

## Cr<sup>3+</sup>的水解聚合作用的研究

### XI. 在顺丁烯二酸存在下的水解和聚合

沈孟长 罗勤慧 任建国 舒增年\* 陈晓青\*

(南京大学配位化学研究所, 南京 210008)

在 60℃ 和恒定离子强度下, 用平衡法研究了 0.004 mol dm<sup>-3</sup> Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 在三种不同浓度顺丁烯二酸 H<sub>2</sub>A (0.008, 0.010, 0.014 mol dm<sup>-3</sup>) 的水溶液中的状态, 用计算机拟合和 p.q.r 分析方法得到了 [Cr(OH)A<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, [Cr<sub>2</sub>(OH)A<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [Cr<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>A<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 和 CrA<sub>3</sub><sup>3-</sup> 四种水解产物, 并计算了其平衡常数, 在我们系列工作中研究了在宽广的 Cr<sup>3+</sup> 和顺丁烯二酸浓度下 Cr<sup>3+</sup> 的状态, 共生成 11 种配合物, 本文对其形成规律进行了讨论。

关键词: 铬(III) 水解 聚合 顺丁烯二酸 水解常数

顺丁烯二酸在制革工业中用作蒙圈剂, 对 Cr<sup>3+</sup> 的水解聚合起抑制和调节作用, 藉此以控制皮革的交联度, 以改善其质量, 这与 Cr<sup>3+</sup> 和顺丁烯二酸(H<sub>2</sub>A)及 OH<sup>-</sup>(或 H<sup>+</sup>)三组份在溶液中的水解平衡有关, 即涉及到顺丁烯二酸根的配位和 Cr<sup>3+</sup> 的羟联。由于 Cr<sup>3+</sup> 的惰性和体系的复杂, 故至今在顺丁烯二酸存在下, Cr<sup>3+</sup> 在溶液中的状态尚不清楚, 我们系统地研究了顺丁烯二酸和 Cr<sup>3+</sup> 在不同摩尔比时 Cr<sup>3+</sup> 的状态<sup>(1, 2)</sup>, 本文研究在高顺丁烯二酸浓度时 Cr<sup>3+</sup> 的水解聚合作用。采用自编的 LEMIT 程序, 用计算机进行拟合, 并辅以 p.q.r 分析方法, 对溶液中可能存在的粒子进行逐一的筛选, 研究了它们在溶液中的状态, 并求得其水解常数, 实验结果表明, 当 Cr<sup>3+</sup> 浓度为 0.004 mol·dm<sup>-3</sup>, C<sub>A</sub>: Cr<sup>3+</sup> = 2~3.5 时, 溶液中以混合羟桥配合物 [Cr(OH)A<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, [Cr<sub>2</sub>(OH)A<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 和 [Cr<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>A<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 为主要粒子, [CrA<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> 为次要粒子, 与前文<sup>(1, 2)</sup> 结果比较, 随着 H<sub>2</sub>A 浓度增加, 配位的酸根数增加, 平均羟联数减少, 对其聚合机理进行了讨论, 本文结果可为制革研究提供有用信息。

## 实 验

试剂: 顺丁烯二酸和 NaNO<sub>3</sub> 均为 AR 试剂, 用前经重结晶处理, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O 为 AR 试剂, 使用前经离子交换分析其含酸量。

仪器: pH 计美国 Corning 公司 130 型, 精度 ± 0.001 pH, 用配套的复合电极测定。

实验方法: 配制含 Cr<sup>3+</sup> 浓度为 0.004 mol dm<sup>-3</sup> 的溶液三组, 其中顺丁烯二酸总浓度分别为 0.008, 0.010, 0.014 mol dm<sup>-3</sup>, 用 0.5 mol dm<sup>-3</sup> NaNO<sub>3</sub> 维持离子强度, 用 HNO<sub>3</sub> 和 NaOH 溶液调节至不同 pH, 置于 60℃ 氮气氛下恒温, 并在相同条件下测定其 pH 值, 直至一周内溶液 pH 变化小

本文于 1989 年 3 月 21 日收到。

国家自然科学基金资助课题。

\* 为进修教师。

于 0.01 pH 为止, 顺丁烯二酸离解常数在相同条件下用常法测定,  $pK_1 = 1.788$ ,  $pK_2 = 5.610$ , 所有数据计算均在 Honeywell DPS8/49 计算机上完成。

## 实验结果处理

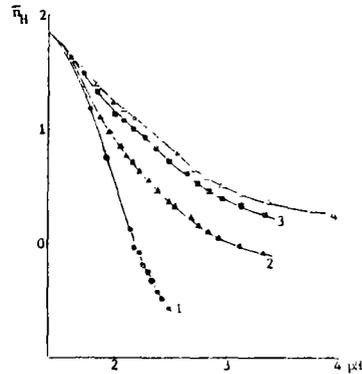
由测得的 pH 值计算每个顺丁烯二酸结合 H<sup>+</sup> 的平均数  $\bar{n}_H$

$$\bar{n}_H = (2C_A - h + C_H + K_W / h) / C_A \quad (1)$$

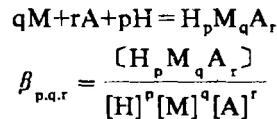
(1) 式中  $C_A$  为顺丁烯二酸的总浓度,  $h$  为 H<sup>+</sup> 平衡浓度,  $C_H$  为加入 HNO<sub>3</sub> 和 NaOH 的浓度, 前者取正值, 后者取负值。  $K_W$  为水的离子积, 在 60℃  $\log K_W = -13.017$ , 现以  $C_A = 0.008 \text{ mol dm}^{-3}$  时的  $\bar{n}_H$  值为例, 列于表 1, 为比较起见, 并将各组溶液的  $\bar{n}_H$  值连同  $C_A = 0.004 \text{ mol dm}^{-3}$  (2) 的值对 pH 作图绘于图 1。

图 1 Cr<sup>3+</sup>总浓度为 0.004 mol dm<sup>-3</sup> 时  $\bar{n}_H$  对 pH 作图

Fig. 1 Plotting of  $\bar{n}_H$  against pH, total concentration of Cr<sup>3+</sup> being 0.004 mol dm<sup>-3</sup>  
C<sub>A</sub> (mol dm<sup>-3</sup>) 1—0.004, 2—0.008, 3—0.010, 4—0.014



假定溶液中金属离子 M, 按下式生成多核配合物  $H_p M_q A_r$  ( $p \cdot q \cdot r$  均为整数,  $p$  为负值表示发生水解)



为简明起见, 电荷从略。

对于每一实验点应满足以下质量平衡方程:

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

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

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

式中  $i$  为实验点序号 ( $i = 1, 2, 3, \dots, k$ ),  $j$  为配合物序号 ( $j = 1, 2, \dots, n$ ),  $T_{Hi}$ ,  $T_{Mi}$ ,  $T_{Ai}$  分别为第  $i$  点时溶液的总酸度, 金属离子和配体的总浓度。本文用 Newton-Raphson 法和 Gauss-Newton 法进行循环求解, 直至误差平方和  $U$  最小为止。

表 1 实验测定的 pH 值和  $\bar{n}_H$

Table 1 Values of pH and  $\bar{n}_H$  measured

$Cr(NO_3)_3:0.004mol \cdot dm^{-3}$ ,  $NaNO_3:0.5mol \cdot dm^{-3}$ , total volume 250ml  
 $HNO_3:0.1072mol \cdot dm^{-3}$ ,  $NaOH:0.2115mol \cdot dm^{-3}$

HNO <sub>3</sub> (ml)	NaOH (ml)	HNO <sub>3</sub> or NaOH $\times 10^2(mol \cdot dm^{-3})$	pH	$h \times 10^2$ ( $mol \cdot dm^{-3}$ )	$\bar{n}_H$
30		2.042	1.623	2.382	1.575
20		1.362	1.745	1.799	1.453
10		0.6808	1.893	1.279	1.252
5		0.3404	1.979	1.050	1.113
0		0	2.078	0.8356	0.956
	1.89	-0.1599	2.130	0.7413	0.873
	3.78	-0.3198	2.189	0.6471	0.791
	5.67	-0.4797	2.255	0.5560	0.705
	7.57	-0.6404	2.332	0.4659	0.618
	9.64	-0.8003	2.416	0.3837	0.520
	11.35	-0.9602	2.528	0.2965	0.429
	12.74	-1.0355	2.588	0.2582	0.387
	14.18	-1.1996	2.768	0.1706	0.287
	15.13	-1.2800	2.878	0.1324	0.235
	16.08	-1.3604	3.008	0.09817	0.177
	17.97	-1.5203	3.306	0.04943	0.0378
	18.91	-1.5998	3.443	0.03606	-0.045

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

式中  $T_{Hi}^{cal}$  和  $T_{Hi}^{exp}$  分别表示总酸度的计算值和实验值。按照文献[3][4]所述的方法进行 p·q·r 分析,经多次运算,发现 p·q·r 为 (-1,1,2),(-1,2,2),(-2,3,3)时  $lg\mu$  值最小 ( $lgU=-7.204801$ ),现将所获得  $T_{Hi}^{exp} = 2C_A + C_H$  与  $T_{Hi}^{cal}$  的部份数据分别列于表 2,由表 2 可见实验值与计算值拟合良好,说明实验结果是可信的,故在本实验浓度范围内主要水解产物为  $[Cr(OH)A_2]^{2-}$ ,  $[Cr_2(OH)A_2]^+$ ,  $[Cr_3(OH)_2A_3]^+$ 。

p,q,r 分析还表明,体系中除上述主要粒子外,还加入了  $CrA_3^{3-}$  粒子进行运算,所得其他粒子的  $lg\beta$  值变动极小,但收敛情况稍差 ( $logU=-6.89350$ ),由此获得  $log\beta_{013} = 15.646$ ,说明  $CrA_3^{3-}$  为次要粒子。现将水解反应的平衡常数列于表 3,前文<sup>(1, 2)</sup>报道的其他各浓度区的平衡常数也一并列入以兹比较。

表 2 当  $C_A = 0.008 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时  $T_H$  的实验值和计算值Table 2 Experimental and Calculated Values of  $T_H$ ;  $C_A = 0.008 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $\log U = -7.204801$ 

pH	$T_H^{\text{cal}}$	$T_H^{\text{exp}}$	pH	$T_H^{\text{cal}}$	$T_H^{\text{exp}}$
1.623	0.03635	0.03624	2.528	0.006404	0.006400
1.745	0.02959	0.02961	2.588	0.005689	0.00568
1.895	0.02280	0.02280	2.768	0.004000	0.00400
1.979	0.01940	0.01940	2.878	0.003203	0.003200
2.078	0.01597	0.01600	3.008	0.002398	0.002400
2.130	0.01438	0.01440	3.306	0.0007916	0.0008000
2.189	0.01275	0.01280	3.443	0.0000930	0.0000
2.255	0.01113	0.01120			
2.332	0.009508	0.009600			
2.416	0.008015	0.00800			

表 3 在顺丁烯二酸存在下 Cr<sup>3+</sup>的水解常数及平衡常数Table 3 Hydrolysis Constants and Equilibrium Constants of Cr<sup>3+</sup> in Existence of Malic Acid

hydrolysis reaction	$C_A : C_{Cr^{3+}}$		
	2~3.5	1.25~1.75	1.0
$\text{Cr}^{3+} + \text{A}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{Cr}(\text{OH})\text{A}) + \text{H}^+$		4.03	
$\text{Cr}^{3+} + 2\text{A}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{Cr}(\text{OH})\text{A}_2)^{-} + \text{H}^+$	7.705		
$2\text{Cr}^{3+} + \text{A}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{Cr}_2(\text{OH})\text{A})^{3-} + \text{H}^+$		8.098	
$2\text{Cr}^{3+} + 2\text{A}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{Cr}_2(\text{OH})\text{A}_2)^{-} + \text{H}^+$	11.856	11.625	
$2\text{Cr}^{3+} + 2\text{A}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cr}_2(\text{OH})_2\text{A}_2] + 2\text{H}^+$			10.338
$3\text{Cr}^{3+} + 3\text{A}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{Cr}_3(\text{OH})_2\text{A}_3)^{+} + 2\text{H}^+$	17.33		
$\text{Cr}^{3+} + \text{A}^{2-} \rightleftharpoons \text{CrA}^{-}$			5.323
$\text{Cr}^{3+} + 2\text{A}^{2-} \rightleftharpoons \text{CrA}_2^{-}$		8.00	
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{A}^{2-} \rightleftharpoons \text{CrA}_3^{3-}$	15.65		

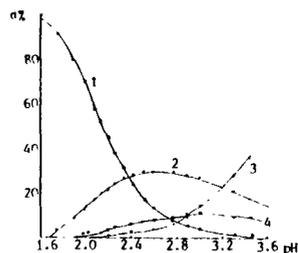


图2  $C_A = 0.008 \text{ mol dm}^{-3}$  时各粒子的百分浓度随 pH 变化曲线

Fig.2 Plotting of concentration percentage of species against pH

1- $\text{Cr}^{3+}$ , 2- $[\text{Cr}_2(\text{OH})\text{A}_2]^+$ ,  
3- $[\text{Cr}(\text{OH})\text{A}_2]^{2-}$ , 4- $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2\text{A}_3]^+$

## 讨 论

由图 1 可见,酸度增加  $\bar{n}_H \sim \text{pH}$  的曲线趋于重合,当  $\text{pH} \sim 1.50$  左右曲线交汇于一点,说明此时无配合物生成,当 pH 值增加形成  $[\text{Cr}(\text{OH})\text{A}_2]^{2-}$ ,  $[\text{Cr}_2(\text{OH})\text{A}_2]^+$  及  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2\text{A}_3]^+$  多核粒子,图 2 是在  $C_A = 0.008 \text{ mol dm}^{-3}$  时各粒子的浓度分布曲线,由于  $\text{CrA}_3^{3-}$  含量很小图中难以绘出,这与 X 报<sup>[2]</sup>中  $\text{CrA}_2^-$  的情况类似。同样单一配体的配合物  $[\text{Cr}(\text{OH})]^{2-}$ ,  $[\text{Cr}_2(\text{OH})]^{4+}$  在体系中含量也在 0.3% 以下,这说明在配体存在下  $\text{Cr}^{3+}$  水解对生成单一配体配合物均不利,而生成混合配体配合物较为有利,在反丁烯二酸存在下  $\text{Cr}^{3+}$  的水解也有此类似情况。这说明  $\text{Cr}^{3+}$  的易水解特性,即使在较高浓度的螯合剂存在和配位下亦发生水解和聚合。

当比较各浓度区水解产物可见,当  $C_{\text{Cr}^{3+}} : C_A$  浓度比为 1 时,溶液中均生成各种 1:1 的配合物,随着  $\text{H}_2\text{A}$  的浓度增加,平均羟联数减少,配位酸根数增加,当  $C_A / C_{\text{Cr}^{3+}}$  浓度比居中(1.25~1.75)时其主要粒子在其他两浓度区亦分别有所发现,如  $[\text{Cr}(\text{OH})\text{A}]$  亦存在于低  $C_A$  浓度区,  $[\text{Cr}_2(\text{OH})\text{A}_2]^{4+}$  也发现在高  $C_A$  浓度区,在各区分别获得的水解常数也能相互吻合,在中间浓度区的粒子随酸度和配体浓度改变而向高低区的粒子转化,此种现象亦见于  $\text{Cr}^{3+}$  单独存在下和反丁烯二酸存在下的水解聚合现象,在 VIII 报<sup>[5]</sup>中已有阐明不再赘述。

致谢: 本文在戴安邦教授指导下完成,特此致谢。

## 参 考 文 献

- (1) Luo Qinhuai, Ren Jianguo, Shen Mengchang, Tu Qinyun, *Acta Chimica Sinica* (English Edition) (2), 144 (1987).
- (2) 罗勤慧、沈孟长、任建国、丁益、戴安邦,高等学校化学学报 9, 1211(1988).
- (3) Hogfeldt, E. ed., "Coordination Chemistry in Solution" Berlingska Boktryckeriet, Lund, P. 116 (1972).
- (4) Ohman, L.O., Sjoberg, S., *Acta Chem. Scand.* A36, 47 (1982).
- (5) 罗勤慧、沈孟长、丁益、屠庆云,高等学校化学学报 7, 969 (1986).

# STUDIES ON THE HYDROLYTIC POLYMERIZATION OF CHROMIUM(III) ION

## XI. IN THE PRESENCE OF MALEIC ACID

Shen Mengchang    Luo Qinhui    Ren Jianguo    Shu Zengnian    Chen Xiaoqing

(*Coordination Chemistry Research Institute, Nanjing University, Nanjing 210008*)

The hydrolytic polymerization state of  $0.004 \text{ mol dm}^{-3} \text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  aqueous solutions was studied in the presence of maleic acid  $\text{H}_2\text{A}$  with three different concentrations ( $0.008$ ,  $0.010$ ,  $0.0140 \text{ mol dm}^{-3}$ ) by equilibrium-pH method at  $60^\circ\text{C}$  and constant ionic strength. Four hydrolytic products  $[\text{Cr}(\text{OH})\text{A}_2]^{2-}$ ,  $[\text{Cr}_2(\text{OH})\text{A}_2]^+$ ,  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2\text{A}_3]^+$  and  $\text{CrA}_3^{3-}$  have been found by computer fitting and pqr analysis method and obtained their equilibrium constants. Eleven species have been found in the wide region of concentration of maleic acid and chromium(III) ion in our series work. The regularity for formation of species was discussed.

**Keywords:** Chromium    hydrolysis    polymerization    maleic acid    hydrolysis constant