣除去这一钒量。为此由式(2)再根据实验点的 $[HCO_3^-]$ 、 $[NH_4^+]$ 和 pH 值, 计算了不同实验点的 $[(VO)_2(OH)_5^-]$, 从而得到平衡的配合物钒浓度。图 1 的虚线是经校正后的结果。

图 2 是恒定 $[HCO_3^-]$ 和 $[NH_4^+]$ 时 $[VO^{2+}]$ 随体系 pH 变化的实验和经水解校正的结果。由于实验是在改变 pH 的条件下进行的, 尽管 $[NH_4^+]$ 实测恒定平衡的 $[NH_4^+]$ 仍会略有差别。计算上为了保持 $[NH_4^+]$ 的恒定, 我们取实验中点的 pH 值按式(10)校正得到平衡的 $[NH_4^+]$ 值作为恒定值。对图 2 中的线 1, 中点 pH 7.85, 得 $[NH_4^+] = 0.382M$; 对线 2, 中点 pH 8.15, 得 $[NH_4^+] = 0.215M$ 。

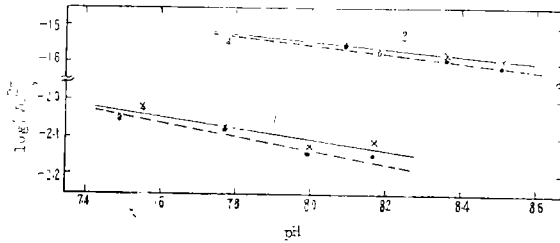


图 2 $lg[VO^{2+}]$ -pH 关系图

Fig. 2 Plot of $lg [VO^{2+}]$ vs. pH

x —— 原始实验值, ····· 水解校正值

1. $[VO^{2+}] < 0.012M$, $[NH_4^+] = 0.382 \pm 0.009M$, $[HCO_3^-] = 0.0366 \pm 0.0036M$

2. $0.014M < [VO^{2+}] < 0.035M$, $[NH_4^+] = 0.215 \pm 0.008M$, $[HCO_3^-] = 0.0923 \pm 0.0077M$

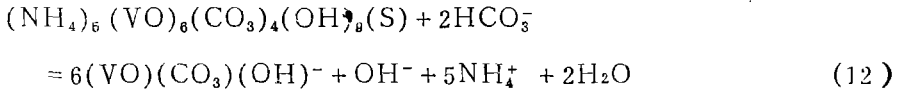
用最小二乘法计算得到的图 1 各直线的 k_1 和 b_1 及图 2 各直线的 k_2 和 b_2 ($|r| > 1.50 \times 10^{-2}$) 列于表 3。将这些值和相应恒定的 pH、 $[NH_4^+]$ 和 $[HCO_3^-]$ 值分别代入式(6)~(9)的方程组, 得到的 x、y、n 和 K 值也列于表 3 中。从表 3 可见, 当

表 3 实验和数据处理结果

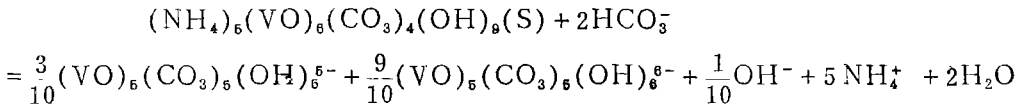
Tab. 3 The results of experiment and data processing

项目	$[VO^{2+}] \leq 0.012M$			$0.014 \sim 0.035M$		
	原始实验	K_A 校正值	$(VO)(CO_3)(OH)^-$ 合理值	原始实验	K_A 校正值	$(VO)_2(CO_3)_5(OH)_5^{7-}$ 合理值
k_1	0.306	0.334	0.333	1.625	1.625	1.667
$-b_1$	1.719	1.693	1.698	0.983	0.983	0.958
$-k_2$	0.133	0.163	0.167	0.0706	0.0891	0.0850
$-b_2$	1.033	0.823	0.803	0.985	0.839	0.882
x	0.777	0.982	1.000	0.993	0.996	1.000
y	1.342	1.031	1.000	1.170	1.153	1.150
n	2.773	1.061	1.000	4.981	4.946	5.000
K		3.97×10^{-18}	4.54×10^{-19}	1.48×10^{-4}	2.05×10^{-5}	2.38×10^{-5}

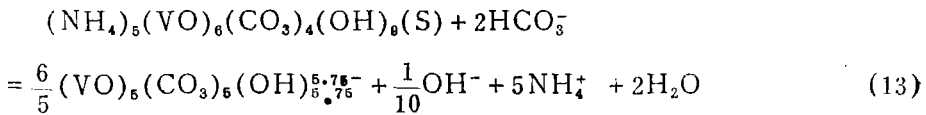
$[\text{VO}^{2+}] \leq 0.012\text{M}$ 时, 经水解校正的结果与 $(\text{VO})(\text{CO}_3)(\text{OH})^-$ 的合理值吻合, 且与电子光谱的结果一致, 即体系仅存在着组成为 $(\text{VO})(\text{CO}_3)(\text{OH})^-$ 的单核配合物. 把 $x = y = n = 1$ 代入方程组, 得到的 $K_1 = 4.54 \times 10^{-10}$ 就是 (12) 式的平衡常数:



对于 $[\text{VO}^{2+}] = 0.014 \sim 0.035\text{M}$, 表 3 表明, 结果与组成为 $(\text{VO})_5(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_8^{5-}$ 的合理值很吻合. 组成 $(\text{VO})_5(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_8^{5-}$ 表示体系存在 $(\text{VO})_5(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_5^{5-}$ 和 $(\text{VO})_5(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_8^{5-}$ 两种五聚体, 比例为 1:3. 这与电子光谱的结果也一致. 体系中同时存在着两种十分相似的配合物, 它们电子光谱的相互迭加使得吸收峰变宽. 因此反应可写成:



或简写为:

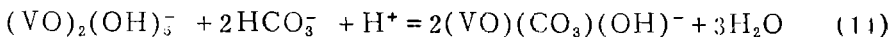


其平衡常数 $K_2 = 2.38 \times 10^{-5}$.

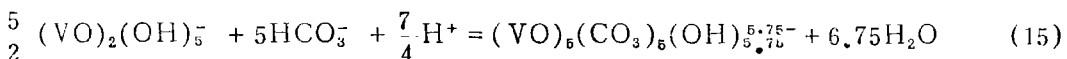
当 $[\text{VO}^{2+}] > 0.035\text{M}$ 时, 体系不稳定, 已溶解的 VO^{2+} 有时易从溶液中重新结晶, 因而浸出的 $[\text{VO}^{2+}]$ 不随 $[\text{HCO}_3^-]$ 的改变而呈规则变化, 导致图 1 这部分实验点凌乱 (直线 3). 但是下面几点足以判定体系存在六聚体 $(\text{VO})_6(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_8^{5-}$ 和其他物种. ①图 1 中一些点落在直线 3 两旁, 而直线 3 的斜率 $k_1 = 0$, 说明固液相配离子组成相同; ②浸出液有时重结晶速度很快, 预示着溶液中的 NH_4^+ 与 $(\text{VO})_6(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_8^{5-}$ 结合成 1; ③与 0.035M 的电子光谱比较, 高浓溶液的 λ_2 移动, 即生成新的物种, 这应是 $(\text{VO})_6(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_8^{5-}$ 存在的证据; 而吸收峰变宽肩峰变得不可辨认, 则表示还存在其他物种如五聚体.

3.4 其它反应

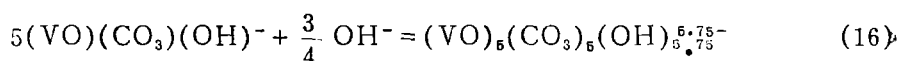
令 $K_L = \left(\frac{K_1}{K_h} \right)^{\frac{1}{3}} K_w^{-\frac{1}{3}} = 7.17 \times 10^9$, 则 K_L 为羟基氧钒 (IV) 离子与 HCO_3^- 配合反应生成单核配离子的常数:



令 $K'_L = \left(\frac{K_2}{K_b} \right)^{\frac{6}{5}} K_w^{-\frac{1}{12}} = 2.04 \times 10^{25}$, 则 K'_L 为式 (15) 的平衡常数:



令 $K_A = \left(\frac{K_2}{K_1}\right)^{\frac{5}{6}} = 2.71 \times 10^{11}$, 则 K_A 为缩合反应(16)的缩合常数:



参 考 文 献

- [1] Mak Thomas C W et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1597
 [2] 罗裕基等, 中山大学学报(自然科学)论丛(7), 化学论文集, 1985, 86
 [3] Walter R I, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 6(1958), 58
 [4] Sillen L G, *Acta. Chem. Scand.*, 8(1954), 299, 318
 [5] Martell A E, *Coordination Chemistry(I) Van Nostrand-Reinhold*, New York, 1971, 491
 [6] Komura A et al., *Bull. Chem. Soc.*, 50(1977), 11, 2927
 [7] Iannuzzj M M et al., *Inorg. Chem.*, 14(1975), 12, 2895

Studies on Coordination Reactions of Oxovanadium(IV)- Hydrocarbonate System in Aqueous Solution

Zheng Chenmou* Luo Yuji Huang Kunyao

Abstract

The coordination reactions for oxovanadium(IV)-hydrocarbonate system in aqueous solution have been studied by solubility equilibria and electronic spectroscopy. At $15 \pm 2^\circ\text{C}$ and at a constant ionic strength ($I = 1.0$), it has been confirmed that only the mononuclear coordinate ion $(\text{VO})(\text{CO}_3)(\text{OH})^-$ is presented as the vanadium(IV) species in $[\text{VO}^{2+}] < 0.012\text{M}$ solution, and found that the mix of the pentanuclear coordinate ions $(\text{VO})_5(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_5^{6-}$ and $(\text{VO})_5(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_5^{6-}$ are in $[\text{VO}^{2+}] = 0.014 \sim 0.035\text{M}$ solution and the hexanuclear coordinate ion $(\text{VO})_6(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_9^{5-}$ is in $[\text{VO}^{2+}] > 0.035\text{M}$ solution. The values of the equilibrium constants of certain reactions have also been estimated.

Keywords oxovanadium(IV), oxovanadium(IV) carbonato complex, polynuclear complex

* Department of Chemistry