

Cr^{3+} 的水解聚合作用的研究

IX. 在顺丁烯二酸存在下用计算机修正作图结果

罗勤慧* 任建国** 沈孟长 屠庆云

(南京大学配位化学研究所, 南京)

在 60°C 和恒定离子强度下, 用平衡 pH 法研究顺丁烯二酸存在下 Cr^{3+} 的水解和聚合作用。 Cr^{3+} 和顺丁烯二酸同时以三种不同的浓度 0.006 、 0.008 和 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 存在, Cr^{3+} 在水溶液中的状态用作图法和 pqr 分析法测定, 发现有如下粒子存在: $[\text{CrA}]^+$, $[\text{Cr}(\text{OH})\text{A}]$, $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2\text{A}_2]$ 。作图法的结果用计算机进行修正, 计算了约 50 个数据点。所有粒子的水解常数均得到了良好的拟合。结果表明, 使用 LEMIT 程序计算能比作图法所得的结果更为精确。此外还讨论了在顺丁烯二酸存在下 Cr^{3+} 的聚合机理。

第 VII 报^[1]报道了我们用自编的 LEMIT 程序对复杂的水解体系进行 pqr 分析, 以求得配合物的最佳组成和水解聚合常数。本文研究在顺丁烯二酸存在下三价铬离子的水解聚合状态。鉴于羧酸和 Cr^{3+} 的配合物有多种用途, 故历来引起人们的重视^[2,3]。例如, 顺丁烯二酸在制革工业中用作蒙面剂, 对 Cr^{3+} 的水解聚合起抑制和调节作用, 这与 Cr^{3+} 和顺丁烯二酸 (H_2A) 及 OH^- (或 H^+) 三组分在溶液中的水解平衡有关。但由于 Cr^{3+} 的惰性, 有关这方面的工作尚缺乏定量的研究。我们取 Cr^{3+} 与 H_2A 的浓度之比为 1:1, 在 0.006 、 0.008 和 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 三种浓度范围内进行研究。首先用作图法处理, 所得的主要粒子(离子或分子)为 $[\text{CrA}]^+$ 、 $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2\text{A}_2]$, 然后用计算机对配合物 $\text{H}_p\text{M}_q\text{A}_r$ 进行 pqr 组成分析^[4], 共计算了 50 个数据点, 所得结果除作图法所获得者外, 还发现 $[\text{Cr}(\text{OH})\text{A}]$ 亦为主要粒子, 两种方法计算的水解常数和形成常数稍有差异, 这是由于作图法作了近似处理, 所得结果较为粗糙, 用 LEMIT 程序得到的结果更为精确。

实 验

试剂 顺丁烯二酸和 NaNO_3 均为 A. R. 级, 用前经重结晶处理。 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为 A. R. 级, 使用前按 I 报^[5]处理。

仪器 pH 计为美国 Corning 公司产品, 130 型, 精度 $\pm 0.001 \text{ pH}$, 用配套的复合电极测定。

实验方法 配制含 Cr^{3+} 的浓度为 0.006 、 0.008 和 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的溶液三组, 其中 Cr^{3+} :顺丁烯二酸 = 1:1, 每组十余份, 每份溶液含有 NaNO_3 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 并分别保持相同的 Cr^{3+} 及顺丁烯二酸的浓度, 而用 HNO_3 和 NaOH 溶液调节至不同的 pH 值, 将溶液置于

1985 年 5 月 31 日收到。前报见高等学校化学学报, 待发表。

** 现在武汉大学化学系。

表 1 实验测定的 pH 值和一些计算结果

$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$: $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, NaNO_3 : $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 总体积 250 mL ,
 HNO_3 : $0.1683 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, NaOH : $0.3953 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

HNO_3 (mL)	NaOH (mL)	pH	α^*	$[\text{Cr}] \times 10^2$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	$(c_B - b)h^2b^{-2} \times 10^*$	$2 \times 10^{-3}b^2h^{-4}$
20		1.635	-1.346	0.5556	0.7735	0.2140
10		1.726	-0.673	0.4678	0.8590	0.3509
5.06		1.755	-0.340	0.4120	1.070	0.3555
0		1.815	0	0.3682	1.090	0.4934
	1.92	1.873	0.304	0.3270	1.130	0.6639
	3.16	1.905	0.500	0.2981	1.224	0.7406
	4.43	1.937	0.700	0.2682	1.359	0.8056
	5.69	1.978	0.900	0.2400	1.460	0.9409
	6.96	2.020	1.100	0.2118	1.603	10.78
	8.22	2.064	1.300	0.1838	1.800	12.18
	9.49	2.121	1.500	0.1572	1.955	15.06
	10.75	2.182	1.700	0.1309	2.194	18.32
	12.02	2.254	1.900	0.1056	2.492	23.12
	12.65	2.292	2.000	0.9319	2.721	25.57
	13.28	2.335	2.100	0.8117	2.982	28.83
	13.91	2.378	2.200	0.6940	3.389	31.32
	14.55	2.431	2.300	0.5813	3.830	35.80
	15.18	2.488	2.400	0.4726	4.505	39.99

* 单位相约去, 无因次。

60°C 下恒温, 直至一周内溶液 pH 值变化小于 0.01 pH , 所得的部分结果列于表 1。

顺丁烯二酸的质子化常数系在相同条件下按常法测定, 得到

$$\lg \beta_1^H = 5.610, \lg \beta_2^H = 7.398.$$

所有数据计算均用 LEMIT 程序在 Honeywell DPS8/49 计算机上完成。

实验结果处理

体系组成的作图估计及配合物形成常数的计算 以每摩尔配体所消耗的碱(或酸)的摩尔数 α 对 pH 作图, 得图 1。图 1 中还引入了在相同条件下 $0.012 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 顺丁烯二酸的部分滴定曲线, 以资比较。

从图 1 可见, 在相同 α 值下, 有 Cr^{3+} 存在时, 体系的 pH 值大大低于无 Cr^{3+} 时的滴定结果, 且 Cr^{3+} 与顺丁烯二酸(H_2A)的滴定曲线在 $\alpha=1$ 和 2 时无明显突跃, 这说明了 Cr^{3+} 在配位的同时发生了水解。

考虑到水解的 Cr^{3+} 易聚合的特性, 假定体系中占优势的粒子为 $[\text{CrA}]^+$ 和 $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2\text{A}_2]$, 它们在溶液中有如下平衡:



以上各式中均略去了电荷, $[\]$ 表示括号内粒子的平衡浓度。



$$K_{-222} = \frac{[\text{Cr}_2(\text{OH})_2\text{A}_2][\text{H}]^6}{[\text{Cr}]^2[\text{H}_2\text{A}]^2} \quad (2)$$

在所假设的模型下,物料平衡方程为:

$$c_B = [\text{Cr}] + [\text{CrA}] + 2[\text{Cr}_2(\text{OH})_2\text{A}_2] \quad (3)$$

$$c_A = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}] + [\text{A}] + [\text{CrA}] + 2[\text{Cr}_2(\text{OH})_2\text{A}_2] \quad (4)$$

上两式中 c_B 和 c_A 分别表示 Cr^{3+} 和 H_2A 的总浓度。本文研究体系的 pH 值较低,故在近似处理中假定 $[\text{HA}]$ 和 $[\text{A}]$ 的浓度较小,予以忽略。因

$$c_B : c_A = 1,$$

$$\text{故} \quad [\text{Cr}] = [\text{H}_2\text{A}]$$

为简明起见,令

$$[\text{Cr}] = b, [\text{H}] = h,$$

则

$$[\text{CrA}] = K_{011}b^2h^{-2} \quad (5)$$

$$[\text{Cr}_2(\text{OH})_2\text{A}_2] = K_{-222}b^4h^{-6} \quad (6)$$

由(3)、(5)和(6)得:

$$(c_B - b)h^2b^{-2} = K_{011} + 2b^2K_{-222}h^{-4} \quad (7)$$

如果以上假定的模型能反映实际情况,则以 $(c_B - b)h^2b^{-2}$ 对 $2b^2h^{-4}$ 作图应得到一条直线,由直线的截距可得到 K_{011} ,由斜率可得到 K_{-222} 。

由于体系的复杂性,从物料平衡和电荷平衡方程均无法直接求出(7)式中的 b ,只有用迭代法求解。按下列步骤进行。

假定未配位的 $[\text{HA}]$ 和 $[\text{A}]$ 很小,则反应中放出的 H^+ 浓度为:

$$h + [\text{NaOH}] = 2[\text{CrA}] + 6[\text{Cr}_2(\text{OH})_2\text{A}_2] \quad (8)$$

式中 $[\text{NaOH}]$ 为加入 NaOH 的总浓度,结合(3)、(8)两式得:

$$K_{011}b^2 + 3bh^2 + (h^3 + h^2[\text{NaOH}] - 3c_Bh^2) = 0 \quad (9)$$

先给定 K_{011} 的初值,由(9)式求出 b ,再代入(7)式又可求出 K_{011} ,如此反复迭代,直至两次迭代的 K_{011} 之差值达到迭代精度为止。本文对三种浓度的实验点分别作了计算,现将 Cr^{3+} 浓度为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的计算结果列于表 1。所得的平衡常数值如下:

Cr^{3+} : $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $K_{011} = 5.926 \times 10^{-2}$, $K_{-222} = 8.993 \times 10^{-5}$ (相关系数 $R = 0.9769$, 标准偏差 $S = 1.274 \times 10^{-2}$)

对三组数据共 55 个实验点同时计算的结果为:

$$K_{011} = 6.725 \times 10^{-2}, K_{-222} = 9.253 \times 10^{-5} \quad (R = 0.9751, S = 2.142 \times 10^{-2})$$

将三组数据一起迭代回归的结果,以 $(c_B - b)h^2b^{-2}$ 对 $2 \times 10^{-3}b^2h^{-4}$ 作图,得图 2。

由图 2 可见,绝大部分实验点均落在一条直线上,说明以上假定的模型基本符合客观实

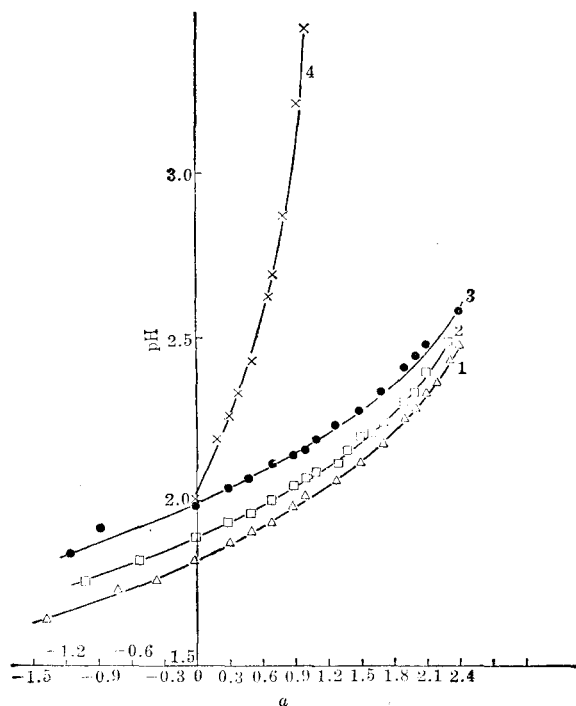


图 1 pH 对 α 作图

- 1— $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Cr}^{3+} + 0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{A}$;
- 2— $0.008 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Cr}^{3+} + 0.008 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{A}$;
- 3— $0.006 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Cr}^{3+} + 0.006 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{A}$;
- 4— $0.012 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{A}$

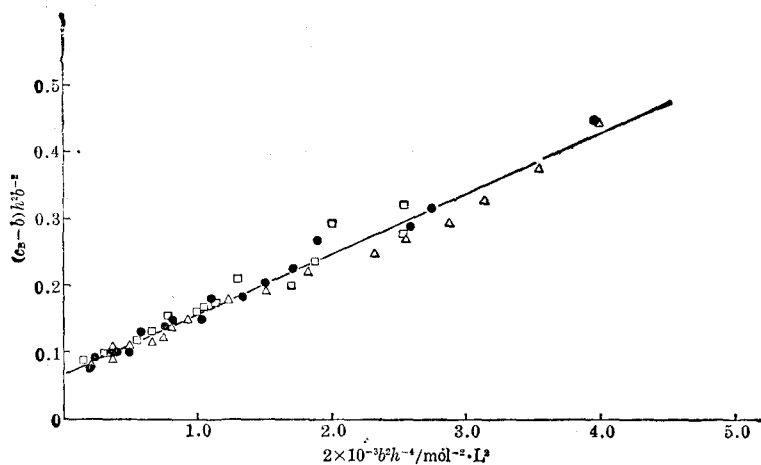


图2 $(c_B - b)h^2b^{-2}$ 对 $2 \times 10^{-3}b^2h^{-4}$ 作图
 \triangle —0.010 mol·dm⁻³; \square —0.008 mol·dm⁻³; \bullet —0.006 mol·dm⁻³

际。

由三组数据获得的结果计算形成常数 β_{011} 和 β_{-222} 。

$$\lg \beta_{011} = \lg K_{011} + \lg K_1^H + \lg K_2^H \quad (10)$$

$$\lg \beta_{-222} = \lg K_{-222} + 2\lg K_1^H + \lg K_2^H - 2\lg K_w \quad (11)$$

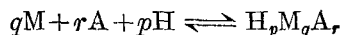
式中 K_1^H 和 K_2^H 分别为逐级质子化常数, K_w 为水的离子积。在 60°C 时,

$$\lg K_1^H = 5.610, \quad \lg K_2^H = 1.788, \quad \lg K_w = -13.017.$$

由(10)和(11)式得到:

$$\lg K_1 = 6.226, \quad \lg \beta_{-222} = 36.80$$

用计算机修正作图结果 假定溶液中金属离子 M 按下式生成多核配合物 $H_pM_qA_r$ (p, q, r 均为整数, p 为负值表示发生水解)。



$$\beta_{pqr} = \frac{[H_pM_qA_r]}{[H]^p[M]^q[A]^r} \quad (12)$$

对每实验点应满足以下质量平衡方程:

$$T_{Hi} = [H]_i + \sum_{j=1}^n p_j \beta_{p_j q_j r_j} [H]_i^{p_j} [M]_i^{q_j} [A]_i^{r_j} \quad (13)$$

$$T_{Mi} = [M]_i + \sum_{j=1}^n q_j \beta_{p_j q_j r_j} [H]_i^{p_j} [M]_i^{q_j} [A]_i^{r_j} \quad (14)$$

$$T_{Ai} = [A]_i + \sum_{j=1}^n r_j \beta_{p_j q_j r_j} [H]_i^{p_j} [M]_i^{q_j} [A]_i^{r_j} \quad (15)$$

式中 i 为实验点序号 ($i=1, 2, \dots, k$), j 为配合物的序号 ($j=1, 2, \dots, n$), T_{Hi} , T_{Mi} , T_{Ai} 分别为第 i 点时溶液的总酸度, 金属离子和配体的总浓度。本文采用 Newton-Raphson 法和 Gauss-Newton 法进行循环求解, 直至误差平方和 U 值最小为止。

$$U = \sum_{i=1}^k (T_{Hi}^{cal} - T_{Hi}^{exp})^2 \quad (16)$$

式中 T_{Hi}^{cal} 和 T_{Hi}^{exp} 分别表示总酸度的计算值和实验值。

为了确定水解产物的组成, 按照 VII 报^[1]所用的方法, 对配合物 $H_pM_qA_r$ 的组成用计算机

进行分析(即 pqr 分析)首先假定溶液中只有一种组成的配合物存在,或者只有一种配合物占优势,系统地改变 p 、 q 和 r ,用 LEMIT 程序进行运算,由(13)~(16)式求得各粒子近似的稳定常数和 U 值。图 3 为配位羟基数为 0~4 的 q , r 图,纵坐标为粒子中金属的数目 q ,横坐标为配位的顺丁烯二酸根的数目 r ,图中数值为 $U \times 10^5$ 。所有数据均为 55 个点合算的结果。

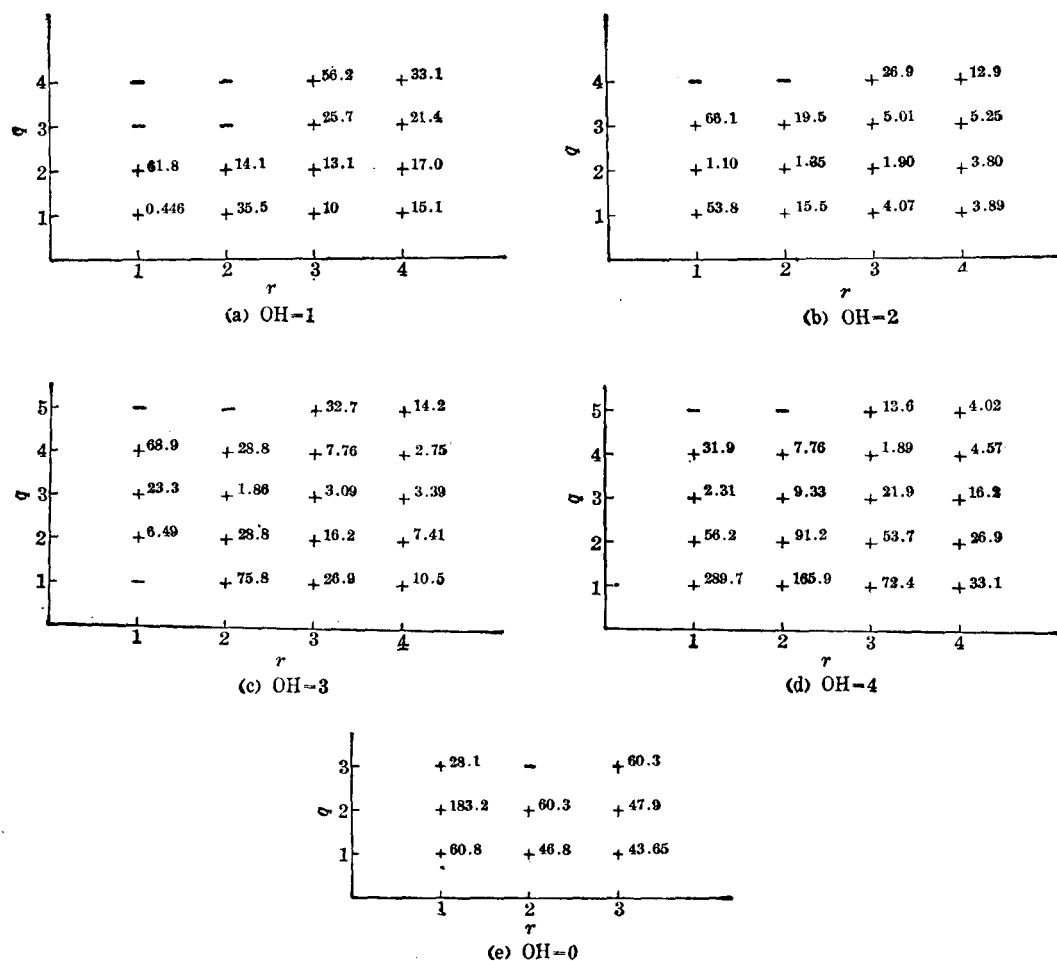
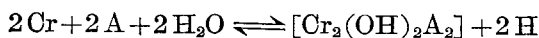


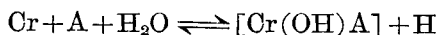
图 3 pqr 分析结果(图中数字对应于每组 pqr 的 $U \times 10^5$)

我们选取图 3(a)~(e)中的粒子组成加以组合。先选(a)~(e)中每张图中 $\lg U$ 最小的粒子即 pqr 分别为 $(-1, 1, 1)$, $(-2, 2, 1)$, $(-3, 3, 2)$, $(-4, 4, 3)$, $(0, 1, 3)$ 的粒子组合以作试探,试算不能收敛,由于 LEMIT 程序对收敛方向已采取措施,故对输入初值的要求不苛刻,因此这种不收敛的情况是由于这种组合不符合实际情况造成的,即虽然每种粒子的 $\lg U$ 为最小,但它们并不共存于这个体系中。再以 $\lg U$ 接近最小的粒子参加进去进行组合,当以 $(-1, 1, 1)$, $(-2, 2, 2)$, $(-3, 4, 4)$, $(-4, 4, 3)$ 组合进行运算时,所得 $\lg U = -5.567114$ 。这种组合的拟合情况很好,但尚未加入 $p=0$ 的粒子,由于 p , q , r 为 $(0, 1, 3)$, $(0, 1, 2)$, $(0, 1, 1)$ 的三种粒子的 $\lg U$ 值相近,且我们研究的体系为 1:1 体系,故加入 $(0, 1, 1)$ 进行运算。最后确定体系中存在最佳组成的粒子为 $[\text{CrA}]^+$, $[\text{Cr}(\text{OH})\text{A}]$, $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2\text{A}_2]$, 其中 $\lg U = -5.6143$ 。

根据拟合结果将 55 个点的 T_H 实验值 T_H^{exp} 和计算值 T_H^{cal} 对 pH 作图绘于图 4。图 4 中 $T_H^{\text{exp}} = 2c_A + c_H$ 。由图 4 可见, 在实验点数众多的情况下, 拟合结果均很好。故本文计算是可靠的。现列出下列反应的水解常数 $\lg \beta'$ 和形成常数 $\lg \beta$:



$$\lg \beta'_{-222} = 10.338, \quad \lg \beta_{-222} = 36.372$$



$$\lg \beta'_{-111} = 4.11, \quad \lg \beta_{-111} = 17.127$$



用 LEMIT 程序计算出各种粒子的平衡浓度, 从而得到其浓度分布图。现以 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 体系为例绘于图 5。

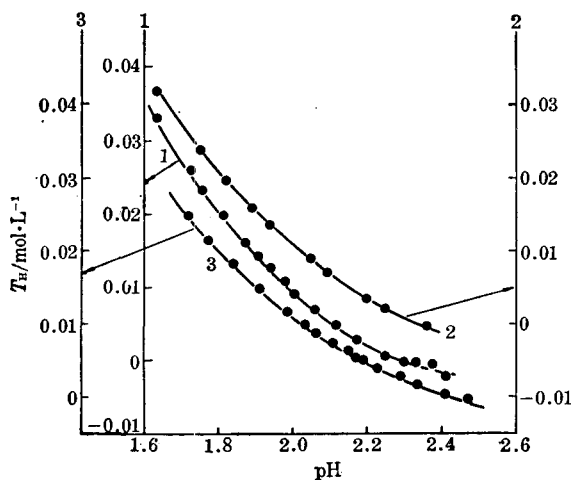


图 4 T_H^{exp} 和 T_H^{cal} 对 pH 作图

线: 计算值 T_H^{cal} ; 点: 实验值 T_H^{exp}

1— $10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; 2— $8 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; 3— $6 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$

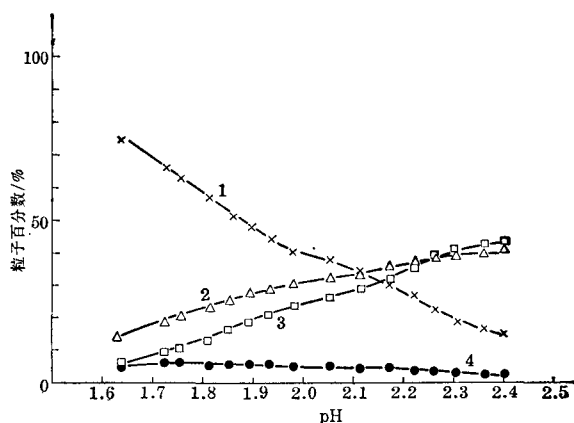


图 5 Cr^{3+} 和 H_2A 为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时含铬

粒子的百分数随 pH 的变化

1— $\text{Cr}(\text{III})$; 2— $\text{CrA}(\text{OH})$;

3— $\text{Cr}_2\text{A}_2(\text{OH})_2$; 4— CrA

在计算机计算的基础上, 得出修正的物料平衡方程为:

$$c_B = [\text{Cr}] + [\text{CrA}] + [\text{Cr}(\text{OH})\text{A}] + 2[\text{Cr}_2(\text{OH})_2\text{A}_2] \quad (3a)$$

$$c_A = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}] + [\text{A}] + [\text{CrA}] + [\text{Cr}(\text{OH})\text{A}] + 2[\text{Cr}_2(\text{OH})_2\text{A}_2] \quad (4a)$$

利用各化合物的形成常数公式及 (3a), (4a) 可以导出精确的方程:

$$b^{-2}(c_B - b) \sum_{i=0}^2 \beta_i' [\text{H}]^i - \beta_{-111} [\text{OH}] = \beta_{011} + 2\beta_{-222} b^2 [\text{OH}]^2 / \sum_{i=0}^2 \beta_i [\text{H}]^i \quad (17)$$

令式 (17) 左边为 y , 而

$$x = 2b^2 [\text{OH}]^2 / \sum_{i=0}^2 \beta_i [\text{H}]^i,$$

引用 LEMIT 程序计算的 β_{-111} 常数值, 以 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 体系为例, 计算得到 Y 和 X 值。

以 Y 对 X 作图, 应得一直线, 其截距为修正的 β_{011} , 斜率为修正的 β_{-222} , 见图 6。

结果, 得到 $\beta_{011} = 1.986 \times 10^5$, $\beta_{-222} = 2.506 \times 10^{36}$, 即 $\lg \beta_{011} = 5.298$, $\lg \beta_{-222} = 36.399$ (相关系数 $R = 0.9999$)。现将 LEMIT 程序计算的结果和两次作图的结果一并列于表 2 以资比较。

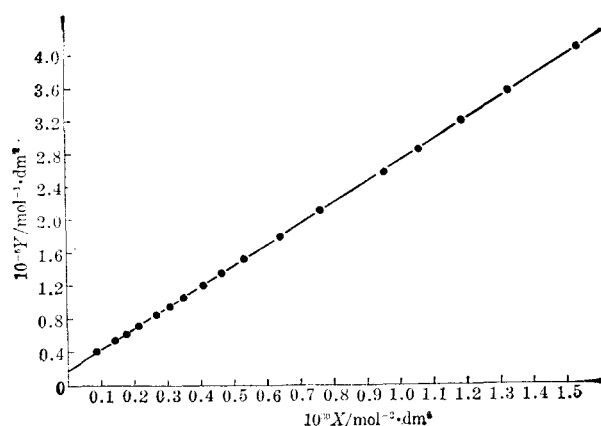


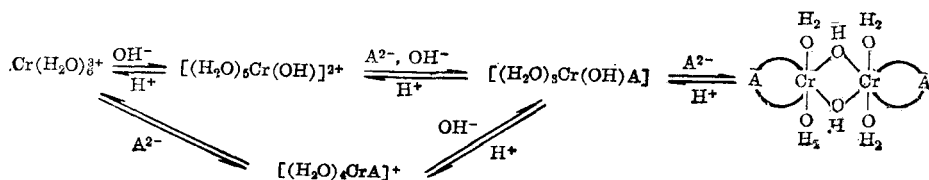
图 6 用 LEMIT 的计算结果修正作图

表 2 作图与 LEMIT 程序计算的结果比较

粒 子	近 似 作 图		修 正 作 图		LEMIT 程序计算	
	$\lg \beta$	$\lg \beta'$	$\lg \beta$	$\lg \beta'$	$\lg \beta$	$\lg \beta'$
$[\text{Cr}_2(\text{OH})_2\text{A}_2]$	36.80	10.766	36.399	10.365	36.372	10.338
$[\text{CrA}]$	6.226	—	5.298	—	5.323	—
$[\text{Cr}(\text{OH})\text{A}]$	—	—	17.127	4.11	17.127	4.11

讨 论

1. 本文研究结果表明, 尽管有螯合剂存在, Cr^{3+} 在水溶液中仍发生水解和聚合, 从图 5 可见, 在加入有机酸的情况下, Cr^{3+} 的配合、水解和聚合就已发生, 且随着 pH 值增高, 水解聚合产物的百分数增加较快, 而 CrA 的含量则缓慢降低。根据本文研究结果, Cr^{3+} 和 H_2A 按以下方式水解:



2. 表 2 的结果表明, 近似作图方法所得的结果与 LEMIT 计算的结果相比, β_{-222} 基本符合, 但 β_{011} 有一定的差异, 这是因为作图法受到变量数目的限制, 进行了简化求解, 故只能得到近似结果。LEMIT 程序的结果包含了除作图法所得的 $[\text{CrA}]^+$ 和 $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2\text{A}_2]$ 外, 还发现 $[\text{Cr}(\text{OH})\text{A}]$ 亦为占优势的粒子。考虑了 $[\text{Cr}(\text{OH})\text{A}]$ 粒子后, 修正的作图法能得到更一致的结果。从图 4 也可看出使用 LEMIT 程序能得到精确的结果。

目前国际上对复杂体系组成的测定, 都采用 pqr 分析, 该法能在纷乱的数据中提供有用的信息, 但计算费用过大, 如果用作图法先行, 然后用计算机修正, 则能减少费用, 达到同样的结果。

本文是在戴安邦教授指导下完成的, 作者表示深切的感谢。

本工作系中国科学院科学基金资助的课题。

参 考 文 献

- [1] 罗勤慧, 沈孟长, 丁 益, 屠庆云, 戴安邦, 化学学报, 1986, 44, 568.
- [2] 松本正一, 化学增刊(日), 1978, 77, 249.
- [3] Hauserman, F. B., "Metal Organic Compounds", ACS., Washington, 1959. p. 338.
- [4] Hogfeldt, E. ed., "Coordination Chemistry in Solution", Berlingska Boktryckeriet, Lund, 1972, p. 116.
- [5] 罗勤慧, 沈孟长, 丁 益, 戴安邦, 化学学报, 1982, 40, 125.

Studies on The Hydrolytic Polymerization of Chromium(III) Ion

IX. In the Presence of Maleic Acid, Computer as a Refinement to Graphical Method

Luo Qin-Hui* Ren Jian-Guo Shen Meng-Chang Tu Qing-Yun

(Coordination Chemistry Research Institute, Nanjing University, Nanjing)

Abstract

The hydrolytic polymerization of Cr^{3+} in presence of maleic acid was studied by equilibrium pH method at 60°C and constant ionic strength, with maleic acid and Cr^{3+} both at three different concentrations: 0.006, 0.008, 0.01 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. The state of Cr^{3+} in aqueous solution were determined by graphical method and *pqr* analysis. The following species were found present: $[\text{CrA}]^+$, $[\text{Cr}(\text{OH})\text{A}]$, $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2\text{A}_2]$. The results by graphical method were refined by computer calculation with data of about fifty experimental points. Hydrolysis constants of all species were obtained with good fitting. It is obvious that the results obtained by program LEMIT are more accurate than those by graphical method. Mechanism of Cr^{3+} polymerization in the presence of maleic acid is discussed.