

铈(III)-次氨基三乙酸配合物的极谱研究

高 蓓* 孙长清
(吉林大学化学系, 长春)

汪尔康
(中国科学院长春应用化学研究所)

有关铈(III)-次氨基三乙酸配合物的极谱研究, 其稳定常数及形成机理迄今未见报道, 本文用动力可逆波半波电位移动法^[1~4], 测定了铈(III)-次氨基三乙酸配合物的稳定常数及反应自由能等热力学函数。

实 验

883型笔录式极谱仪, 以 Ag-AgCl, 4M NaCl 为参比电极, 浴温 $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$. 滴汞电极于 44 cm Hg 时, 在 0.1M 氯化钾溶液中的汞流量为 3.9 mg/s, 自由滴下时间为 2.5 s. 通氮除氧并加入 0.01% 聚乙烯醇作为极大抑制剂. 自装控时敲击器. pH S-2 型酸度计. 79-1 型伏安分析仪.

0.05M 次氨基三乙酸溶液 分析纯次氨基三乙酸用两次蒸馏水重结晶两次, 无水乙醇洗涤. 干燥后称量, 用 1M 氢氧化钠溶解, 再用两次蒸馏水定容.

其余实验条件同文献[2].

结 果 与 讨 论

据汪尔康等^[2]报道, 铈(III)于 4M 氯化钠溶液中产生一良好的极谱波. 此波高与汞柱高的平方根成直线关系, 且经原点; 平均极限电流与滴下时间的对数斜率($\partial \log \bar{i} / \partial \log t$)为 0.2; 波的 $E_{a.e.} - \log [i / (i_a - i)]$ 斜率为 20 mV. 这均表明此波为三电子可逆扩散波. 氯离子浓度大于 2.2M 时, 其半波电位与氯离子浓度无关; 氯离子浓度小于 2.2M 时, 半波电位随氯离子浓度的减低而向负电位移动, 波形也愈为倾斜, $E_{1/2}$ 与 $\log [\text{Cl}^-]$ 成直线关系, 斜率 22 mV.

实验发现, 以 0.01% 聚乙烯醇代替 0.01% 动物胶, 可抑制 Sb(III) 的极大值, 且在 pH 1.00~2.56 时, 该波的 $E_{1/2}$ 与 pH 成直线关系, 斜率 40 mV, 说明有两个氢离子参与反应. 在恒定 pH 下, 若固定铈(III) 浓度, 则铈(III) 的极谱波随次氨基三乙酸的加入而降低, $E_{1/2}$ 也稍向负移, 并在较负电位处又出现一波, 但两波之和不变. 校正的第一波的波高不随汞柱高变化, $\partial \log \bar{i}_1 / \partial \log t = 0.5$ (\bar{i}_1 为动力波平均极限电流, t 为滴下时间), 在 18~45°C 内, 该波的温度系数为 2.8%/°C, $E_{a.e.} - \log [i / (i_a - i)]$ 曲线的斜率 20 mV, 说明此波是三电子的可逆动力波. 两波高之和与汞柱高的平方根成正比, 且通过原点. 总波高的温度系数 1.6%/°C, 说

1983年6月25日收到.

* 通讯联系人.

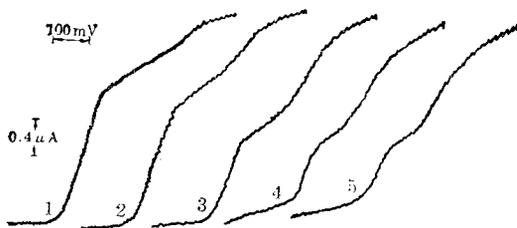


图1 次氨基三乙酸浓度对锑(III)极谱波的影响

4 M NaCl+0.01% 聚乙烯醇+ 6.2×10^{-4} M Sb(III),
pH 2.20, 起始电位 0 V
[NTA] (10^{-3} M): 1—2.50; 2—5.00; 3—7.50;
4—10.00; 5—12.50

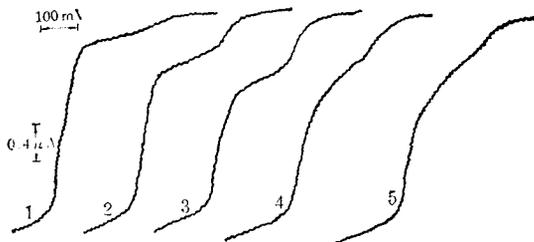


图2 pH对锑(III)极谱波的影响

4 M NaCl+0.01% 聚乙烯醇+ 5×10^{-3} M 次氨基三乙酸+ 6.2×10^{-4} M Sb(III), 起始电位 0 V
pH: 1—1.00; 2—1.42; 3—1.86;
4—2.56; 5—2.92

明仍为扩散控制。

维持溶液 pH 及锑(III)的浓度不变, 动力波随次氨基三乙酸的浓度增加而降低, 但两波高之和不变, 半波电位亦稍向负移(图 1)。

由图 2 可见, 溶液的 pH 变化影响配合物的稳定度。在 pH 1.00 时, 锑(III)与次氨基三乙酸配位作用不显著, 而在 pH > 2.92 时, 动力波变得很低, 并随 pH 的增高而逐渐消失。

维持溶液 pH 和配位剂浓度恒定, 动力波随锑(III)浓度增大而增高, 两波之和也随锑(III)浓度的增大而增高, 两者均成线性关系。

图 3 为锑(III)-次氨基三乙酸溶液在悬汞电极上的循环伏安图。阴极支第一波平坦, 且有对应的阳极波, 为动力可逆过程; 阴极支第二波较圆钝, 且无对应的阳极波, 为不可逆过程。

以 $\log C_x^0$ 对校正后的半波电位差(表 1)作图求得直线斜率为

$$[\partial(\Delta E_{1/2})^{\text{calcd.}}/\partial \log C_x^0] = 21 \text{ mV} \quad (1)$$

以 $(\Delta E_{1/2})^{\text{calcd.}}$ 对 pH 作图得直线关系, 其斜率为

$$[\partial(\Delta E_{1/2})^{\text{calcd.}}/\partial \text{pH}]_{[C_x][Cl^-]} = 22 \text{ mV} \quad (2)$$

式中 C_x^0 为溶液中真实次氨基三乙酸的总浓度, C_x 为加入的次氨基三乙酸浓度。

以 $(E_{1/2})_k$ 对 pH 作图, 亦得直线关系, 其斜率为

$$[\partial(E_{1/2})_k/\partial \text{pH}]_{[C_x][Cl^-]} = 56 \text{ mV} \quad (3)$$

$$C_x^0 = C_x - C_M(\bar{i}_d - \bar{i}_1)/\bar{i}_d \quad (4)$$

$$[X] = C_x^0 / (1 + [H^+]/K_3 + [H^+]^2/K_3K_2 + [H^+]^3/K_3K_2K_1) \quad (5)$$

$$\begin{aligned} (\Delta E_{1/2})^{\text{calcd.}} &= (E_{1/2})_s - (E_{1/2})_k^{\text{calcd.}} = (E_{1/2})_s - (E_{1/2})_k + \frac{RT}{nF} \ln(\bar{i}_d/\bar{i}_1) \\ &= \Delta E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln(\bar{i}_d/\bar{i}_1) \end{aligned} \quad (6)$$

式中 C_M 为锑(III)在溶液中的浓度, $[X]$ 为次氨基三乙酸阴离子浓度, K_1 , K_2 和 K_3 为次氨

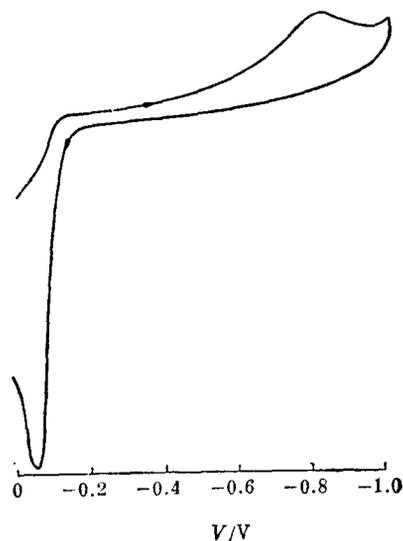


图3 锑(III)-次氨基三乙酸在悬汞电极上的循环伏安图

4 M NaCl+ 1×10^{-3} M Sb(III) + 8×10^{-3} M 次氨基三乙酸, pH 2.14, 扫描电位 0~-10V, 扫描速度 250 mV/s

表1 次氨基三乙酸浓度与 $(\Delta E_{1/2})^{\text{calcd.}}$ 的关系
 $6.2 \times 10^{-4} \text{ M Sb(III)}, 0.01\% \text{ 聚乙烯醇}, \text{pH } 2.20, (E_{1/2})_s = -0.181 \text{ V}$

C_X (10^{-3} M)	C_k^0 (10^{-3} M)	$[X]$ (M)	i_a/i_1	$(E_{1/2})_k^{\text{calcd.}}$ (V)	$(\Delta E_{1/2})^{\text{calcd.}}$ (mV)	$\exp\left[\frac{nF}{RT}(\Delta E_{1/2})^{\text{calcd.}}\right]$	$\log C_X$
2.50	2.28	4.05×10^{-11}	1.56	-0.206	25	18	0.35
5.00	4.72	8.39×10^{-11}	1.48	-0.212	31	35	0.67
7.50	7.12	12.8×10^{-11}	2.57	-0.216	35	56	0.85
10.00	9.58	17.1×10^{-11}	3.38	-0.219	38	77	0.98
12.50	12.05	21.4×10^{-11}	3.60	-0.220	40	100	1.08

基三乙酸的逐级解离常数, \bar{i}_a 为总平均极限扩散电流, \bar{i}_1 为动力波的平均极限电流, $(E_{1/2})_s$ 为无次氨基三乙酸存在下 Sb(III) 的半波电位(离子所带电荷均略)。

因为第一波具有动力波特性, 同时又是可逆的电极过程, 所以可用 Koryta 提出的由动力可逆波的半波电位求配合物组成和稳定常数^[1]。

$$\begin{aligned} \Delta E_{1/2} &= (E_{1/2})_s - (E_{1/2})_k \\ &= \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \sum_{j=1}^m k_0 \cdot k_1 \cdots k_j [X]^j + \sum_{j=0}^n k'_0 \cdot k'_1 \cdots k'_j [A]^j \right\} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{i}_1}{\bar{i}_a} \end{aligned} \quad (7)$$

式中 $k_0, k_1 \cdots k_j$ 分别为锑(III)-次氨基三乙酸配合物的逐级稳定常数, $k'_0, k'_1 \cdots k'_j$ 分别为锑(III)与底液可能形成的配合物逐级稳定常数, A 为相应配位体的浓度, j 为配位数。因锑(III)与底液形成的配合物可忽略^[2], 将式(5)代入式(7), 则 $(\Delta E_{1/2})^{\text{calcd.}}$ 与次氨基三乙酸浓度关系应满足

$$[\partial(\Delta E_{1/2})^{\text{calcd.}} / \partial \log C_X]_{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]} = \frac{mRT}{3F} \times 2.303 \quad (8)$$

比较式(1)与式(8), 可推知 $m=1$, 即锑(III)与次氨基三乙酸形成 1:1 配合物。pH 对 $(\Delta E_{1/2})^{\text{calcd.}}$ 及 $(E_{1/2})_k$ 成直线关系, 斜率分别为 22 和 56, 表示还有一氢离子参与电极过程, 故锑(III)-次氨基三乙酸配合物生成过程中共有三个氢离子参与反应。

氯离子浓度不小于 2.2 M 时, 并不影响动力波的半波电位。故在本实验条件下, 在锑(III)-次氨基三乙酸配合物的离解放电过程中, 无氯离子参与。

综上所述, 锑(III)-次氨基三乙酸配合物具有 SbX 形式, 动力波则受 SbX 的离解速率控制。于是式(7)简化为

$$(\Delta E_{1/2})^{\text{calcd.}} = \frac{RT}{nF} \ln \beta [X] \quad (9)$$

$$\beta = [\text{SbX}] / [\text{Sb}][X] \quad (10)$$

式中 β 为 SbX 的稳定常数。按式(9)计, $[X] - \exp\left[\frac{3F}{RT}(\Delta E_{1/2})^{\text{calcd.}}\right]$ 成直线关系, 实验求得的直线斜率 4.6×10^{11} 即 β 值(表 1)。所得直线几乎通过原点, 从而也证实 $\text{Sb(OH)}_2\text{Cl}$ 的稳定性较差, 锑(III)次氨基三乙酸配合物的形成或解离过程中无氯离子参与。

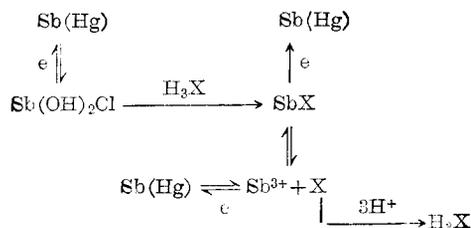
因 $\Delta Z = -RT \ln \beta$, 由 β 值可求得 25°C 时的热力学函数反应自由能变化, $\Delta Z = -15900 \text{ cal}$ 。

由不同温度下的 β 值, 求得 $\log \beta - 1/T$ 成直线, 斜率 $d \log \beta / d(1/T) = -\Delta H / 4.57$, 求得反应的热焓改变 $\Delta H = -7618 \text{ cal}$ 。

因 $\Delta S = (\Delta H - \Delta Z) / T$, 于是求出 25°C 时的熵变化 $\Delta S = 28 \text{ cal}/^\circ\text{C}$ 。

结 论

锑(III)在酸性 4M 氯化钠底液中, 加入次氨基三乙酸时, 形成的锑(III)-次氨基三乙酸配合物为不可逆放电过程。但受锑(III)-次氨基三乙酸配合物解离速率控制的动力波仍为三电子的可逆放电过程。解离的锑(III)离子可能再与底液中的组分形成 $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$ 。对于体系的反应历程可表示为



↔ 表示不可逆电极反应; ⇌ 表示可逆电极反应。

参 考 文 献

- [1] Koryta, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1959**, *24*, 2903.
- [2] 汪尔康, 张仁斌, *化学学报*, **1965**, *31*, 18.
- [3] 汪尔康, 尚正心, *化学学报*, **1965**, *31*, 463.
- [4] 汪尔康, 候惠田, “中国科学院应用化学研究所集刊”, 吉林人民出版社, 长春, **1965**, 第 15 集, 第 31 页。

POLAROGRAPHIC STUDY OF ANTIMONY (III) COMPLEX WITH NITRILOTRIACETIC ACID

GAO QIAN* SUN CHANG-QING

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun)

WANG ER-KANG

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The polarographic behaviours of Sb(III) complex with nitrilotriacetic acid (NTA), including the calculation of its stability constant and thermodynamic function as well as the mechanism of complex formation, have been studied. On the addition of a certain amount of NTA to an acidic solution of Sb(III) containing 4M sodium chloride, two waves corresponding to three electrons electrode reaction of Sb(III) appear. It is observed that an increase in pH of the supporting electrolyte or in concentration of NTA results in an increase of the second wave (at more negative potential). The limiting current of the total wave remains constant and is independent of the concentration of NTA and pH values. The first wave is reversible and kinetically controlled by rate of chemical reaction,

whereas the sum of both wave is diffusion controlled. This is proved by the dependence of the wave height on the height of the mercury reservoir, by the time beater, by the temperature dependence and by the hanging mercury drop electrode. It is concluded that the second wave corresponds to the reduction of SbX complex while the first one to the reduction of Sb (III) ion which is controlled by the dissociation rate of SbX complex. Stability constant of SbX complex is found to be 4.6×10^{11} by using the equation for the shift of half-wave potential of kinetic wave at given condition (concentration of sodium chloride and NTA, *etc.*).