

紫脲酸铵及其锌配合物的脉冲极谱

汪尔康* 俞泽穆 陈瑞林

(中国科学院长春应用化学研究所)

紫脲酸铵浓度大于 $1.7 \times 10^{-4} M$ 时呈现一个导数脉冲极谱峰; 低于 $1.7 \times 10^{-4} M$ 时又呈现另一吸附后峰; 在 $1.6 \times 10^{-5} M$ 时, 主峰随 pH 增高而降低; 达 pH=5.48 时, 转为负峰, 动物胶能有明显的抑制作用。这是一种新的吸附现象, 表明了紫脲酸铵吸附过程的复杂性, 对其机理进行了讨论。锌离子与紫脲酸铵共存时形成配合物, 呈现五个峰, 也明显反映了紫脲酸铵的吸附现象。计算了紫脲酸铵与锌的配合物的稳定常数, 在给定条件下 (pH=5.95, 25°C), $\log \beta = 3.4$, 讨论了配位机理。

紫脲酸铵及其某些金属配合物的经典极谱已有报道^[1~5], 但脉冲极谱的研究迄今未见记载。本文对紫脲酸铵及其锌配合物的脉冲极谱性能进行了研究, 取得了有意义的结果。

实 验

脉冲极谱仪 JP-MI 型^[6], Kalousek 式电解池附饱和甘汞电极为参比电极。滴汞电极在 0.1 M KCl 溶液中, 当汞柱高度为 60 cm 时, 汞流速为 0.822 mg/s, 自由滴下时间为 5.56 s。所用紫脲酸铵为分析纯, 其溶液每天新配。醋酸-醋酸钠缓冲溶液所用试剂均为分析纯。水用石英容器蒸馏。高纯氩气除氧。除特别申明外, 实验中脉冲电压为 25 mV, 延迟时间为 2 s, 扫描速度 1/3 V/min, 积分门时间和积分放电时间均为 20 ms。实验在室温下进行。

结 果

紫脲酸铵的脉冲极谱

紫脲酸铵在 pH=5.68 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液中, 当其浓度为 $1.7 \sim 6.9 \times 10^{-4} M$ 时, 呈现一个尖锐的导数脉冲极谱峰(峰 I), 峰电位随紫脲酸铵浓度的变化不明显, 约为 -0.25 V。但当紫脲酸铵浓度为 $2.9 \times 10^{-5} \sim 1.7 \times 10^{-4} M$ 时, 则呈现两个导数脉冲极谱峰(图 1 和图 2), 峰 II 随紫脲酸铵浓度的增高而正移(从 -0.475 V 至 -0.305 V)。

由图 3 可见, 在紫脲酸铵浓度为 $7.6 \times 10^{-4} M$ 时, 只呈现一个峰, 求得 $(\Delta E_p)_1/\Delta pH = -45 \text{ mV/pH}$, 但在紫脲酸铵浓度为 $1.2 \times 10^{-4} M$ 时呈现两个峰, $(\Delta E_p)_1/\Delta pH = -$

1982年7月1日收到。

* 通讯联系人。

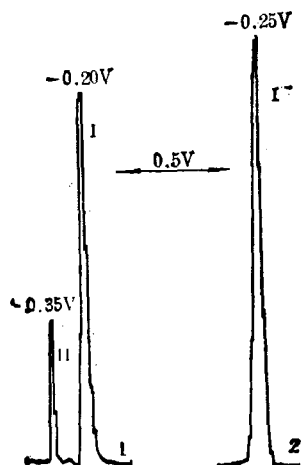


图1 不同浓度紫脲酸铵的
导数脉冲极谱

(Derivative pulse polarograms of murexide
in different concentrations)

C_{mur} : 1— $1.2 \times 10^{-4} M$, pH=5.60, $S=1/320$; 2— $2.9 \times 10^{-4} M$, pH=5.68, $S=1/640$

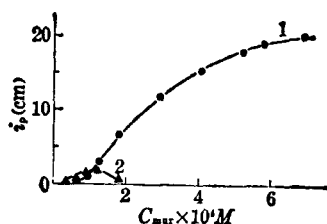


图2 紫脲酸铵导数脉冲极谱峰
高与其浓度的关系

(Dependence of the derivative pulse polarographic
peak height of murexide on its concentration)

pH=5.68; $S=1/640$

1—峰 I; 2—峰 II

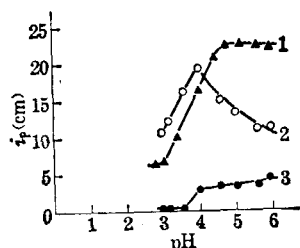


图3 紫脲酸铵导数脉冲极谱
峰高与 pH 关系

(Dependence of the derivative pulse polarographic
peak height of murexide on pH)

C_{mur} : 1— $7.6 \times 10^{-4} M$, $S=1/640$; 2, 3— $1.2 \times 10^{-4} M$,
 $S=1/320$ 2—峰 I; 3—峰 II

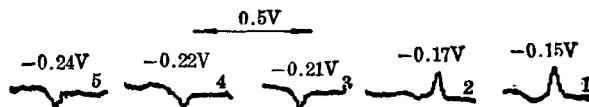


图4 低浓度紫脲酸铵导数脉
冲极谱峰与 pH 关系

(Dependence of the derivative pulse polarographic
peak of murexide in low concentration on pH)

$1.6 \times 10^{-5} M \text{ mur}$; $S=1/80$

pH: 1—4.60; 2—5.05; 3—5.48; 4—5.72; 5—6.0

46 mV/pH, 但 $(\Delta E_p)_2/\Delta \text{pH} = 51 \text{ mV/pH}$. 在紫脲酸铵浓度为 $1.6 \times 10^{-5} M$ 时, 峰 I 随 pH 增高而降低, 当 pH 达 5.48 后则转为负峰(图 4). 动物胶能明显抑制峰 II, 达 0.01% 即完全抑制; 对峰 I 虽也有抑制作用, 但动物胶达 0.023% 只抑制 40%. 图 4 中在 pH ≥ 5.48 时的负峰却随动物胶的加入而逐渐抑制, 并进而转为正峰(图 5).

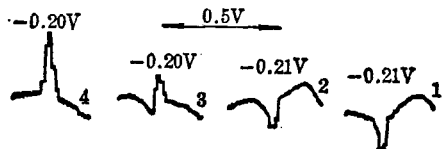


图5 动物胶对紫脲酸铵导数
脉冲极谱峰的影响

(Dependence of the derivative
polarographic pulse peak of
murexide on gelatin)

$1.5 \times 10^{-5} M \text{ mur}$; pH=5.62; $S=1/80$

动物胶(%): 1—0; 2—0.01; 3—0.015; 4—0.02

所有紫脲酸铵峰的峰高均随脉冲电压 ($\leq 50 \text{ mV}$) 的增高而近于线性增高; 随积分时间 ($\leq 20 \text{ ms}$) 的延长而增高 ($> 20 \text{ ms}$ 时增高缓慢); 除峰 II 外, 均随积分放电时间的延长而陡峻下降 ($\leq 10 \text{ ms}$), 随后则下降迟缓, 峰 II 随积

分放电时间的影响不大; 峰高随汞柱高度的增高而增高, 但对峰 I 无论是在高浓度或低浓度紫脲酸铵存在下, $\alpha \log i_p / \alpha \log h > 1$, 这明显反映了吸附特性^[6].

紫脲酸铵-锌配合物的脉冲极谱

锌离子在 $\text{pH}=5.95$ 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液中于 -0.96V 呈现良好的导数脉冲极谱峰 IV, 随着紫脲酸铵的加入, 峰 IV 逐渐降低, 在 -1.15V 呈现峰 V, 并逐渐增高; 同时呈现峰 I (-0.16V)、峰 II (-0.41V) 和峰 III (-0.77V), 也逐渐增高. 但在紫脲酸铵浓度增至 $4.9 \times 10^{-4}\text{M}$ 后, 这些峰均不再随紫脲酸铵浓度的增高而变化 (图 6 和图 7). 除峰 I 正移外, 峰 II 和峰 III 均随紫脲酸铵浓度的增高而负移.

在其它条件固定下 ($5.2 \times 10^{-4}\text{M } C_{\text{mur}}$, $\text{pH} 5.80$), 随着锌离子的加入, 则由只出现峰 I 逐步到又呈现峰 II、峰 III、峰 IV 和峰 V (图 8), 在加入的锌离子浓度与紫脲酸铵浓度相当时, 峰 V 不再变化, 表明紫脲酸铵与锌离子在图 8 条件下形成 1:1 配合物.

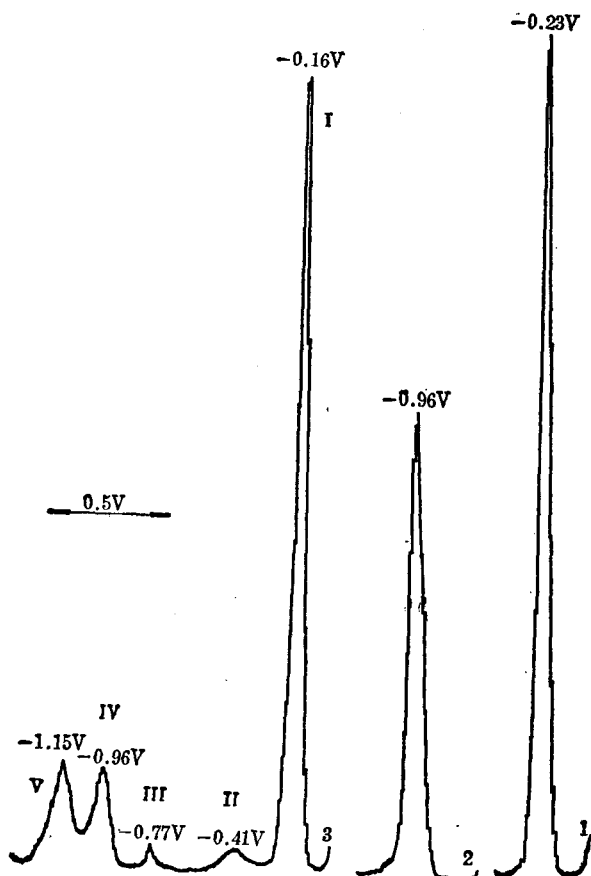


图 6 紫脲酸铵和锌及它们共存时的导数脉冲极谱
(Derivative pulse polarograms for murexide, zinc ions and their mixture) $S=1/640$
1— $5.2 \times 10^{-4}\text{M mur}$, $\text{pH}=5.80$; 2— $2.7 \times 10^{-4}\text{M Zn}^{2+}$, $\text{pH}=5.95$; 3— $2.7 \times 10^{-4}\text{M Zn}^{2+}$, $5.0 \times 10^{-4}\text{M mur}$, $\text{pH}=5.95$

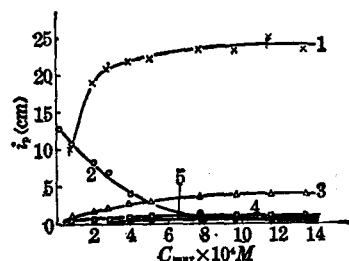


图 7 紫脲酸铵浓度对其锌配合物导数脉冲极谱峰高的影响

(Dependence of the derivative pulse polarographic peak height of murexide-zinc complex on the concentration of murexide)
 $2.7 \times 10^{-4}\text{M Zn}^{2+}$; $\text{pH} 5.95$; $S=1/640$; $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$; 1—峰 I; 2—峰 IV; 3—峰 V; 4—峰 III; 5—峰 II

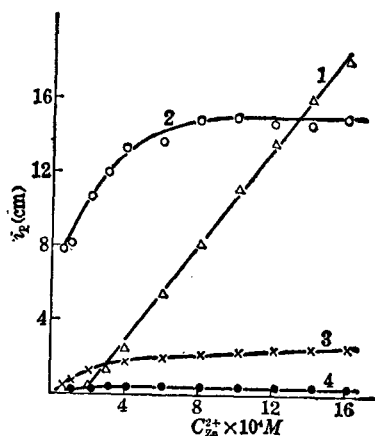


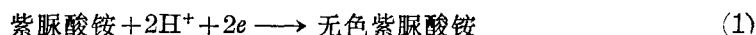
图 8 锌离子浓度对其紫脲酸铵配合物的导数脉冲极谱峰高的影响

(Dependence of the derivative pulse polarographic peak height of murexide-zinc complex on the concentration of zinc ion)
 $5.2 \times 10^{-4}\text{M mur}$; $\text{pH} 5.80$; $S=1/1280$; $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 1—峰 IV; 2—峰 I; 3—峰 V; 4—峰 II, III

在紫脲酸铵浓度与锌离子浓度为 5:1 时, 改变溶液的 pH, 只呈现四个峰(峰 II 不呈现). 除峰 III 在 pH=4.6 时呈现, 且峰电位随 pH 增高而正移(59 mV/pH)外, 其它峰均随 pH 增高而负移. 当 pH=2.75 时, 只在 -0.10 V 和 -1.07 V 呈现两个峰; 在 pH=5.5 时, 峰 I、峰 IV 和峰 V 三个峰均随温度升高而增高, 峰电位随温度升高而正移, 三个峰在 4~5.04°C 范围内的平均温度系数分别为 1.2%/°C, 2.5%/°C 和 0.5%/°C. 当紫脲酸铵与锌离子浓度比为 1:1 时, 呈现五个峰, 峰 II 在 pH=4.6 时呈现, 峰 III 在 pH=5.20 时呈现, 除峰 II 随 pH 增高移动不大外, 其余各峰均随 pH 增高而负移, 在 pH=2.75 时, 只呈现两个峰, 峰电位分别为 -0.09 V 和 -1.03 V.

讨 论

紫脲酸铵可表示为 $\text{NH}_4\text{H}_4\text{M}$. 实验均在 $0 < \text{pH} < 9.2$ 范围内进行, 溶液呈红紫色. 因此, 可认为此时紫脲酸铵主要以 H_4M^- 存在^[7,8]. 当紫脲酸铵浓度 $> 2 \times 10^{-4} \text{ M}$ 时, 只呈现一个导数脉冲极谱峰, 与普通极谱的条件和结果一致^[1], 显然为^[1,6]



但在紫脲酸铵浓度 $< 2 \times 10^{-4} \text{ M}$ 时, 则除主峰(峰 I)外, 在其后又呈现一很尖锐狭窄而又对称的小峰(峰 II)(图 1), 此小峰与 pH 在 4~6 范围内几无关系; 与紫脲酸铵的浓度在 $2.9 \times 10^{-5} \sim 1.7 \times 10^{-4} \text{ M}$ 范围内也无关系; 但峰电位随紫脲酸浓度的增高而正移, 愈接近于主峰, 以至重合; 此小峰因动物胶的加入而逐渐抑制, 具有吸附峰的特征^[6,9], 因此, 为紫脲酸铵的吸附后峰, 这意味着紫脲酸铵吸附于滴汞电极. 为克服吸附键, 还原吸附分子比还原自由分子要求更高的能量, 这样, 就在比主峰更负的电位处呈现. 动物胶的存在, 掩盖、阻滞紫脲酸铵的吸附, 于是, 吸附后峰逐渐降低, 以至消失(图 5). 由于在紫脲酸铵浓度小于 $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ 时才呈现吸附后峰, 因此, 在普通极谱中反映不出这一现象.

另一方面, 在紫脲酸铵浓度大于 $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ 时, 只有一个峰存在(图 1), 此峰在 pH < 4 时逐渐随 pH 的降低而降低, 这是因为在酸性愈强的溶液中, 紫脲酸铵分解为尿咪及阿脲^[9]. 我们还发现, 峰 I 随 pH 的增高而增高(图 3), 这反映了 H_4M^- 的形成过程. 但当紫脲酸铵浓度为 $1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ 时, 峰 I 随 pH 在 4~6 范围内的增高而降低. 当紫脲酸铵浓度为 $1.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、pH > 5.05 时, 随着 pH 的增高, 逐渐呈现负峰(图 4). 有趣的是此负峰随着动物胶的加入而不断抑制, 并进而过渡为正峰(图 5), 这一新现象尚未见报道. 反映了紫脲酸铵吸附过程的复杂性, 它与 pH 有关, 也受动物胶吸附的补偿, 有待深入探讨.

在前述实验结果中, 只呈现一个明晰的紫脲酸铵峰的醋酸-醋酸钠缓冲溶液的 pH 范围(pH 5.80)内, 随着锌离子的加入呈现五个峰, 峰 I 随紫脲酸铵浓度的增高而增高, 也随锌离子的加入而有所增高, 显然为紫脲酸铵阴离子的电还原峰[式(1)、图 8]; 峰 IV 为锌离子的电还原峰, 其峰高与锌离子浓度成正比, 随着紫脲酸铵浓度的增高而降低, 但出现峰 V, 它随紫脲酸铵浓度和锌离子浓度(在一定范围内)的增高而增高(图 8). 峰 II 和峰 III 很低, 只在锌离子和紫脲酸铵同时存在下呈现. 于是, 可推知, 峰 I 仍为紫脲酸铵的电还原峰[式(1)的电极过程]; 峰 IV 为锌离子的还原峰; 峰 V 即为锌离子与紫脲酸铵形成配合

参 考 文 献

- [1] 董绍俊, 宋长余, 分析化学 **9**, 405 (1981).
[2] 郭渡, 汪尔康, “中国科学院长春应用化学研究所集刊”, 第十八集, 第 102 页, 长春, 吉林人民出版社, 1982.
[3] 郭渡, 汪尔康, 分析化学 **10**, 277 (1982).
[4] 郭渡, 汪尔康, 化学学报 **40**, 797 (1982).
[5] N. A. Ramiah, R. K. Chaturvedi, “*Advances in Polarography*”, Vol. 2, p. 766, New York, Pergamon, 1960.
[6] 汪尔康, 科学通报 **98** (1978).
[7] 杨德俊, “络合滴定的理论 and 应用”, 第 133 页, 北京, 国防工业出版社, 1965.
[8] G. Schwarzenbach, H. Flaschka, “*Die Komplextometrische Titration*”, p. 53, Stuttgart, Ferdinand Enke, 1965.
[9] J. Heyrovsky, J. Kůta, “*Principles of Polarography*”, p. 287, Prague, Czechoslovak Academy of Sciences, 1965.
[10] G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* **32**, 1314 (1949).

DERIVATIVE PULSE POLAROGRAPHIC STUDY OF MUREXIDE AND ITS COMPLEX WITH ZINC IONS

WANG ER-KANG* YU ZE-MU CHEN RUI-LIN

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Murexide yields a well-defined derivative pulse polarographic peak in concentration larger than $1.7 \times 10^{-4} M$, but a post peak in adsorption character appears in concentration less than $1.7 \times 10^{-4} M$. When murexide concentration is $1.6 \times 10^{-5} M$, the main peak decreases with increasing pH and turns into a negative one after pH 5.48. It can be suppressed apparently by gelatin. This is a new adsorption phenomenon showing the complexity of murexide adsorption.

Murexide may form complex with zinc ion. They together yield five peaks and show the adsorption phenomenon. The stability constant of zinc-murexide complex is calculated to be $\log \beta = 3.4$ at given conditions (pH = 5.95, 25°C). The mechanism of complex formation and adsorption process is discussed.