

# Cd(II)—正己烷基亚氨二乙酸根 离子—氯离子的混配型配合物的研究

杨天足 陈超球 张祥麟

(中南工业大学化学系, 长沙)

本文提出了一种强酸盐和标准碱两种溶液同时滴定的pH电位法, 以简化金属离子—有机配体—强酸根离子体系的混配型配合物的研究方法。根据该实验方法, 推导出在不生成酸式及多核配合物情况下混配型配合物稳定常数的计算公式。

研究了Cd(II)—正己烷基亚氨二乙酸根离子(A)—氯离子(Cl)体系的配位平衡, 在所研究范围内形成CdACl、CdACl<sub>2</sub>, 在25 ± 0.1°C, μ = 1.0的条件下, 测得lgβ<sub>11</sub> = 7.60, lgβ<sub>12</sub> = 8.12。

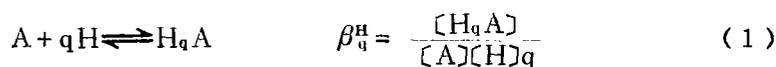
讨论了两种溶液滴定法的优缺点及适用范围。该法具有快速、准确、仪器设备简单等特点。

**关键词:** 混配型配合物 氯 正己烷基亚氨二乙酸 镉

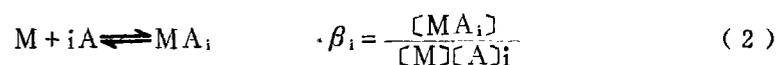
Schaap和McMasters<sup>[1]</sup>曾报导用极谱法研究水溶液中的混配型配合物, 这种方法对配体之一为强酸根离子的混配型配合物的体系较为适用。但该法实验工作繁重、实验条件比较苛刻, 只能在一种配体浓度不变的条件下变更另一种配体的浓度, 并且数据处理过程繁冗。Granberg和Sjöberg曾报导用电位法和溶度法研究<sup>[2]</sup>有强酸根离子参加配位的体系, 但数据处理方法与文献[1]相似。本文提出了配体之一为强酸根离子的混配型配合物的一种研究方法: 即用该强酸盐溶液和标准碱溶液同时进行滴定使两种配体的浓度都改变的pH电位法, 研究金属离子—有机配体(有加合质子能力)—强酸根离子(不加合质子, 一般为无机离子)体系的混配型配合物, 测定了Cd(II)—正己烷基亚氨二乙酸根离子—氯离子体系的混配型配合物的稳定常数, 取得了较满意的结果。这种方法具有快速、准确、仪器设备简单等特点。

## 理论基础及计算方法

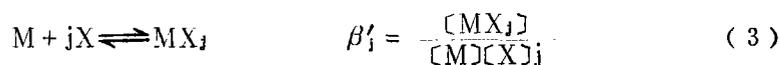
在金属离子(M)—有机配体(A)—强酸根离子(X)共存的情况下, 体系内如不生成酸式或多核配合物, 则可能有下列反应:



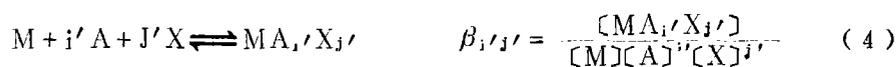
$$q = 1, \dots, Q$$



$$i = 1, \dots, I$$



$$j = 1, \dots, J$$



$$i' = 1, \dots, I'; j' = 1, \dots, J'$$

设  $T_M$  和  $T_A$  分别为金属离子和有机配体的总浓度则有:

$$T_M = [M] + \sum_{j=1}^J [MX_j] + \sum_{i=1}^I [MA_i] + \sum_{i'=1}^{I'} \sum_{j'=1}^{J'} [MA_{i'}X_{j'}] \quad (5)$$

$$T_A = [A] + \sum_{q=1}^Q [H_qA] + \sum_{i=1}^I i [MA_i] + \sum_{i'=1}^{I'} \sum_{j'=1}^{J'} i' [MA_{i'}X_{j'}] \quad (6)$$

从总酸度 ( $T_H$ ) 的概念<sup>(3)</sup>出发, 可以求得游离有机配体的浓度  $[A]$ :

$$T_H = [H] + \sum_{q=1}^Q q [H_qA] - [OH] \quad (7)$$

(1)式代入(7)式得:

$$T_H = [H] + \sum_{q=1}^Q q \beta_q^H [A][H]^q - [OH] \quad (8)$$

即:

$$[A] = \frac{T_H - [H] + [OH]}{\sum_{q=1}^Q q \beta_q^H [H]^q} \quad (9)$$

将(1)、(2)、(3)、(4)式的有关平衡常数代入(5)、(6)式:

$$T_M = [M] + \sum_{j=1}^J \beta'_j [M][X]^j + \sum_{i=1}^I \beta_i [M][A]^i + \sum_{i'=1}^{I'} \sum_{j'=1}^{J'} \beta_{i'j'} [M][A]^{i'} [X]^{j'} \quad (10)$$

$$T_A = [A] + \sum_{q=1}^Q \beta_q^H [A][H]^q + \sum_{i=1}^I i \beta_i [A]^i [M] + \sum_{i=1}^{I'} \sum_{j=1}^{J'} i' \beta_{i'j'} [M][A]^{i'} [X]^{j'} \quad (11)$$

令  $\bar{n}_A$  为与一个 M 结合的配体 A 的平均个数, 即:

$$\bar{n}_A = \frac{\text{已与M结合的A的总浓度}}{\text{金属离子总浓度}} \quad (12)$$

由(11)式得与M结合的A的总浓度为:

$$T_A - [A] - \sum_{q=1}^Q \beta_q^H [A][H]^q = \sum_{i=1}^I i \beta_i [A]^i [M] + \sum_{i=1}^{I'} \sum_{j=1}^{J'} i' \beta_{i'j'} [A]^{i'} [X]^{j'} [M] \quad (13)$$

[H]由pH值可求, [A]由(9)式求得, 则(13)式左边可求,  $T_M$ 已知, 故  $\bar{n}_A$ 可求:

$$\begin{aligned} \bar{n}_A &= \frac{T_A - [A] \left( 1 + \sum_{q=1}^Q \beta_q^H [H]^q \right)}{T_M} \\ &= \frac{\sum_{i=1}^I i \beta_i [A]^i [M] + \sum_{i=1}^{I'} \sum_{j=1}^{J'} i' \beta_{i'j'} [A]^{i'} [X]^{j'} [M]}{[M] + \sum_{j=1}^J \beta_j^X [X]^j [M] + \sum_{i=1}^I \beta_i [A]^i [M] + \sum_{i=1}^{I'} \sum_{j=1}^{J'} \beta_{i'j'} [A]^{i'} [X]^{j'} [M]} \\ &= \frac{\sum_{i=1}^I i \beta_i [A]^i + \sum_{i=1}^{I'} \sum_{j=1}^{J'} i' \beta_{i'j'} [A]^{i'} [X]^{j'}}{1 + \sum_{j=1}^J \beta_j^X [X]^j + \sum_{i=1}^I \beta_i [A]^i + \sum_{i=1}^{I'} \sum_{j=1}^{J'} \beta_{i'j'} [A]^{i'} [X]^{j'}} \quad (14) \end{aligned}$$

(14)式中  $\beta_i, \beta_{j'}$  可予先求出, 而 [X] 一般远远大于  $T_M$ , 可用 X 的总浓度 ( $T_X$ ) 代替 [X], 求出混配型配合物稳定常数近似值后再扣除参加配位的 X。将(14)式作适当变换可求得  $\beta_{i'j'}$ 。

$$\begin{aligned} \bar{n}_A &\left( 1 + \sum_{i=1}^I \beta_i [A]^i + \sum_{j=1}^J \beta_j^X [X]^j + \sum_{i=1}^{I'} \sum_{j=1}^{J'} \beta_{i'j'} [A]^{i'} [X]^{j'} \right) \\ &= \sum_{i=1}^I i \beta_i [A]^i + \sum_{i=1}^{I'} \sum_{j=1}^{J'} i' \beta_{i'j'} [A]^{i'} [X]^{j'} \end{aligned}$$

即:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{n_A} \left( 1 + \sum_{j=1}^J \beta_j' [X]^j \right) + \sum_{i=1}^I (n_A - i) \beta_i [A]^i \\ & = \sum_{i'=1}^{I'} \sum_{j'=1}^{J'} i' (i' - n_A) \beta_{i'j'} [A]^{i'} [X]^{j'} \end{aligned} \quad (15)$$

(15)式左边可由  $n_A, \beta_i, \beta_j', [A], [X]$  等已知量求出, 并令其为  $F$  则:

$$F = \sum_{i'=1}^{I'} \sum_{j'=1}^{J'} (i' - n_A) \beta_{i'j'} [A]^{i'} [X]^{j'} \quad (16)$$

对于具体的研究体系, 可对(16)式作简化处理, 得到更为简洁的式子。在本文研究的  $\text{Cd}(\text{II})$ —正己烷基亚氨二乙酸根离子—氯离子体系中, 用Schwarzenbach<sup>[4]</sup>提出的过量金属离子中和曲线法对  $\text{Cd}(\text{II})$ —正己烷基亚氨二乙酸体系进行研究, 证实了无酸式配合物存在。同时用实验证明多核配合物亦不存在。正己烷基亚氨二乙酸根离子为三齿配体, 而  $\text{Cd}(\text{II})$  的最高配位数为 6。因此在形成混配型配合物时  $I'$  只能为 1, 于是(16)式成为:

$$F = \sum_{j'=1}^{J'} (1 - n_A) \beta_{1j'} [A] [X]^{j'} \quad (17)$$

可将(17)式改写成:

$$\frac{F}{(1 - n_A)[A][X]} = \sum_{j'=1}^{J'} \beta_{1j'} [X]^{j'-1} \quad (18)$$

令  $\frac{F}{(1 - n_A)[A][X]} = Y$  则:

$$Y = \sum_{j'=1}^{J'} \beta_{1j'} [X]^{j'-1} \quad (19)$$

即  $Y = \beta_{11} + \beta_{12}[X] + \beta_{13}[X]^2 + \dots$  (20)

根据最小二乘法可对(19)式或(20)式进行曲线拟合求得各级  $\beta_{1j'}$ 。

## 实验部分

正己烷基亚氨二乙酸按Stein<sup>[5]</sup>方法合成。提纯、分析方法同文献[6]。

氯化钠为优级纯试剂, 经干燥后称重制得溶液。

酸度计为 pHs-3 型酸度计, 精度为  $\pm 0.01$  pH。

所有实验在经净化的  $\text{N}_2$  保护下进行, 温度控制在  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ , 离子强度用  $\text{NaClO}_4$

调节为 $\mu=1.0$ 。

所用计量容器均经校正。

## 结果与讨论

### 一. 结果

表1列出用NaCl(1.0004M)溶液和0.06204MNaOH( $\mu=1.0$ )溶液滴定Cd(II)-正己烷基亚氨二乙酸体系的数据以及按本文的数据处理方法计算得到的Y和游离氯离子浓度[C1]。Cd(II)-Cl配合物的稳定常数经Hutchinson<sup>[7]</sup>、Федоров<sup>[8]</sup>、Bixler<sup>[9]</sup>等在25°C,  $\mu=1.0$ 下用不同的方法进行过测定, 结果相吻合。因此本文取 $\lg\beta'_1=1.35$ 、 $\lg\beta'_2=1.70$ 、 $\lg\beta'_3=1.50$ <sup>[10]</sup>。我们在相同的温度和离子强度下测定了正己烷基亚氨二乙酸根离子的质子化常数及与Cd(II)形成的配合物的稳定常数为 $\lg\beta_{11}^H=9.90$ 、 $\lg\beta_{12}^H=12.25$ 、 $\lg\beta_{13}^H=13.72$ 和 $\lg\beta_{21}=6.51$ 、 $\lg\beta_{22}=12.34$ 。将Y-[C1]关系图绘于图1。

表1 Cd(II)-正己烷基亚氨二乙酸根离子-氯离子体系的滴定数据

Table 1 Titration Data of Cd(II)-n-Hexyl Iminodiacetate-Chloride System

No	V <sub>NaOH</sub>	V <sub>NaCl</sub>	pH	[A] × 10 <sup>7</sup> (M)	[C1]	$\bar{n}_A$	Y × 10 <sup>-7</sup>
1	3.020	5.000	4.99	0.5094	0.11525	0.10286	5.3740
2	3.041	6.140	5.10	0.6353	0.13795	0.12669	5.9216
3	3.063	7.065	5.21	0.7961	0.15510	0.15263	6.1319
4	3.085	8.020	5.31	0.9742	0.17289	0.17944	6.3355
5	3.135	9.010	5.49	1.4181	0.19004	0.24241	6.5639
6	3.160	10.000	5.58	1.6932	0.20656	0.27431	6.6980
7	3.188	10.981	5.67	2.0203	0.22226	0.31035	6.8749
8	3.217	12.035	5.76	2.4067	0.23842	0.34787	7.0219
9	3.242	13.020	5.83	2.7467	0.25292	0.38036	7.2713
10	3.268	13.990	5.90	3.1352	0.26662	0.41424	7.5073
11	3.296	15.000	5.98	3.6574	0.28010	0.45074	7.5756
12	3.322	16.070	6.045	4.1213	0.29441	0.48473	7.8795
13	3.350	17.090	6.12	4.7541	0.30724	0.52134	7.9872
14	3.377	18.060	6.185	5.3674	0.31900	0.55670	8.2521
15	3.405	19.025	6.26	6.2001	0.33029	0.59334	8.2878
16	3.431	20.940	6.33	6.9737	0.35174	0.92738	8.7745

$T_A^0 = 5.239 \times 10^{-3} M$ 、 $T_{Cl}^0 = 1.343 \times 10^{-3} M$ 。  $V_0 = 35.00 ml$ 、 $C_{NaOH} = 0.06204 M$ 、 $C_{NaCl} = 1.0004 M$ 。  $V_{NaOH}$ 、 $V_{NaCl}$ 分别为滴入的NaOH、NaCl溶液体积(ml),  $T_A^0$ 、 $T_{Cl}^0 V_0$ 分别为被滴定前A、Cd(II)的总浓度及体积。

从图1可知, Y与[C1]呈直线关系, 从(20)式可看出只形成CdACl、CdACl<sub>2</sub>两级混配型配合物。其相应的稳定常数为 $\beta_{11}$ 、 $\beta_{12}$ 。Y对[C1]的回归方程为:

$$Y = 3.9919 \times 10^7 + 1.3168 \times 10^8 [\text{Cl}] \quad R = 0.996$$

即  $\lg \beta_{11} = 7.60$ 、 $\lg \beta = 8.12$ 。

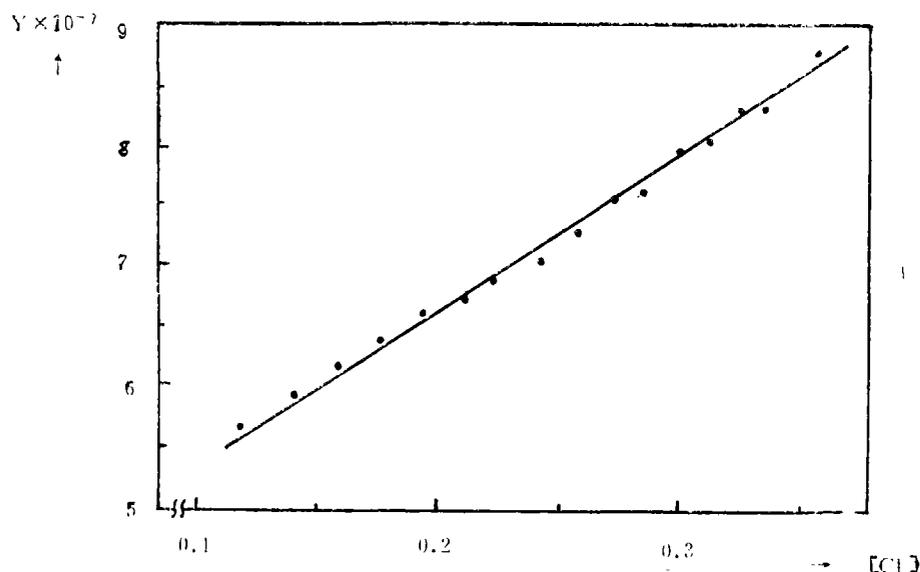


图1 Cd(II)-A-Cl体系Y-[Cl]关系图

Fig.1 Plot of Y against [Cl] of Cd(II)-A-Cl system

## 二. 讨 论

现用求得的混配型配合物的稳定常数( $\beta_{11}$ 、 $\beta_{12}$ )、Cd(II)-A的稳定常数( $\beta_1$ 、 $\beta_2$ )和Cd(II)-Cl的稳定常数( $\beta'_1$ 、 $\beta'_2$ 、 $\beta'_3$ )，以及在各实验点下用[Cl]和[A]计算得到的 $\bar{n}_{\text{理}}$ （生成函数的理论值）和混配型配合物所占的百分比列于表2。并将Cd(II)-A-Cl体系及Cd(II)-A体系的 $\bar{n}_{\text{A}}-p\text{A}$ ( $-\lg[A]$ )图绘于图2。

a. 实验方法可靠性 从表2可以看出：混配型配合物的比例随着[A][Cl]的增加而增加，CdACl、CdACl<sub>2</sub>的百分比之和最高达51.7%。

从图2来看：Cd(II)-A-Cl体系和Cd(II)-A体系的 $\bar{n}_{\text{A}}-p\text{A}$ 曲线明显分开（即当混配体和单一体系在 $\bar{n}_{\text{A}}$ 相同的时候，Cd(II)-A-Cl体系中的[A]要比Cd(II)-A体系中的[A]大），且随着pA的变小（[A]升高）分开得愈显著，这是混配型配合物生成的证据。从(14)式中我们可以看出：式子右边的分子中有表示形成混配型配合物的项

$$\sum_{i=1}^{I'} \sum_{j=1}^{J'} i' \beta_{i'j'} [\text{A}]^{i'} [\text{X}]^{j'}$$

而分母中有表示生成Cd(II)-Cl配合物和混配型配合物的项 $\sum_{j=1}^J \beta'_j [\text{X}]^j$ 和 $\sum_{i=1}^{I'} \sum_{j=1}^{J'} \beta_{i'j'} [\text{A}]^{i'} [\text{X}]^{j'}$ （在Cd(II)-A体系的生成函数表达式中均无这些项）。因此，在Cd(II)-A-Cl体系中除了由于Cd-Cl配合物的形成而导致了在与Cd(II)-A体系相同的[A]下 $\bar{n}_{\text{A}}$ 变小以外，另一种可能是由于混配型配合物

表 2 cd(II)-A-Cl体系混配型配合物的百分比和  $\bar{n}_A$  理  
 Table 2 Calculated  $\bar{n}_{theor.}$  and Percentage of Mixed Ligand Coordination Compounds in Cd(II)-A-Cl system

No	$\bar{n}_A$	$\bar{n}_{theor.}$	[CdACl]%	[CdACl <sub>2</sub> ]%
1	0.10286	0.10425	4.90	1.88
2	0.12669	0.12509	5.99	2.74
3	0.15263	0.15108	7.21	3.74
4	0.17944	0.17812	8.49	4.87
5	0.24241	0.24075	11.29	7.11
6	0.27431	0.27445	12.69	8.69
7	0.31035	0.31123	14.17	10.44
8	0.34787	0.35049	15.67	12.38
9	0.38036	0.38151	16.78	14.06
10	0.41424	0.41395	17.90	15.81
11	0.45074	0.45344	19.24	17.86
12	0.48473	0.48428	20.18	19.66
13	0.52134	0.52247	21.35	21.71
14	0.55670	0.55507	22.28	23.52
15	0.59334	0.59447	23.39	25.56
16	0.62738	0.62388	23.92	27.82

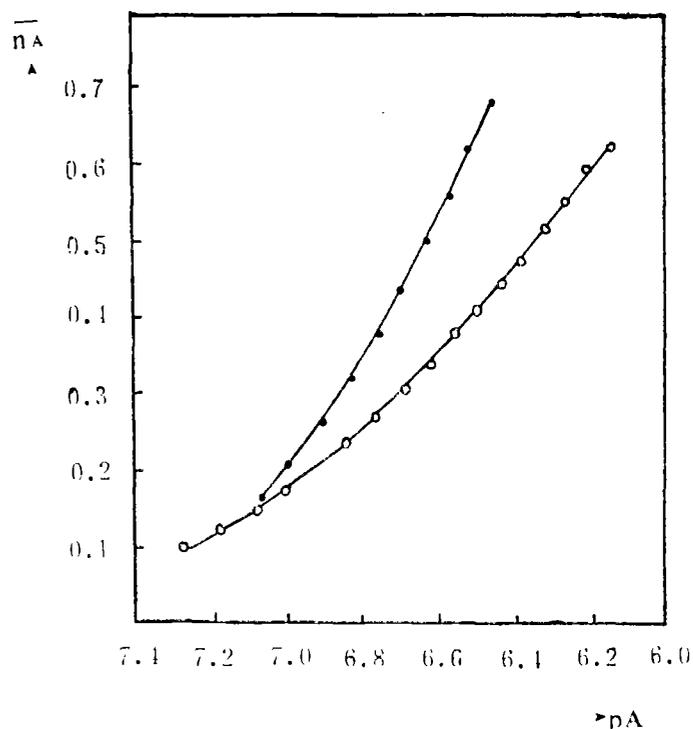


图 2 Cd(II)-A-Cl体系和Cd(II)-A体系  $\bar{n}_A$ -pA图  
 Fig. 2 Plot of  $\bar{n}_A$  against pA of Cd(II)-A-Cl and Cd(II)-A systems  
 ○—Cd(II)-A-Cl system    •—Cd(II)-A system

的形成抑制了 $\text{CdA}_2$ 的生成,而形成的 $\text{CdACl}$ 、 $\text{CdACl}_2$ 、中都只有一个A参加配位。因此混配体系中要达到与单一体系相同的 $n_A$ 时, $\text{CdACl}$ 、 $\text{CdACl}_2$ 的量要增加,这样 $[\text{A}]$ 必然要增大。

从表2中还可以看出: $n_{\text{理}}$ 与 $n$ 十分相近,可以认为它们之间的差别是由于实验的随机误差引起的。由此求得的混配型配合物的稳定常数亦有相当的可靠性。

b. 优缺点及适用范围 两种溶液滴定法具有一些优点:一是比较快速,无需在一种配体浓度不变的条件下变化另一种配体的浓度。二是数据处理的工作量比较小,所需作的图亦比较少。又由于实验大都采用一次滴定完成,连续测定体系的物理化学量,因而引入的系统误差比较小。同时使用的仪器设备比较简单。

但是本法亦有其局限性,主要是在测定混配型配合物稳定常数之前,对各单一配合物的稳定常数都要一一测出。

两种溶液滴定法适用于金属离子-有机配体-强酸根离子体系的混配型配合物的研究,其中强酸根离子与金属离子形成的配合物不太稳定。对于金属离子-有机配体-有机配体体系,如果金属离子与其中一种有机配体形成不太稳定的配合物,且这种配体在形成混配型配合物的pH范围内不加合质子(或可忽略),则该法亦能用于此类体系混配型配合物的研究。

### 参 考 文 献

- [1] Schaap, W.B. and McMasters, D.L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4699(1961).
- [2] Granberg, I. and Sjoberg, S., *Acta Chem. Scand., Series A*, **37**, 415(1983).
- [3] 张祥麟, 中南矿冶学院学报, (1), 121(1982).
- [4] Schwarzenbach, G., *Helv. Chim. Acta*, **33**, 947(1950).
- [5] Stein, A., Greger, H.P. and Spoerri, P.E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 191(1955).
- [6] 殷群生、张祥麟, 陈超球, 中南矿冶学院学报, (3), 95(1983).
- [7] Hutchinson, M.H. et al., *J. Chem. Soc., Dalton*, 1247(1973).
- [8] Федоров, В.А., Кириин, П.И. И Мпронов, В.Е., *Ж. Неорган. Химия*, **17**, 1233(1972).
- [9] Bixler, J.W. and Larson, T.M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 224(1974).
- [10] Martell, A.E. and Smith, R.M., *Critical Stability Constants, Vol. 4*, Inorganic Ligand, Plenum Press, New York, P.108(1976).

STUDY ON MIXED LIGAND COORDINATION  
COMPOUNDS OF Cd(II)-n-HEXYL  
IMINODIACETATE-CHLORIDE

Yang Tianzu Chen Chaogiu Zhang Xianglin

(Department of Chemistry, Central-South University of Technology, ChangSha)

A pH potentiometric method has been proposed to study mixed ligand coordination compounds in the system of metal ion-organic ligand-anion of a strong acid. This method is based on simultaneous titration with the solution of a strong acid salt and a standard base.

In the light of experimental method, the formulas have been derived for calculating formation constants in the system where no polynuclear and protonated coordination compounds are formed.

The coordination equilibrium of Cd(II)-n-hexyl iminodiacetate( $\Lambda$ )-chloride(Cl) system has been studied.  $Cd\Lambda Cl$  and  $Cd\Lambda Cl_2$  are formed under the experimental conditions. The values of  $\lg\beta_{11}$  and  $\lg\beta_{12}$  were found to be 7.60 and 8.12 respectively at  $25\pm 0.1^\circ C$  and  $\mu=1.0$

The advantages and disadvantages of the method have been discussed.

**Keywords** mixed ligand complex chloride n-hexyl iminodiacetate cadmium