

中国科学院 应用化学研究所集刊

第十二集

科学出版社

1964年

中国科学院应用化学研究所集刊

第十二集

編輯者 中国科学院
应用化学研究所集刊編审委员会

出版者 科学出版社
北京朝阳門大街 117 号
北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

印刷者 中国科学院印刷厂

发行者 新华书店北京发行所发行
各地新华书店經售

1964 年 10 月第 一 版	开本：787×1092 1/16
1964 年 10 月第一次印刷	印张：5
印数：0001—3,200	字数：113,000

統一书号：13031·2006

定 价：[科七] 0.75 元

本社书号：3084·13-3

54.7
144
12:2

中国科学院应用化学研究所集刊

第十二集

目 录

若干无机盐对水泥悬浮体的稳定作用·····杜有如、李业琛 (1)
极谱法研究高锰酸根在强碱性络合剂溶液中的分解反应·····汪尔康 (6)

稀土乙酸盐络合物的吸收光谱研究·····卢国仪、纪永仪 (12)
镨、钕、铈、铕及铈的吸收光谱分析·····卢国仪、纪永仪 (17)
金属锆、钼和铌中微量铁的比色测定·····任 英 (22)
原子吸收光谱法测定溶液中的钠·····黄本立、裴藹丽、王俊德 (28)

辐照聚乙烯的热氧化研究 I. 化学结构的影响·····
·····刘润山、陈程林、刘克静 (35)
用过渡金属化合物与烷基铝组合作为催化剂合成聚丁二烯的研究··
·····杨超雄、閻春珍、唐学明 (48)
烷基铝水解反应的研究·····莫志深、赵善康、彭洪兴、唐学明 (55)
以非均相 Ziegler 催化剂-三异丁基铝及四碘化钛聚合丁二烯的动
力学·····谢洪泉、金鹰泰 (62)
丙烯氨氧化产物中丙烯腈和乙腈的气体色谱分析·····谢筱帆、张桂琴 (68)

研 究 简 报

钴化合物—氯二甲基铝催化体系合成顺式-1,4-聚丁二烯·····
·····唐学明、莫志深、赵善康、彭洪兴 (74)

实 验 技 术

一种新型的分馏柱头·····管绍茂、孙孝忠、沈天慧 (77)

COLLECTED PAPERS OF THE INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, ACADEMIA SINICA

No. XII

CONTENTS

The Effect of Some Inorganic Salts on the Stability of Cement Suspensions.....	
..... TU Yu-Ju & LI Yeh-Sheng (1)	
Polarographic Study on the Decomposition of Permanganate in Strongly Basic Solutions of Complexing Forming Agents.....	WANG Er-Kang (6)
Spectrophotometric Study on the Acetate Complexes of the Rare Earths	
..... LU Kuo-Yi & JII Yun-Yi (12)	
Spectrophotometric Determination of Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium and Ytterbium	LU Kuo-Yi & JII Yun-Yi (17)
Colorimetric Determination of Iron in Zirconium, Tantalum and Niobium	
..... JEN Ying (22)	
Determination of Sodium in Solution by Atomic Absorption Spectroscopy	
.....HUANG Ben-Li, PEI Ai-Li & WANG Chün-Deh (28)	
Thermooxidation of γ -irradiated Polyethylene I. Influence of Chemical Structure	LIU Rin-San, CHENG Chen-Ling & LIU Ke-Tsing (35)
Synthesis of <i>cis</i> -1,4-Polybutadiene with Transition Metal Compounds and Alu- minum Alkyls as Catalysts	
..... YANG Chao-Hsiung, YEN Chun-Tsung & TONG Hsüen-Ming (48)	
A Study on the Hydrolysis of Aluminum Alkyls	MO Chih-Sheng, CHAO Shan-Kang, PUNG Hong-Hsin & TONG Hsüen-Ming (55)
Kinetic Study of Polymerization of Butadiene Catalyzed by Heterogeneous Zieg- ler Catalyst-Triisobutyl Aluminium and Titanium Tetraiodide	
..... SHIEH Hong-Chuan & CHIN Ying-Tai (62)	
Gas Chromatographic Analysis of Acrylonitrile and Acetonitrile in the Aminoxi- dation of Propylene.....	SHIEH Hsiao-Fan & CHANG Kuei-Ging (68)

NOTES

Synthesis of <i>cis</i> -1,4-Polybutadiene with Cobalt Compounds and Chlorodimethy- laluminum Catalysts	TONG Hsüen-Ming, MO Chih-Sheng, CHAO Shan-Kang & PUNG Hong-Hsin (74)
--	---

EXPERIMENTAL TECHNIQUES

A New Type of Distillation Column Head	
.....KUAN Shuo-Mao, SUN Hsiao-Chung & SHEN Tein-Hui (77)	

若干无机盐对水泥悬浮体的稳定作用*

杜有如 李业琛**

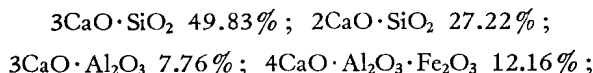
关于控制水泥悬浮体稳定性问题,一般以添加塑化剂方面的研究为最多。自从 Mark^[1] 和 Scripture^[2] 发现亚硫酸纸浆废液的木质磺酸可作卜特兰水泥的塑化剂和分散剂以后,它便在水泥和混凝土的工程上用来降低水灰比,以改进混凝土的性质,如提高强度、抗冻、抗硫酸盐腐蚀性能^[3-5]。Kennedy^[6] 应用了木质磺酸钙和三(羟基乙醇)胺的混合物作为水泥的分散剂来提高混凝土的强度和耐久性能等。近几年来,亲水类型的塑化剂象 CCB 或憎水性的萘皂、松脂酸钠、油酸等表面活性物在水泥中应用得更为普遍,尤其是在苏联,无论是这些塑化剂对混凝土的工艺性能的影响^[7-11],或是它的作用原理^[7,8,12-14] 都得到广泛的研究。CCB 的分散作用早就被大家所重视,认为它的分散作用主要是由于它本身被水泥颗粒吸附使悬浮体内不产生聚结块状物,因而体系的流动性大为提高^[15]。塑化剂在水泥中的作用机理也曾有过一些探讨^[16-19]。然而这些工作都是在较浓的悬浮体条件下进行的。至于塑化剂对稀悬浮体的作用在一些工作中^[7,8,12] 仅能作一般的探讨。虽然极少量的塑化剂能使水泥颗粒沉降速度减小 2—3 倍,但由于水泥颗粒本身的沉降速度过大(3 分钟沉降 90%),因此添加过塑化剂的水泥悬浮体的分层仍然很快。显然,表面活性物不是稳定稀水泥悬浮体的最好添加剂。

为了提高水泥悬浮体的塑性,在油井灌浆中曾用斑脱土作为添加剂,同时与少量木质磺酸钙合用^[20,21]。在无机盐类方面,如 NaCl, CaCl₂, CaSO₄·2H₂O 或与木质磺酸钙并用,以控制水泥悬浮体的稳定性的工作^[10],一般仅能作到配方式地寻找适当的添加剂,但缺乏科学的根据。

关于已失去了动力稳定性的粗悬浮体,有人也曾用电解质及氢氧化物溶胶来稳定它^[22-24]。这些工作的出发点都不外乎企图用稳定分散度很高并具有足够动力稳定性的憎液溶胶的办法。然而失去布朗运动的、比重大于介质的颗粒即使它与介质间的界面张力减小,也不可能稳定地悬浮在介质中间。颗粒表面上吸附的电解质所产生的双电层的静电排斥力也远不足以克服地心对如此大颗粒的引力。因此,必须从克服粗分散体系的动力不稳定性着手。

本工作的目的,在于用物理化学方法研究各种无机盐类,对这种粗分散水泥悬浮体的稳定作用,并阐明其稳定的机理。

实验中所用的卜特兰水泥的矿物组成如下***:



* 编审会于 1964 年 2 月 9 日收到。

** 参加工作的还有郝自明、陈宝珍、常俊伶。

*** 此样品是建筑工程部水泥研究院供给的。其成分和比表面为该院物理化学研究室所测定。

游离氧化钙 0.14%。其比表面为：6000—7000 厘米²/克。

所有的无机盐类添加剂皆为化学试剂。添加剂的量是以每一百克水泥所需的无水的无机盐的重量来计算的。

在制备水泥悬浮体时，先将 50 毫升水注入一直径均匀的平底玻璃管中，加入 5 克水泥（水：灰 = 10：1），用手振荡一分钟后再加入添加剂，再均匀摇动半小时（或不同时间）。然后将玻璃管静置于一带标尺的支架上，立刻观察悬浮体分层界面高度随时间的变化，计算静置 30 分钟后的沉降率（ V_{30} ）或某一时间的沉降率，并用此标志体系的稳定性。

$$\text{沉降率 } V_t = \frac{H - h_t}{H} \times 100\%$$

式中 H ——悬浮体的高度； h_t —— t 分钟后分层界面的高度。

首先，我们观察了几种钠盐在很大的浓度范围内对水泥悬浮体的稳定作用，其结果列入表 1。

表 1 几种钠盐对水泥悬浮体的稳定作用

水：灰 = 10：1， n = 对水泥重量钠盐含量的百分比， V_{30} = 30 分钟后悬浮体的沉降率%。

V_{30} 名称 \ n	0	1	3	5	7	9	15
Na_2SO_3	81.0	85.8	86.1	85.8	—	—	—
Na_2SO_4	81.0	78.0	78.6	78.9	79.1	80.1	80.2
Na_2S	81.0	82.1	83.6	83.6	83.6	81.1	83.2
Na_2CO_3	81.0	79.1	80.9	80.9	82.1	81.3	81.0
Na_3PO_4	81.0	71.1	43.5	15.9	16.2	18.6	10.8

由以上结果看出，水泥悬浮体的不稳定的原因不是从水泥溶解出的二价钙离子使悬浮体颗粒聚沉的作用。因为添加大量的钠盐后，产生相应的难溶性钙盐的沉淀，使溶液中钙离子浓度显著降低。一价的钠离子取代了钙离子以后本应比二价的钙离子聚沉能力小，从而应使悬浮体的稳定性提高。然而事实证明并不如此，在添加 Na_2SO_3 、 Na_2SO_4 和 Na_2CO_3 后无论含量多少，水泥悬浮体的稳定性并没有丝毫的提高，但添加 Na_3PO_4 的情况是不同的，当含量为水泥重量的 5% 时，悬浮体在 30 分钟时的沉降率由 81.0% 降到 15.9%。这个显著的作用应归结为 PO_4^{3-} 阴离子的作用。因此，我们又验证了两种磷酸盐 $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 与 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4]$ 对水泥悬浮体的稳定作用。结果（见表 2）证明，其稳定作用比 Na_3PO_4 还要好。 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 含量为 9% 的悬浮体在 30 分钟时的沉降率可降低到 5.4%。

表 2 几种磷酸盐对水泥悬浮体的稳定作用

水：灰 = 10：1， n = 添加剂的含量%， V_{30} = 30 分钟时的沉降率%。

V_{30} 名称 \ n	0	1	3	5	7	9	15
Na_3PO_4	81.0	71.1	43.5	15.9	16.2	18.6	10.8
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	81.0	60.2	31.8	18.3	10.2	18.9	4.2
$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	81.0	74.7	47.1	14.7	6.7	5.4	15.5

为了进一步了解 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 在水泥悬浮体中所起的作用，我们测定了当 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$

加入悬浮体后液相中 PO_4^{3-} 浓度的变化,发现在 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 的含量小于水泥重量的 9% 时测不出游离 PO_4^{3-} 的含量。只有到含量为 12% 时才开始测得出,然而最稳定的悬浮体的含量为 9%。水泥与水作用后的滤液与 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 作用后立即产生白色絮状 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀的事实说明, PO_4^{3-} 对水泥悬浮体的稳定作用不是通过离子吸附,而是通过生成磷酸的难溶性钙盐的某种形式。因此,我们选择了一些含有能与钙离子反应并形成难溶性沉淀的无机盐,如 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, Na_2SiO_3 等作为添加剂。实验结果(见表 3)证明,无论添加量在哪个区域都得不到很好的稳定作用。 Na_2SiO_3 在添加量为 5—7% 时沉降率也还有 53.7%, 而 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的稳定作用则更低,当含量为 9% 时得到的最小沉降率仍有 69.6%。这些结果充分地说明了水泥悬浮体的稳定作用不单决定于难溶性沉淀的存在,而且还决定于这种盐类所处的物理状态。

表 3 与钙离子生成难溶性沉淀的几种无机盐类对水泥悬浮体的稳定作用
水:灰 = 10:1, n = 添加剂的含量%, V_{30} = 30 分钟时的沉降率%。

V_{30} \ n \ 名称	0	1	3	5	7	9
Na_2SiO_3	81.0	—	56.4	53.7	53.7	60.4
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	81.0	85.5	80.7	78.3	74.1	69.6

为了更进一步地证明这种稳定作用与钙离子的存在无关,我们又研究了几种能与悬浮体液相中含量最多的阴离子(OH^-)生成难溶的氢氧化物的无机盐类(如 FeSO_4 , FeCl_3 , CuSO_4 , 及 SnCl_4 等)对水泥悬浮体的稳定作用。结果列入表 4。

表 4 与悬浮体液相中阴离子生成难溶性氢氧化物的几种盐类对水泥悬浮体的稳定作用
水:灰 = 10:1, n = 添加剂含量%, V_{30} = 30 分钟时的沉降率%。

V_{30} \ n \ 名称	0	1	3	5	7	9	15
FeSO_4	81.0	74.4	58.2	34.5	20.7	7.8	31.2
FeCl_3	81.0	71.1	—	29.7	—	29.7	25.5
CuSO_4	81.0	—	66.6	54.6	29.7	15.3	9.3
SnCl_4	81.0	74.1	54.9	39.6	32.1	19.8	—

表 4 的结果和我们所预料的相同,这些无机盐对水泥悬浮体起着较好的稳定作用。 FeSO_4 在含量为 9% 时可将悬浮体的沉降率由 81.0% 降低到 7.8%。当 CuSO_4 含量增加到 15% 时悬浮体的沉降率可降到 9.3%。同样, SnCl_4 添加到 9% 时悬浮体的沉降率则降到 19.8%。与 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 不同,这些盐类与水泥悬浮体之间的共同作用是其阳离子与水泥溶解时所产生的大量的氢氧离子结合成不溶性的氢氧化物。

以上无机盐,如 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, FeSO_4 等,对水泥悬浮体的稳定作用远非一般表面活性物质所能及(见表 5)。因此有必要进一步搞清楚这种奇异的稳定作用的实质。

从以上结果看出,产生难溶性沉淀是稳定水泥的必要条件,然而它不是充分的。因为在某些情况下,象添加 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 产生钙的最难溶的沉淀—— CaC_2O_4 丝毫未能增加悬浮体的稳定性。还应当指出,能够稳定水泥悬浮体的盐类与悬浮体的液相间作用后所生

表5 几种表面活性物对水泥悬浮体的稳定作用

水:灰 = 10:1, 添加剂含量 = 5%, Δ 标志分級沉降程度, V_{30} = 30 分钟时的沉降率%。

V_{30} / 表面活性物 搅拌时间	无	明 胶	CCB	皂 素	脂 肪 皂
1 分钟	81.0	$\Delta\Delta$	$\Delta\Delta$	$\Delta\Delta$	27.7
30 分钟	81.0	$\Delta\Delta$	$\Delta\Delta$	$\Delta\Delta$	58.2
60 分钟	81.0	$\Delta\Delta\Delta$	$\Delta\Delta$	$\Delta\Delta\Delta$	61.2

成的难溶性盐的組成并不一定相同 [$\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$]。这说明, 这些难溶性沉淀的稳定作用与其組成无关。这样就提示我們, 在这些难溶性沉淀間必有它們共同的性質, 这种性質必然是其物理化学性質。因此, 我們研究了水泥浸出液与这些无机盐之間作用后所产生沉淀的性質。

将一定量的水泥与其 10 倍重量的水振蕩 30 分钟后过滤。把以上所有的无机盐分别放入許多装有滤液的試管中, 虽然每个試管中都可观察到沉淀, 然而沉淀的状态各不相同, 基本上可分为两类。一类是象添加 Na_2SiO_3 与 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 时, 分散度很高的沉淀很快就沉降下来。另一类象 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, FeSO_4 等所产生的沉淀是絮状胶冻, 几乎不沉降。这两种类型恰好是能稳定水泥悬浮体与不能稳定水泥悬浮体的两种类型的沉淀。因此我們认为, 能够稳定悬浮体的沉淀具有共同的物理化学性質——溶胶的触变性 ($\text{Fe}(\text{OH})_3^{[26]}$ 和 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2^{[27]}$ 溶胶)。

为了証实这个看法, 我們往水泥悬浮体中加入了不同量的最典型的容易产生触变性能的五氧化二钒溶胶, 观察其稳定作用。与此同时, 我們还观察了此溶胶在完全相同的条件下对石英(顆粒全部通过 325 篩孔)悬浮体的稳定作用(表 6)。

表6 五氧化二钒溶胶(2.57克/升)对水泥和石英悬浮体的稳定作用

水:灰 = 10:1, n = 溶胶体积与水的体积比, V_{30} = 30 分钟时的沉降率%。

V_{30} / n 悬浮体	0	0.43	1	4
水 泥	81.0	50.0	29.2	16.6
石 英	90.2	90.2	90.2	90.2

五氧化二钒溶胶对水泥和石英两种悬浮体的不同稳定作用, 首先应归結为水泥顆粒与石英砂化学組成的差別。水泥顆粒遇到水后首先溶解, 在很短時間內产生大量鈣离子和氢氧根, 而石英砂在水中不起任何作用。水泥悬浮体液相中的电解質为五氧化二钒溶胶創造了很好的生成触变結構的条件。因而为了証明这一点我們用水泥浸出液代替水泥与水, 使它与五氧化二钒溶胶混合。发现溶胶立刻变稠并中間包有很多空气泡(由于混搖而帶进的), 停留很久不破坏, 說明溶胶的触变結構一經溶胶与水泥浸出液接触立即产生。这种性質就使水泥悬浮体的沉降率大为降低。含量仅有 2.1% V_2O_5 的悬浮体的沉降率已降到 16.6%。正是因为 在石英悬浮体中沒有形成使五氧化二钒溶胶具有触变性的条件, 所以無論五氧化二钒溶胶的添加量为多少, 悬浮体的沉降率一直保持在 90.2%。

为了更确实証明这一个观点, 我們又采用較难产生触变性^[25]的每升含 2.02 克 SiO_2 的

溶胶作为添加剂。我们发现添加量从 0.6—1.6% 范围内，悬浮体的沉降率保持在 67.5—65.2%。由此显然看出，水泥悬浮体的稳定性主要取决于各种无机盐与水泥液相相互作用而引起具有触变性溶胶的产生。并不象 Захарова^[23] 所认为的那样，即溶胶在稳定悬浮体时保持其原有的聚结稳定性，并且粗分散的悬浮体的稳定性就基于此。因为关于五氧化二钒溶胶对石英悬浮体的作用，就证明了本身稳定的溶胶并不能稳定粗分散的悬浮体。

摘 要

不能用解决具有布朗运动的细分散体系的聚结稳定性的办法(降低表面张力,改变颗粒表面带电情况等)来解决失去动力稳定的水泥粗悬浮体的稳定性。

粗分散体系-水泥悬浮体的稳定,主要决定于各种无机盐与水泥液相相互作用而引起具有触变性溶胶的产生。

此观点可以应用到其他惰性颗粒的粗分散体系的稳定性中,只要保证稳定剂处于触变的状态。

参 考 文 献

- [1] J. G. Mark, U. S. Patent, 2141570, Dec. 27, 1938.
- [2] E. W. Scripture, Jr., U. S. Patents, 2081642—3, May 25, 1937; 2127451 Aug. 16, 1938; 2169980 Aug. 15, 1939; 2229311, Jan. 21, 1941.
- [3] W. M. Dunaga, *Proc. ASTM*, **39**, 866 (1939).
- [4] L. R. Forbich, *J. Am. Concrete Inst.*, **37**, 161 (1940).
- [5] E. W. Scripture, Jr., *Eng. News Record*, **127**, 81 (1941).
- [6] H. L. Kennedy, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 963 (1936).
- [7] A. B. Саталкин, М. В. Кубланова, *ДАН СССР*, **72**, 561 (1950).
- [8] Ю. М. Бутт, Т. М. Беркович, *ЖПХ*, **22**, 653 (1949).
- [9] А. Н. Адамович, *ДАН СССР*, **87**, 77 (1952).
- [10] М. З. Симонов, *Изв. АН Арм. ССР, физ-мат, естеств и техн. наук*, **6**, 65 (1953).
- [11] М. Ю. Лещинский, *ДАН СССР*, **121**, 889 (1958).
- [12] А. Н. Адамович, *ДАН СССР*, **74**, 565 (1950).
- [13] В. В. Стольников, П. А. Ребиндер, Е. В. Лавринович, *ДАН СССР*, **81**, 431 (1951).
- [14] А. Н. Адамович, *ДАН СССР*, **103**, 853 (1955); *Тр. совещания по химии цемента*, 394—400, 1956.
- [15] Fred. M. Ernsberger, Wesley G. France, *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 598 (1945).
- [16] P. Rehbindler and Segalova, "Proc. of the Sec. Intern. Congress of Surf. Activity", p. 492, London, 1957.
- [17] Е. Е. Сегалова, Е. С. Соловьёва и П. А. Ребиндер, *ДАН СССР*, **117**, 841 (1957).
- [18] Е. Е. Сегалова, Е. С. Соловьёва и П. А. Ребиндер, *ДАН СССР*, **113**, 134 (1957).
- [19] О. И. Лукьянова, Е. Е. Сегалова и П. А. Ребиндер, *ДАН СССР*, **117**, 1034 (1957).
- [20] В. Е. Morgan, G. K. Dumbauld, *Oil Gas J.*, **51**, 131 (1953); 134 (1953).
- [21] Michel Papadakis, *Rev. mater. constr. et trav. publ. C*, No. **496**, 121 (1955).
- [22] Л. В. Лютин, Г. В. Захарова, *ЖФХ*, **4**, 305 (1933).
- [23] Г. В. Захарова, *Колл. журн.*, **4**, 191 (1938).
- [24] O. Kermack, T. H. Williamson, *Proc. Roy. Soc. Edinburgh*, **45**, 59 (1925).
- [25] Herbert Freundlich, David W. Gillings, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 546.
- [26] Фрейндлих, Тиксотропия, *ОНТИ, М-Л* 1939.
- [27] G. M. de Toni, *Kolloid Zeit.*, **28**, 145 (1921).

极谱法研究高锰酸根在强碱性络合剂溶液中的分解反应*

汪 尔 康

有关高锰酸根在滴汞电极上的电还原反应已有一些工作^[1,2]。关于高锰酸根在强碱性溶液中和一些络合剂存在下的分解反应也有不少报导^[3-5]。但是极谱法研究高锰酸根比较快速的分解反应尚未见文献记载。我们在前一报^[6]中介绍了极谱法研究铁氰酸根在强碱性溶液中的离解反应及其与某些络合剂取代反应的动力学,对反应机理曾进行了探讨。本文用极谱法研究了高锰酸根在强碱性溶液中和在某些络合剂存在下的分解反应,确定了这一分解反应基本上都是一级的,对不同实验条件下的反应速率常数和反应的活化能分别进行了测定。

实 验 部 分

(一) 仪器和药品

极谱仪为捷克斯洛伐克制品 V301 型,附装检流计的最大灵敏度为 5.7×10^{-10} 安培/毫米/米。电解池为 Kalousek 式,参比电极为饱和甘汞电极。实验在 $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 恒温槽中进行。滴汞电极在汞柱高度为 49 厘米时汞流量为 2.1 毫克/秒,其自由滴下时间于 0.1 M 氯化钾溶液中为 2.79 秒。所用试剂均为分析纯。高锰酸根溶液经过草酸钠标定。

(二) 实验方法

试液总体积为 10 毫升。先准确吸取除高锰酸根以外的试剂移入电解池中,置于恒温槽内通氮气 10 分钟,然后再加入适量高锰酸根标准溶液,通氮气片刻,使溶液搅拌均匀。电压固定于能充分得到高锰酸根的极限电流处,例如 -0.4 伏特(对饱和甘汞电极),在 30—60 秒内开始记录电流-时间曲线。在纯碱溶液中和在强碱性柠檬酸溶液中反应速率较慢,可在一定时间间隔(例如数分钟至数十分钟)记录一次电流。但在强碱性的其他络合剂(例如酒石酸钠、乳酸、磺基水杨酸和乙二胺四乙酸二钠等)溶液中,反应进行迅速,应直接追踪记录电流-时间曲线(图 1)。用硝酸钠维持离子强度。

实 验 结 果

(一) 高锰酸根在强碱性溶液中及在络合剂存在下的极谱性能

高锰酸根在纯碱溶液中和一些络合剂(如酒石酸钠、柠檬酸钾、乳酸、磺基水杨酸和乙二胺四乙酸二钠等)存在下,于外加电压开始时即已起波,只能记录出波尾部分。随后因

*编审会于 1964 年 4 月 13 日收到。

络合剂的种类不同又分别得到二至三个波，例如在含 0.5M 酒石酸钠的 3M 氢氧化钠溶液中，除在加电压开始呈现的还原波外，又分别在 -0.9, -1.2, -1.6 伏特左右得到另外三个还原波。在这些比较浓的电解质溶液中都呈现第二类极大，但在痕量动物胶存在下即可完全被抑制。因此以后实验均在 0.005% 动物胶存在下进行。在纯碱溶液中加电压开始时所产生的极限电流与汞柱高度的平方根成正比，基本上受扩散控制。极限电流与高锰酸根浓度 ($4 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-3} M$) 成直线关系，并通过原点。在络合剂存在下，高锰酸根还原波的这种性质并不改变。这一还原波的极限电流随静置时间的延长而降低，在络合剂存在下特别迅速。我们把外加电压恒定在能充分得到高锰酸根极限电流处，即一般

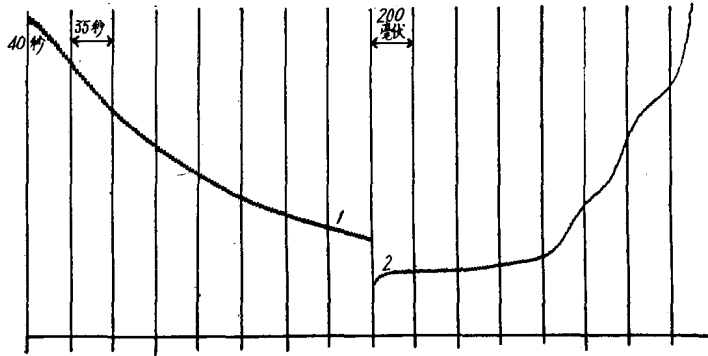


图1 高锰酸根在强碱性络合剂中极限电流-时间曲线和其极谱图

0.3M 氢氧化钠 + 0.5M 酒石酸钠 + 0.005% 动物胶 + $1.5 \times 10^{-3} M$ 高锰酸钾 $S = \frac{1}{50}$

1——极限电流-时间曲线；电压恒定于 -0.4 伏特(对饱和甘汞电极)；

2——记录完上一极限电流-时间曲线后的溶液的极谱图；起始电压——0 伏特。

在 -0.4 伏特处，追踪记录电流-时间曲线，实验结果和预报一样按一级反应推导的公式计算^[6]：

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{(\bar{i}_d)_0}{\bar{i}_d} = \frac{1}{t} \ln \frac{h_0}{h}$$

式中 $(\bar{i}_d)_0$ 和 h_0 各为反应开始前(反应时间 $t = 0$) 高锰酸根的扩散电流和波高， $\bar{i}_d$ 和 h 各为反应经时间 t 时高锰酸根的扩散电流和波高， k 为一级反应速率常数。从 $\log \bar{i}_d - t$ 的线性关系外推至 $t = 0$ 时的 $\log \bar{i}_d$ 值即为 $\log (\bar{i}_d)_0$ (图 1 和图 2)。对应于 $\frac{1}{2} (\bar{i}_d)_0$ 时的 t 值为反应的半衰期 $t_{1/2}$ ，对一级反应 $k = 0.693/t_{1/2}$ 。

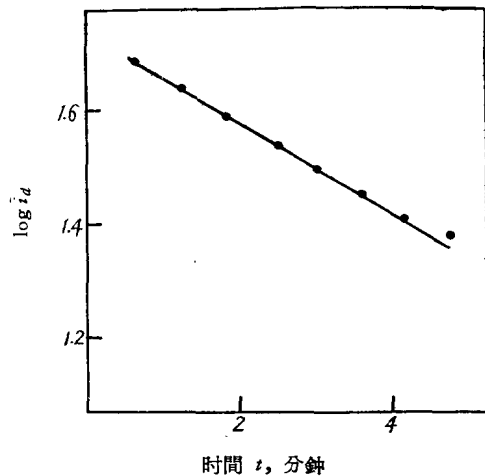


图2 $\log \bar{i}_d - t$ 关系(取自图1)

(二) 高锰酸根在强碱性溶液中的反应

高锰酸根的波高随着碱浓度的增加而更加快地降低， $\log \bar{i}_d - t$ 为很好的直线关系。于 0.5M 氢氧化钠溶液中 $t_{1/2} = 150$ 分钟， $k = 7 \times 10^{-5} \text{ 秒}^{-1}$ ；求出的 k 值与高锰酸根的起始浓度无关。

(三) 高锰酸根在强碱性络合剂溶液中的反应

1. 反应速率常数与高锰酸根浓度及络合剂浓度的关系: 所用络合剂为酒石酸钠、乙二胺四乙酸二钠、乳酸、柠檬酸钾和磺基水杨酸。在一定的碱浓度和高锰酸根浓度下,维持离子强度于恒定值(例如 2—4),测量反应速率常数与络合剂浓度的关系,如图 3 所示。反应速率常数都随络合剂浓度的增加而增大,对酒石酸钠成良好的直线关系(图 3, 曲线 1);对柠檬酸钾和磺基水杨酸,在络合剂浓度愈高时反应速率常数变化愈为明显(图 3, 曲线 2 和 5);而对乳酸和乙二胺四乙酸二钠则相反,在络合剂浓度愈高时反应速率常数的变化愈不明显(图 3, 曲线 3 和 4)。在等同实验条件下,反应速率常数与高锰酸根的浓度无关, $\log i_d-t$ 基本上总成直线关系,在反应初期有时偏差较大。

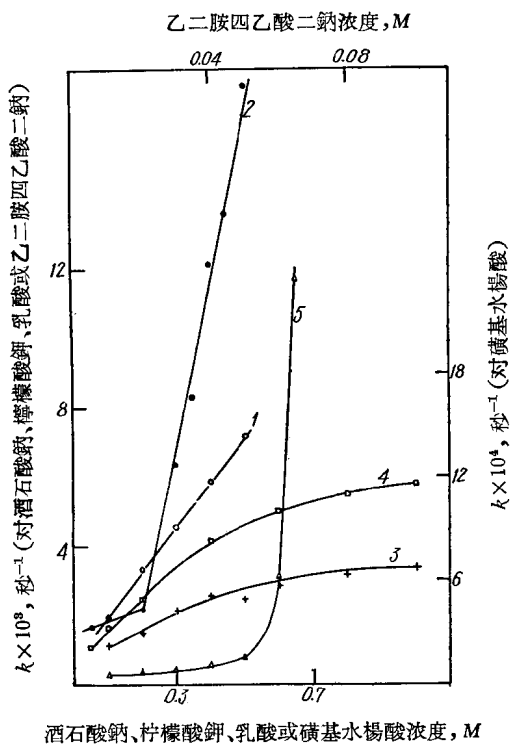


图 3 反应速率常数与络合剂浓度的关系

$1.5 \times 10^{-3} M$ 高锰酸钾 + 0.005% 动物胶。1—0.5 M 氢氧化钠 + 酒石酸钠, $\mu = 2$; 2—1 M 氢氧化钠 + 柠檬酸钾, $\mu = 4$; 3—2 M 氢氧化钠 + 乳酸, $\mu = 3.5$; 4—0.5 M 氢氧化钠 + 乙二胺四乙酸二钠, $\mu = 3$; 5—2 M 氢氧化钠 + 磺基水杨酸, $\mu = 4$ 。

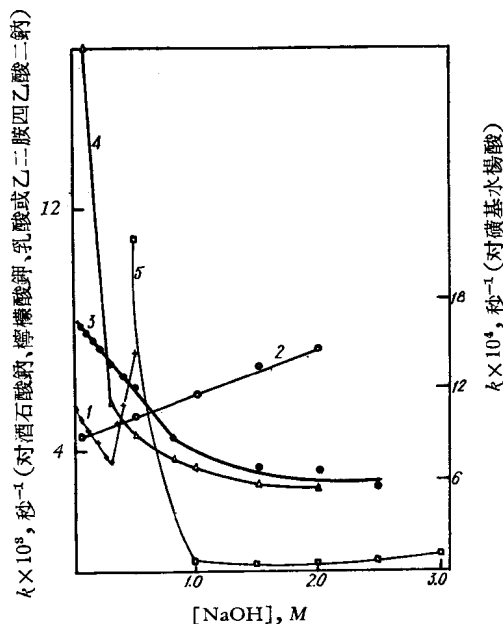


图 4 反应速率常数与氢氧化钠浓度的关系

$1.5 \times 10^{-3} M$ 高锰酸钾 + 0.005% 动物胶 + 不同浓度氢氧化钠。1—0.5 M 酒石酸钠; 2—0.2 M 柠檬酸钾; 3—1 M 乳酸; 4—0.05 M 乙二胺四乙酸二钠; 5—0.2 M 磺基水杨酸。

2. 反应速率常数与碱浓度的关系: 将离子强度分别维持在某一恒定值 ($\mu = 2-4$)。在一定浓度的柠檬酸钾存在下,高锰酸根浓度随碱浓度的增加而增加,成很好的直线关系(图 4, 曲线 2)。对乳酸、乙二胺四乙酸二钠和磺基水杨酸的溶液,在同样条件下,当碱浓度小于 1 M 时,反应速率常数 k 值最初随氢氧化钠浓度的增加而降低,但当碱浓度大于 1 M 时, k 值同浓度几乎无关(图 4, 曲线 3—5)。对于酒石酸钠的溶液,当碱浓度小于

0.25M 时, k 随碱浓度的增加而降低, 但当碱浓度大于 0.25M 时, 它又随碱浓度的增加而增加(图 4, 曲线 1)。

3. 反应速率常数与温度的关系: 反应速率常数一般均随温度升高而增大。对这五种络合剂都基本上服从 Arrhenius 关系式。对于酒石酸钠、柠檬酸钾和磺基水杨酸, $\log k$ 与 $1/T$ 成很好的直线关系(图 5, 曲线 1, 2, 5)。但是对于乳酸和乙二胺四乙酸二钠只是在温度低于 26—30°C 时为直线关系; 在温度高于 26—30°C 时对于乙二胺四乙酸二钠偏差已较大, 而对于乳酸为另一直线关系(图 5, 曲线 3 和 4)。

讨 论

对于高锰酸根在滴汞电极上的还原反应, Verdier^[1] 认为, 在强碱性溶液中, 在加电压开始时所呈现的波, 是由于高锰酸根在强碱性络合剂存在的溶液中化学还原为六价的锰再电还原为四价。而在 -0.9, -1.2 和 -1.6 伏特所呈现的三个波分别为 $\text{Mn(IV)} \rightarrow \text{Mn(III)}$, $\text{Mn(III)} \rightarrow \text{Mn(II)}$ 和 $\text{Mn(II)} \rightarrow \text{Mn}$ 。也有人认为是高锰酸根电还原为六价锰, 它再电还原为四价锰, 或者是高锰酸根直接电还原为四价锰^[2,7]。但是不管电极反应机理是怎样的, 实验结果表明这一波的高度与高锰酸根的分析浓度成正比, 所以波高的改变即代表溶液中高锰酸根浓度的改变。由前述实验的电流-时间关系以 $\log i_d$ 对 t 作图为一曲线(图 2), 按上述一级反应的公式计算出的反应速率常数 k 值也与高锰酸根的浓度无关。因此可以确信无论络合剂存在与否, 总反应(对于高锰酸根来讲)是一级的。络合剂的存在加速反应的进行, 反应速率常数基本上均随络合剂浓度的增高而加大。这表明有络合剂离子参与了反应, 而对酒石酸钾, 由于 k 值与其浓度成良好直线关系, 可认为是这一络合剂的单分子参与了反应。由反应速率与碱浓度的关系(图 4)推想对柠檬酸钾参与的反应中, 有一个 OH^- 离子亦参与了反应, 它可能加速络合剂的解离或直接参与了反应。其他络合剂的情况是复杂的。例如, 对于乳酸、乙二胺四乙酸二钠和磺基水杨酸, 当碱浓度低于 1M 时, 反应速率常数随着碱浓度的增加线性地下降, 但当碱浓度高于 1M 时, 它与碱浓度几乎无关。这表明在低浓度碱溶液中, 反应中可能有 OH^- 离子逸出, 而在高浓度碱溶液中基本上没有 OH^- 离子参与反应。对于酒石酸根参与的反应, 情况更复杂一些, 当碱的浓度很低时, 和上述三种络合剂的情况

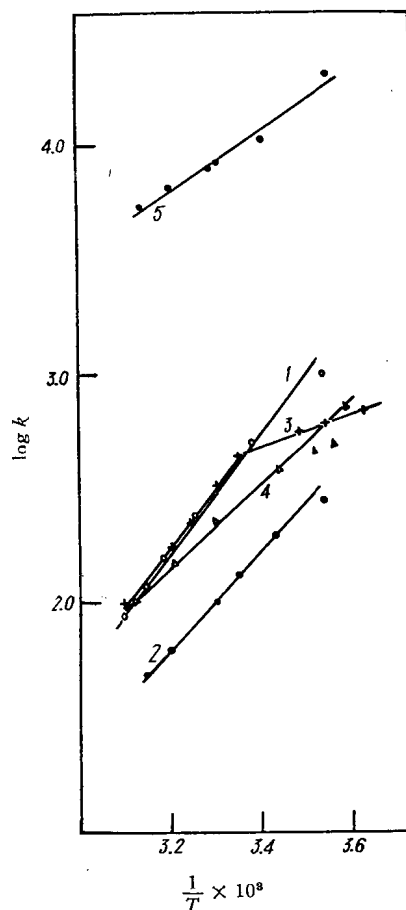


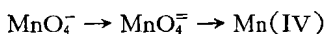
图 5 反应速率常数与温度的关系
 $1.5 \times 10^{-3} \text{M}$ 高锰酸钾 + 0.005% 动物胶。
 1——0.3M 氢氧化钠 + 0.2M 酒石酸钠, $\mu = 2$;
 2——2M 氢氧化钠 + 0.2M 柠檬酸钾, $\mu = 4$;
 3——2M 氢氧化钠 + 1M 乳酸, $\mu = 3.5$;
 4——0.5M 氢氧化钠 + 0.05M 乙二胺四乙酸二钠, $\mu = 3$;
 5——2M 氢氧化钠 + 0.2M 磺基水杨酸, $\mu = 4$ 。

的, 当碱的浓度很低时, 和上述三种络合剂的情况

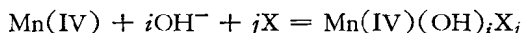
一样,反应速率最初随着碱浓度的增加而降低;但当碱浓度大于 0.25M 时,它又随着碱浓度的增加而增加;反应中最初可能有 OH^- 离子逸出,后来有 OH^- 离子参予反应。

根据上述实验结果,高锰酸根在强碱性络合剂溶液中的动力学反应是非常复杂的。加电压开始时波高的变化表示着溶液中高锰酸根浓度的变化。当在碱性络合剂溶液中加入高锰酸根时,颜色的变化非常显著:在加入的瞬间,溶液最初呈现的紫色立即变为蓝紫色,继而变为蓝色、绿色和黄绿色,最后变为黄色。静置数日后,溶液中形成二氧化锰沉淀,溶液是无色的。

由于测定出的总反应是一级的,我们推想总反应是分几步进行的。第一步是高锰酸根缓慢分解的还原反应



第二步是分解产物与络合剂的迅速配位反应形成 Mn(IV) 络合物。第一步为反应的决定性步骤,络合剂浓度增加促使 Mn(IV) 络合物迅速形成,因而均加速高锰酸根的单分子分解还原反应



式中 X 为络合剂。最后形成的 Mn(IV) 络合物在较负电位处在滴汞电极上还原,实验中曾分别得到了它们的还原波(例如见图 1)。至于络合剂和 OH^- 离子直接参予高锰酸根还原反应的可能性也同样存在的^[3-5],我们难于具体区分。

反应速率与温度的关系, $\log k$ 对 $1/T$ 作图成一直线,也证实总反应是一级的。我们对各别络合剂存在下各反应的活化能也分别进行了测定。用硝酸钠维持离子强度。在 2.0M 氢氧化钠溶液中,在 0.2M 柠檬酸钾、0.2M 磺基水杨酸(以上 $\mu = 4$)或 1M 乳酸($\mu = 3.5$)的存在下,在 30°C 时高锰酸根分解的一级反应速率常数分别是 1×10^{-3} 秒⁻¹、 1×10^{-4} 秒⁻¹ 和 3×10^{-3} 秒⁻¹;对前二者相应的反应活化能分别是 10,400 卡和 8,850 卡。但在 1M 乳酸存在下,在 $\log k - \frac{1}{T}$ 的关系曲线上有一转折点(约在 26°C),原因可能是总的一级反应包含两个平行的一级反应。当温度低于 26°C 时,其中某一反应为缓慢控制步骤,而当温度高于 26°C 时,另一反应又变为缓慢控制步骤;前一反应的反应活化能是 2,140 卡,后一反应是 11,700 卡。在 0.5M 氢氧化钠溶液中,在 0.15M 乙二胺四乙酸二钠的存在下($\mu = 3$),一级反应速率为 4×10^{-3} 秒⁻¹,反应活化能为 7,850 卡。在 0.3M 氢氧化钠溶液中,在 0.2M 酒石酸钠存在下($\mu = 2$),一级反应速率常数为 3×10^{-3} 秒⁻¹,反应活化能为 12,300 卡。

摘 要

用极谱法研究了高锰酸根在强碱性络合剂(酒石酸根、柠檬酸根、磺基水杨酸根、乙二胺四乙酸根及乳酸根)溶液中的分解反应。对影响反应速率常数的诸因素(溶液组分和温度等)进行了实验,测定了这些反应的活化能。测定出高锰酸根的分解反应是一级的。假设反应机理是分成两步的一级分解反应,第一步是高锰酸根缓慢分解的还原反应(决定性步骤),第二步是分解还原的产物与络合剂的迅速配位反应形成 Mn(IV) 络合物。

参 考 文 献

- [1] E. T. Verdier, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **11**, 233 (1939).
- [2] I. M. Issa, S. E. Khalafalla, R. M. Issa, *Rec. Trav. Chim.*, **76**, 506 (1957).
- [3] M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3956.
- [4] R. Stewart, R. Van Der Linden, *Canadian J. Chem.*, **38**, 2237 (1960).
- [5] M. W. Lister, Y. Yoshino, *ibid.*, **38**, 2342 (1960).
- [6] 汪尔康, 中国科学院应用化学研究所集刊, 第8集, 第1页, 1963.
- [7] R. Landsberg, J. Hend, W. Müller, *J. Electroanal. Chem.*, **2**, 484 (1961).

希土乙酸盐絡合物的吸收光譜研究*

卢国儀 紀永儀

近年来,曾有关于希土与下列絡合剂所生成的絡合物的吸收光譜研究的报导:乙二胺四乙酸^[1-4]、*N-N* 二乙酸肼^[5]、柠檬酸^[3,6]、5,7-二氯-8-羟基喹啉(在氯仿中)^[7]、乙酰丙酮(在各种有机溶剂中)^[8]、碳酸鉀^[9]及其他有机酸^[3,10]。当有絡合剂存在时,希土的吸收光譜将发生下列变化:吸收譜带位置有移动;某些吸收譜带有增強或減弱的現象;某些吸收譜带劈裂为几个較狹窄譜带。Holleck 及 Eckardt^[3] 提到釹的乙酸盐絡合物,与其他絡合物一样,也呈現了譜带的加寬与劈裂, Sonesson^[11] 在用光密度法測定鉕的乙酸盐絡合物的稳定常数时,研究了鉕的乙酸盐絡合物自 350—550 毫微米的吸收光譜,注意到有新的最大峯出現,而且譜带显著增強。吸收譜带增強这一現象对希土的吸收光譜分析方法灵敏度的提高提供了可能性。本文研究了鐳、釹、釷、鐳、鈾、鈾及鐳的乙酸盐絡合物的吸收光譜,并比較了乙酸盐絡合物与氯化物的最大吸收波长位置,克分子消光系数,干扰元素的校正因子与吸收峯的波长范围等,指出可利用希土的乙酸盐絡合物进行希土的吸收光譜測定,某些元素的某些譜带有提高分析灵敏度或降低干扰元素的影响等效果。

实 驗 部 分

希土氧化物

由离子交換法制得,經发射光譜分析,其他希土杂质含量在 0.1% 以下。使用前再經草酸沉淀一次。

溶液的配制

希土氯化物溶液: 称取一定量新灼烧的希土氧化物,溶于小量盐酸(1:1),蒸至近干,以 1% 盐酸稀释至 10 毫升。

希土乙酸盐絡合物溶液: 称取一定量新灼烧的希土氧化物,溶于小量盐酸(1:1),蒸至近干,除特別注明外,加入 4 毫升 25% 乙酸鉍水溶液,以水稀释至 10 毫升。

仪器

用 CФ-4 型分光光度計, 10 毫米的石英吸收池作吸收光譜測定。光度計的波长刻度用水銀灯的 5461 埃譜綫校正。

* 編审会于 1964 年 4 月 14 日收到。

实 验 结 果

希土乙酸盐络合物与希土氯化物的吸收光谱的比较

图 1, 2, 3 为在不同量乙酸铵共存下钆、铈、镨的吸收光谱与相应氯化物的吸收光谱的比较。可以看出, 钆的吸收谱带因生成乙酸盐络合物而最大吸收波长位置向长波方向移动, 乙酸铵量愈大, 移动亦愈大; 而铈的 379.5 毫微米及 523.8 毫微米二谱带则因生成乙酸盐络合物而向短波方向移动; 此外, 钆的 576.0 毫微米及铈的 379.5 毫微米与 523.8 毫微米

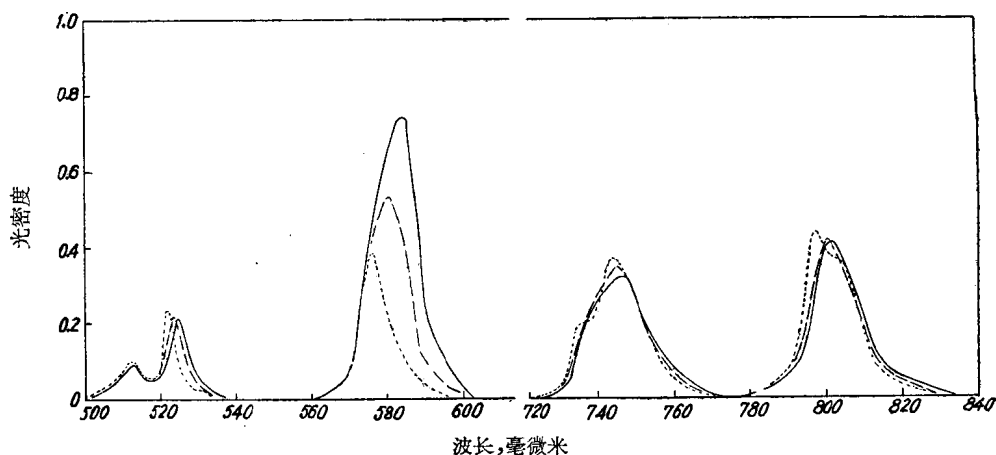


图 1 不同量乙酸铵共存时对钆的几个吸收谱带的影响

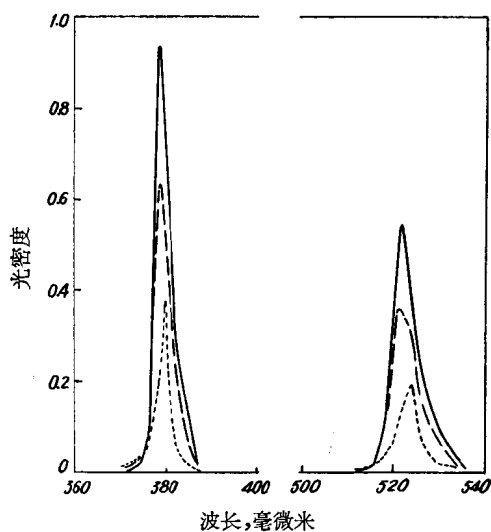
钆浓度: 10 毫克 Nd_2O_3 /毫升.---- NdCl_3 ; --- $\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{NH}_4\text{Ac} = 1:2.5$ (重量比); —— $\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{NH}_4\text{Ac} = 1:20$ (重量比).

图 2 不同量乙酸铵共存时对铈的吸收谱带的影响

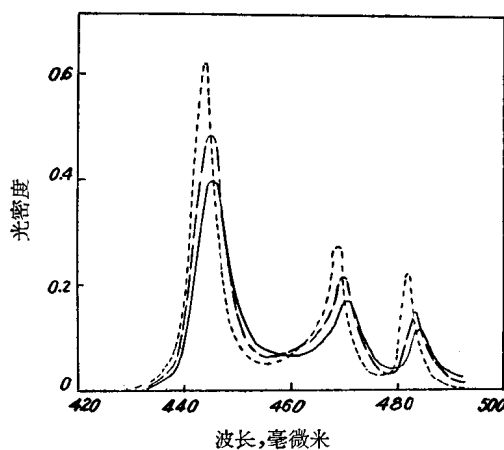
铈浓度: 15 毫克 Ce_2O_3 /毫升.---- CeCl_3 ;
--- $\text{Ce}_2\text{O}_3:\text{NH}_4\text{Ac} = 1.5:2.5$ (重量比);
—— $\text{Ce}_2\text{O}_3:\text{NH}_4\text{Ac} = 1.5:20$ (重量比).

图 3 不同量乙酸铵共存时对镨的吸收谱带的影响

镨浓度: 10 毫克 Pr_6O_{11} /毫升.---- PrCl_3 ;
--- $\text{Pr}_6\text{O}_{11}:\text{NH}_4\text{Ac} = 1:2.5$ (重量比);
—— $\text{Pr}_6\text{O}_{11}:\text{NH}_4\text{Ac} = 1:20$ (重量比).