

五、配合作用

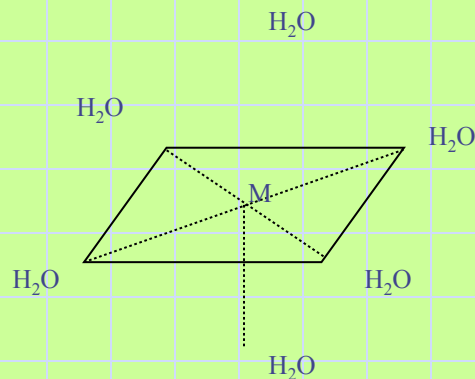
1、概述

- 污染物尤其是重金属污染物，大部分以配合物形态存在于水体，其迁移、转化及毒性等均与配合作用有亲密关系。重金属轻易形成配合物的原因是重金属为过渡性元素，最外层为s轨道电子数目为2或1，次外层为d轨道或f轨道电子，数目为1-9，为充斥，则过渡金属元素失去外层s轨道电子后，未充斥的d轨道依旧能够接受外来电子，形成配合的络合物或者螯合物。
- 天然水体中有许多阳离子，其中某些阳离子是良好的配合物中心体，某些阴离子则可作为配位体。
- 天然水体中主要的无机配位体有 OH^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 F^- 、 S^{2-} 。它们易与硬酸进行配合。如 OH^- 在水溶液中将优先与某些作为中心离子的硬酸结合(如 Fe^{3+} 、 Mn^{3+} 等)，形成羧基配合离子或氢氧化物沉淀，而 S^{2-} 离子则更易和重金属如 Hg^{2+} 、 Ag^+ 等形成多硫配合离子或硫化物沉淀。

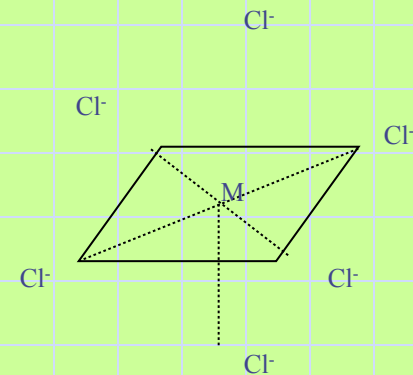
■有机配位体情况比较复杂，天然水体中涉及动植物组织的天然降解产物，如氨基酸、糖、腐殖酸，以及生活废水中的洗涤剂、清洁剂、EDTA、农药和大分子环状化合物等。这些有机物相当一部分具有配合能力。

■举例：Cr (24) : $1S^22S^22P^63S^23P^63d^54S^1$ (3d轨道填充10个电子才满)

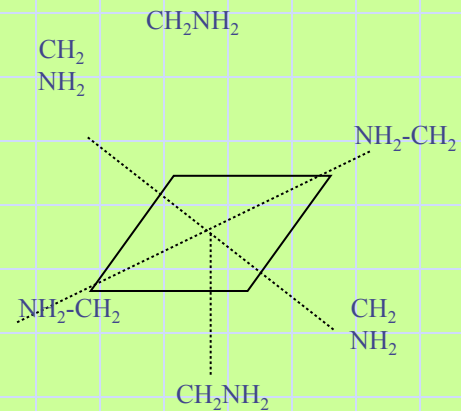
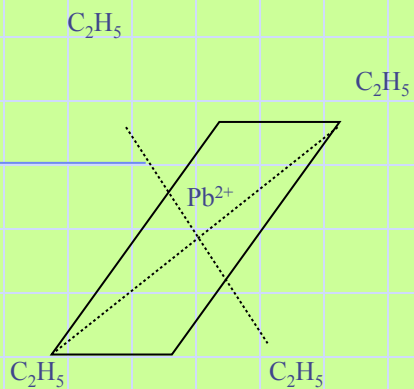
Cd (48) : $1S^22S^22P^63S^23P^63d^{10}4S^24P^64d^{10}4f^05S^2$ (4f轨道填充14个电子才满)



水配合物



Cl⁻络合物

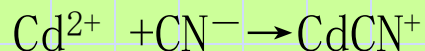


四乙基铅络合 螯合物..... en-乙二胺

2、配合物在溶液中的稳定性

配合物在溶液中的稳定性是指配合物在溶液中离解成中心离子(原子)和配位体, 当离解到达平衡时离解程度的大小。这是配合物特有的主要性质。

- 水中金属离子，能够与电子供给体结合，形成一种配位化合物(或离子)，例如， Cd^{2+} 和一种配位体 CN^- 结合形成 CdCN^+ 配合离子：



CdCN^+ 离子还可继续与 CN^- 结合逐渐形成稳定性变弱的配合物 $\text{Cd}(\text{CN})_2$ 、 $\text{Cd}(\text{CN})_3^-$ 和 $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ 。 CN^- 是一种单齿配体，它仅有一种位置与 Cd^{2+} 成键，所形成的单齿配合物对于天然水的主要性并不大，更主要的是多齿配体。具有不止一种配位原子的配体，它们与中心原子形成环状配合物称为螯合物。

- 一般而言，配合物的稳定性取决于三个原因：

- 配位体的性质，多齿配位体比单齿配位体稳定

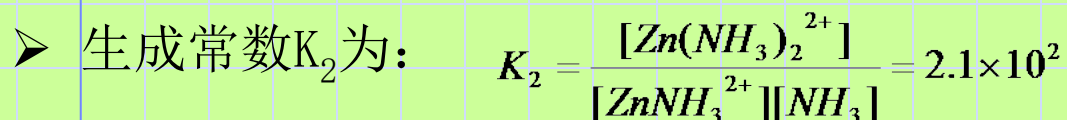
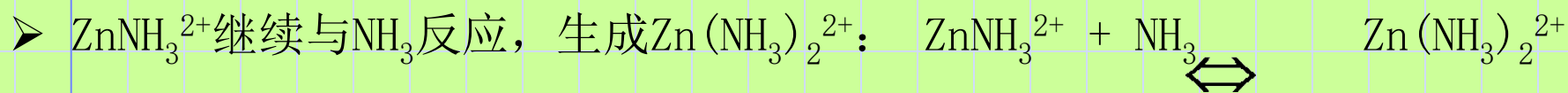
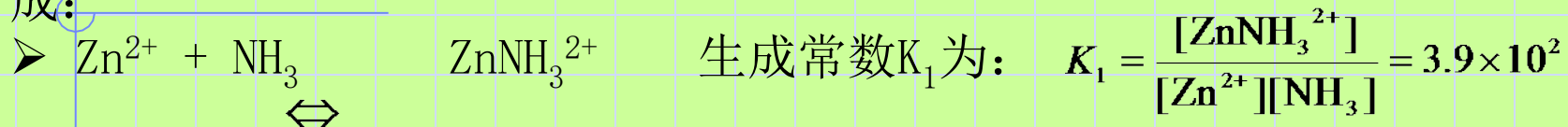
- 金属离子半径与电荷：

不同配位体的晶体分裂能 ($\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{OH}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NO}_2^- < \text{CN}^-$)

金属离子的化合价越高，则一般配合物越稳定

- 金属在元素周期表中的位置：同族元素从上到下其络合物稳定性增长。

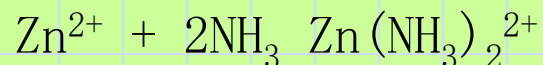
- 稳定常数是衡量配合物稳定性大小的尺度，例如 $ZnNH_3^{2+}$ 可由下面反应生成：



- K_1 、 K_2 称为逐层生成常数(或逐层稳定常数)，表达 NH_3 加至中心 Zn^{2+} 上是一种逐渐的过程。

- 积累稳定常数是指几种配位体加到中心金属离子过程的加和。例如，

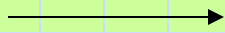
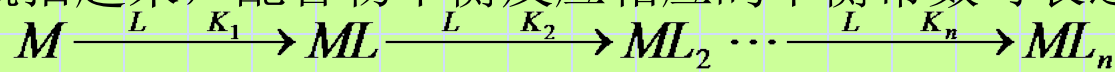
$Zn(NH_3)_2^{2+}$ 的生成可用下面反应式表达：



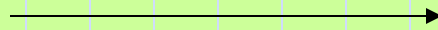
➤ β_2 为积累稳定常数(或积累生成常数): $\beta_2 = \frac{[Zn(NH_3)_2^{2+}]}{[Zn^{2+}][NH_3]^2} = K_1 \cdot K_2 = 8.2 \times 10^4$

➤ 一样, 对于 $Zn(NH_3)_3^{2+}$ 的 $\beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$, $Zn(NH_3)_4^{2+}$ 的 $\beta_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$ 。

概括起来, 配合物平衡反应相应的平衡常数可表达如下:



β_2



β_n

$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$$

.....

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

$$= K_1 K_2 \cdots K_n$$

➤ K_n 或 β_n 越大, 配合离子愈难离解, 配合物也愈稳定。所以、从稳定常数的值能够算出溶液中各级配合离子的平衡浓度。

3、羟基对重金属离子的配合作用

大多数重金属离子均能水解，其水解过程实际上就是羟基配合过程，它是影响某些重金属难溶盐溶解度的主要原因，所以，人们尤其注重羟基对重金属的配合作用。

- 现以 Me^{2+} 为例： $\text{Me}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{MeOH}^+$
 $\text{MeOH}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_2^0$
 $\text{Me}(\text{OH})_2^0 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_3^-$
 $\text{Me}(\text{OH})_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_4^{2-}$
$$K_1 = \frac{[\text{MeOH}^+]}{[\text{Me}^{2+}][\text{OH}^-]}$$
$$K_2 = \frac{[\text{Me}(\text{OH})_2^0]}{[\text{MeOH}^+][\text{OH}^-]}$$
$$K_3 = \frac{[\text{Me}(\text{OH})_3^-]}{[\text{Me}(\text{OH})_2^0][\text{OH}^-]}$$
$$K_4 = \frac{[\text{Me}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{Me}(\text{OH})_3^-][\text{OH}^-]}$$
- 或者也能够写为： $\text{Me}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Me}(\text{OH})^+$
 $\text{Me}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_2^0$
 $\text{Me}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_3^-$
 $\text{Me}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_4^{2-}$
$$\beta_1 = K_1$$
$$\beta_2 = K_1 * K_2$$
$$\beta_3 = K_1 * K_2 * K_3$$
$$\beta_4 = K_1 * K_2 * K_3 * K_4$$

■因为： $[Me]_{\text{T}} = [Me^{2+}] + [Me(OH)^+] + [Me(OH)_2^0] + [Me(OH)_3^-] + [Me(OH)_4^{2-}]$

■由以上五式可得： $[Me]_{\text{T}} = [Me^{2+}] \{1 + \beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \beta_3[OH^-]^3 + \beta_4[OH^-]^4\}$

■设 $\alpha = \{1 + \beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \beta_3[OH^-]^3 + \beta_4[OH^-]^4\}$

则 $[Me]_{\text{T}} = [Me^{2+}] * \alpha$

$$\psi_0 = [Me^{2+}] / [Me]_{\text{T}} = 1 / \alpha$$

$$\begin{aligned} \psi_1 &= [Me(OH)^+] / [Me]_{\text{T}} \\ &= \beta_1 [Me^{2+}] [OH^-] / [Me]_{\text{T}} \\ &= \psi_0 \beta_1 [OH^-] \end{aligned}$$

$$\psi_2 = [Me(OH)_2^0] / [Me]_{\text{T}} = \psi_0 \beta_2 [OH^-]^2$$

$$\psi_3 = [Me(OH)_3^-] / [Me]_{\text{T}} = \psi_0 \beta_3 [OH^-]^3$$

$$\psi_4 = [Me(OH)_4^{2-}] / [Me]_{\text{T}} = \psi_0 \beta_4 [OH^-]^4$$

$$\psi_n = [Me(OH)_n^{n-2}] / [Me]_{\text{T}} = \psi_0 \beta_n \cdot [OH^-]^n$$

■在一定温度下， β_1 、 β_2 、 \dots 、 β_n 等为定值， ϕ 仅是pH值的函数。所以能够表达 Cd^{2+} — OH^- 配合离子在不同pH值下的分布。由图3—22可看出：当 $\text{pH} < 8$ 时，镉基本上以 Cd^{2+} 形态存在； $\text{pH} = 8$ 时开始形成 CdOH^+ 配合离子； pH 约为10时， CdOH^+ 到达峰值； pH 至11时， $\text{Cd}(\text{OH})_2^0$ 到达峰值； $\text{pH} = 12$ 时， $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ 到达峰值；当 $\text{pH} > 13$ 时，则 $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ 占优势。

4、腐殖质的配合作用

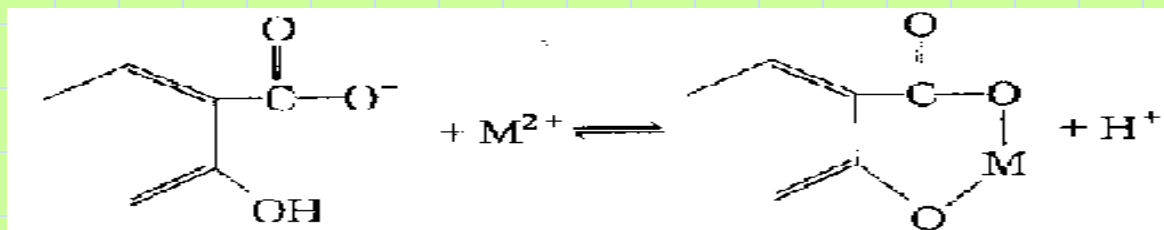
■天然水中对水质影响最大的有机物是腐殖质，它是由生物体物质在土壤、水和沉积物中转化而成。腐殖质是有机高分子物质，分子量在300到30 000以上。一般根据其在碱和酸溶液中的溶解度划分为三类：①腐殖酸(Humic acid)——可溶于稀碱液但不溶于酸的部分，分子量由数千到数万；②富里酸(Fulvic acid)——可溶于酸又可溶于碱的部分，分子量由数百到数千；③腐黑物(Humin)——不能被酸和碱提取的部分。

➤在腐殖酸和腐黑物中，C含量为50%—60%，N含量为2%—4%，O含量为30%—35%。而富里酸中碳和氮含量较少，分别为C:44%—50%、N:1%—3%，O:为44%—50%，不同地域和不同起源的腐殖质其分子量构成和元素构成都有区别。

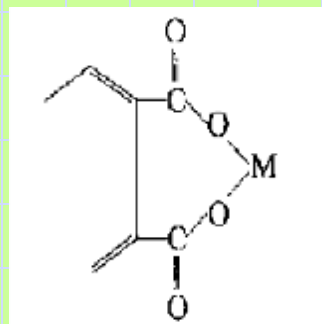
➤腐殖质在构造上的明显特点是除具有大量苯环外，还具有大量**羧基、醇基和酚基**。富里酸单位重量具有的含氧官能团数量较多，因而亲水性也较强。富里酸的构造式如图3—24所示，这些官能团在水中能够离解并产生化学作用，所以腐殖质具有高分子电解质的特征，并体现为酸性。

- 腐殖质与环境中有机物之间的配合作用：腐殖质与金属离子生成配合物是它们最主要的环境性质之一。

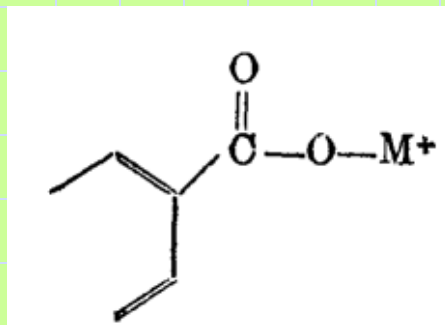
金属离子能在腐殖质中的**羧基及羟基间螯合成键**：



或者在**两个羧基间螯合**：



或者与一种羧基形成配合物：



■ 在环境中对污染物的影响

➤ 与金属作用：许多研究表白：重金属在天然水体中主要以腐殖酸的配合物形式存在。Matson等指出Cd、Ph和Cu在美洲的大湖(Great Lake)水中不存在游离离子，而是以腐殖酸配合物形式存在。表3—9列出不同起源腐殖酸与金属的配合稳定常数，并可看出，Hg和Cu有较强的配合能力，在淡水中有不小于90%的Ca、Hg与腐殖酸配合，这点对考虑重金属的水体污染具有很主要的意义。尤其是Hg，许多阳离子如 Li^{+} 、 Na^{+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 La^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Th^{4+} ，都不能置换Hg。水体的pH、 E_h 等都影响腐殖酸和重金属配合作用的稳定性。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/956110202130011021>