

$\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)$ 在Co(II)—DMG电极过程中的作用*

陈洪渊 鞠焜先 韩吉林

(南京大学化学系)

摘 要

研究了 $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)$ 对 Co(I)—DMG 体系电还原过程的影响; 提出了 $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)$ 诱导 Co(I)—DMG 在汞电极表面吸附并生成混配化合物: $(\text{NH}_3) \cdot \text{Co}(\text{DMG})_2$ 的机制; 同时测定了这个混配化合物的条件形成常数, 其值为 94.6 ($t=30^\circ\text{C}$)。

前 言

氨性底液中 Co(I)—DMG 体系灵敏的还原峰^[1,2]已用于痕量钴的测定^[3~5]。对于其反应机理, 文献^[2]认为是催化氢波, 而 Nürnberg^[6]等则否定此说。有些作者认为是 Co(I)—DMG 在汞电极上吸附, 是 DMG 敏化了 Co(I) 的还原电流^[7,8]。金文睿等^[9~11]提出了 Co(I)—DMG 中 Co(I) 在还原过程中产生中间产物的机制。Weinzier 等^[5]则认为是 DMG 被催化还原, 但缺乏实验证据。最近倪亚明等^[12]用实验证明是 Co(I)—DMG 中的 Co(I) 不可逆地还原成活性的 Co(O), 尔后活性 Co(O) 催化 DMG 还原产生灵敏的催化波的反应机理。遂使这个久有争讨的问题有了更合理的解释。但是十分可惜, 上述这些作者都是在氨性介质中进行研究, 恰恰对 $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)$ 在反应过程中的作用均未予以足够的注意。本文作者深入研究了 $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)$ 对这一电极过程的影响; 提出 $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)$ 诱导 Co(I)—DMG 在汞电极表面上吸附并与之生成混配化合物 $(\text{NH}_3) \cdot \text{Co}(\text{I})(\text{DMG})_2$, 进而加速这个催化反应的机制; 同时, 测定了这个混配化合物的条件生成常数, 其值为 94.6 ($t=30^\circ\text{C}$)。

实 验

仪器与试剂 Polarecord E506, 608VA Controller, 655 electrode Stand (Metrohm EG., Herisau, Switzerland); 79—1 伏安仪 (济南无线电厂); 3036X-Y 记录仪 (四川—Tokyo Japan—电表厂)。SMDE 或 HMDE 为工作电极; AgCl/Ag 为参比电极; Pt 丝为辅助电极。

Co^{2+} 标准贮备液由 AR 级 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 配制; DMG 溶液用 AR 级 DMG 配成 $2.00 \times 10^{-2} \text{mol/dm}^3$ 的乙醇溶液; 氨水、HCl、NaOH、硼砂、 NH_4Cl 均为 AR 级; 所有用水均为二次石英蒸馏水。溶液通纯 N_2 除 O_2 , 记录各种条件下的示差脉冲极谱图。

* 国家自然科学基金资助的项目

结果与讨论

Co^{2+} 与DMG的作用 在 $0.1\text{mol}/\text{dm}^3\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ 介质中,DMG于 -1.58V 处出现还原峰。加入 Co^{2+} (10ppb)后,此峰下降,但在 -1.19V 处产生新的还原峰,此峰与 Co^{2+} 的浓度成线性关系。如果在 $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ 介质中先加入 Co^{2+} ,则在 -1.19V 处出现 Co^{2+} 的峰。加入DMG后此峰增高,且随着 $[\text{DMG}]$ 的增加而增高,随后逐渐趋向恒定。

$\text{Co(II)}-\text{DMG}$ 体系中 i_p 与pH的关系 在约 $0.1\text{mol}/\text{dm}^3\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ 介质中用HCl调节pH, $\text{Co(II)}-\text{DMG}$ 体系的催化峰电流 i_p 与pH的关系如图1(a)所示。若在该体系加入络合剂柠檬酸三钠后, $i_p \sim \text{pH}$ 的关系如图1(b),仅仅峰电流降低, $i_p \sim \text{pH}$ 曲线的形状不变。

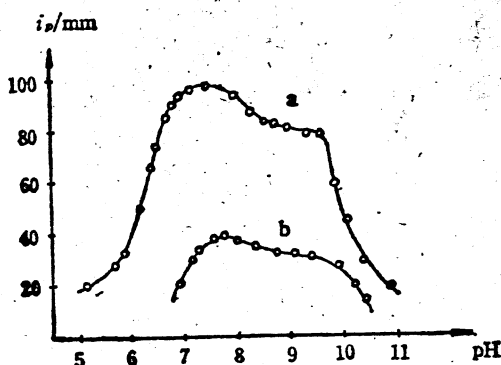


图1 $i_p \sim \text{pH}$ 关系(50ppb Co^{2+} ,50ppmDMG)

- a) $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$
- b) a)+1.0g柠檬酸三钠/20ml

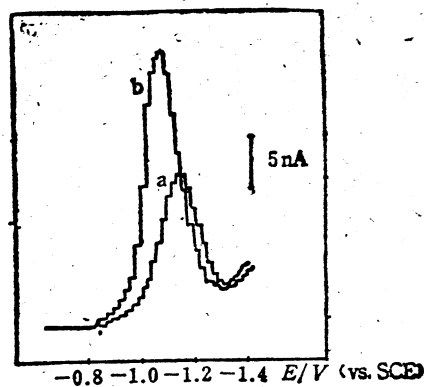


图2-1 加入 NH_4Cl 引起峰的变化

- a. 硼砂标准缓冲溶液(pH=9.2)+DMG($1.00 \times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)+ Co^{2+} (20ppb)
- b. a)+ $0.03\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NH}_4\text{Cl}$

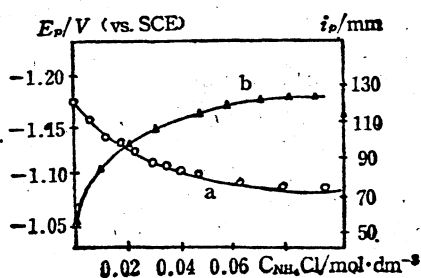


图2-2

- a. $E_p \sim [\text{NH}_4\text{Cl}]$ 关系
- b. $i_p \sim [\text{NH}_4\text{Cl}]$ 关系 30ppb Co^{2+} , $1.00 \times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{DMG}$, $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 硼砂溶液

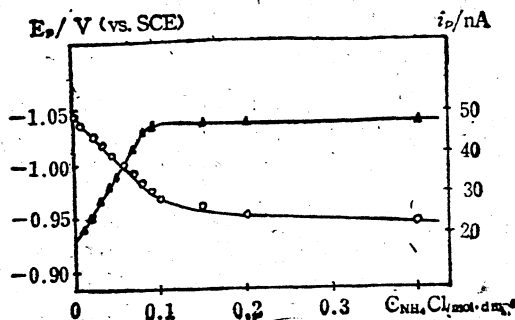


图3

- a. $E_p \sim [\text{NH}_4\text{Cl}]$ 关系
- b. $i_p \sim [\text{NH}_4\text{Cl}]$ 关系 25ppb Co^{2+} , $4.30 \times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{DMG}$, $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 柠檬酸钠溶液

$\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)$ 对 $\text{Co(II)}-\text{DMG}$ 的催化峰电流的影响 为了考察 $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)$ 的作用,选取pH合适的硼砂(pH9.2)和柠檬酸钠盐(pH8.2)的缓冲液,较大的催化峰依然出现。但是在个别的溶液中加入少量的 NH_4Cl 后,尽管pH基本不变,峰电流却显著增大,峰电

位正移,波形也有所改善。峰电位与峰电流和 NH_4Cl 量的关系为图 2,3 所示。在这二个不同的介质中,都是在一小段低浓度 NH_4Cl 的范围内, i_p 随 $[\text{NH}_4\text{Cl}]$ 的增加而增长,随后趋于稳定,或呈 Langmuir 等温线形状。峰电位的变化几乎与峰电流的变化相对应。在这一小段范围内, E_p 正移的幅度与 $[\text{NH}_4\text{Cl}]$ 的关系约为 $60\text{mV}/\Delta\text{pc}(25^\circ\text{C})$ (c 为 mol/dm^3)。这一事实既表明 NH_4^+ 参与了电极反应,也表明了 NH_4^+ 的作用有达到饱和的特性。总之, NH_4^+ (NH_3) 在 $\text{Co}(\text{I})$ -DMG 的电极过程中产生了重要的作用。(在 $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 的 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ 中, $E_p = -1.19\text{V}$)。

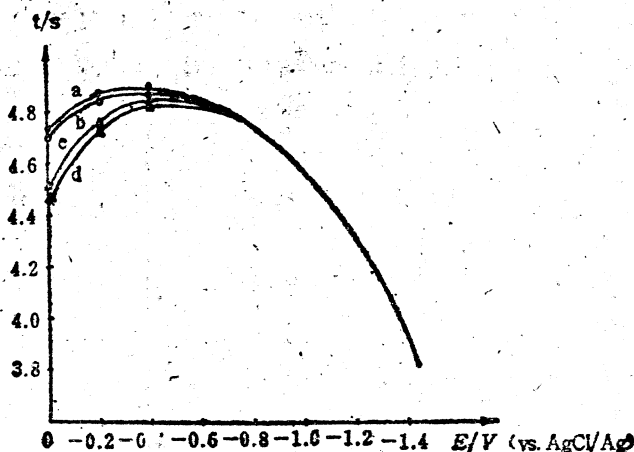


图 4 电毛细管曲线

- a. $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 硼砂
- b. a + $0.8 \times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{Co}^{2+}$ + $2.00 \times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{DMG}$
- c. a + $0.018\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NH}_4\text{Cl}$
- d. b + $0.018\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NH}_4\text{Cl}$

电毛细管曲线 图 4 表明 NH_4^+ (NH_3) 在汞电极上有强烈的吸附。有 NH_4^+ (NH_3) 存在时的各种情况下的吸附量均大为增加。联系上述 i_p , E_p 改变的现象,不难推想 NH_4^+ (NH_3) 引起了诱导 $\text{Co}(\text{I})$ (DMG)₂ 的吸附和放电过程中可能发生的电子桥效应。

反应的可逆性与吸附平衡速度问题 在悬汞电极上阴极化过程和阳极化过程所得的电流—电位曲线显著不同(见图 5), 表明这个电极反应是不可逆的。此外,在阳极化过程中还在较正的电位处产生新峰。

滴汞电极阴极化过程与阳极化过程还原峰一致(图 5) 表明, 建立吸附平衡的过程十分迅速,以致不能区分两个不同方向的电位扫描。

NH_4^+ (NH_3) 对富集作用的影响 将富集时间控制在 60 秒, 在含 NH_4^+ (NH_3) 与不含 NH_4^+ (NH_3) 体系所得结果如图 6 所示。实验表明在硼砂体系中, i_p 小而且在 $-0.2 \sim -1.0\text{V}$ 范围内 i_p 变化不大。而在 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ 体系中, 在这个电压变化范围内 i_p 数值大, 而且变化也很大, 形成峰形。在 $-0.6 \sim -0.9\text{V}$ 间, i_p 达最大值。这一事实充分说明了含 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ 溶液导致了 $\text{Co}(\text{I})$ -DMG 配合物更多的吸附(还原峰电位也因 NH_4^+ (NH_3) 存在而正移), 同时表明吸附物略呈正电荷。实验也表明, 含 NH_4^+ (NH_3) 介质在相同情况下达到饱和峰电流的吸附时间要短得多。

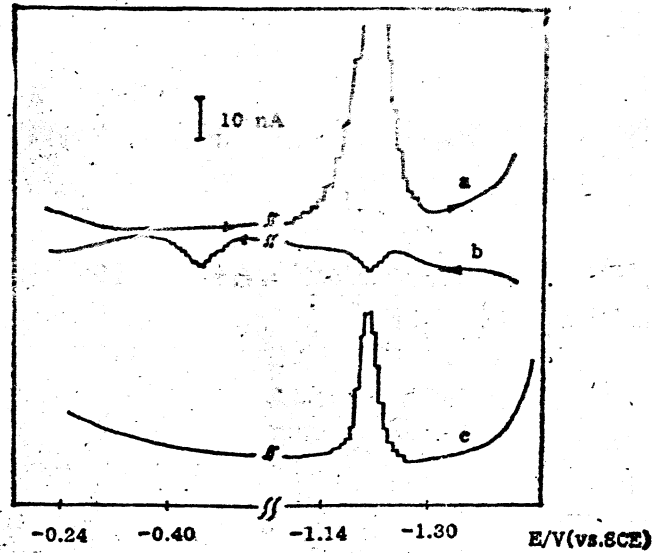


图5 阴极化过程和阳极化过程DPP波的变化

- a. 悬汞电极上的阴极化曲线
- b. 悬汞电极上的阳极化曲线
- c. 滴汞电极上阴极化与阳极化曲线
20ppbCo²⁺, 1.00 × 10⁻³ mol · dm⁻³ DMG

反应物的结构分析 上述有关实验表明,首先是NH₄⁺在汞电极上强烈地吸附,通过它对Co(DMG)₂的诱导吸附或所谓电子桥效应而使ip大增。Co²⁺是交界酸,而NH₃是交界碱,因其软硬度相似可以聚集在一个配合体中^[13]。DMG是具有π轨道的π配体,它反键π轨道上的空轨道可以接受Co(II)中的d电子形成反馈π键并引起共同效应,这可进而使配合物Co(DMG)₂的稳定性提高。含有给电子的NH₃,把电子送给Co(DMG)₂中的Co²⁺(Co(DMG)₂中的Co(II)并未被饱和,有空轨道),形成σ键,从而生成NH₃·Co(DMG)₂。由于Co(DMG)₂间的反馈π键,能将配体NH₃供给Co(II)的负电荷移向配位体DMG上。加强了反馈π键,同时增强了Co-N的σ键,互相配合的结果,促进了三元混配配合物的形成^[13]。即

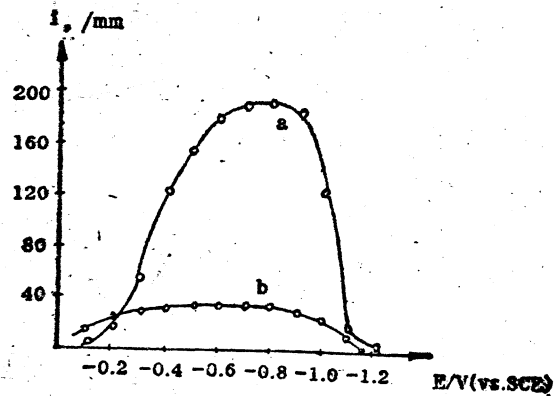
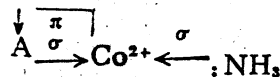


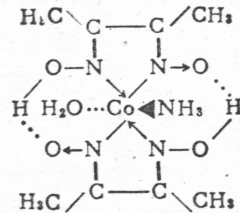
图6 ip与富集电位的关系

- a. NH₄Cl/NH₃ b. 硼砂 富集时间60s
20ppbCo²⁺, 1.00 × 10⁻³ mol · dm⁻³ DMG

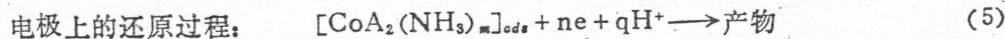
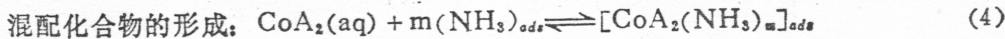
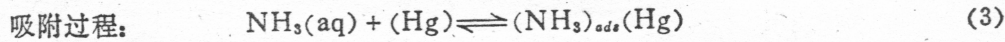
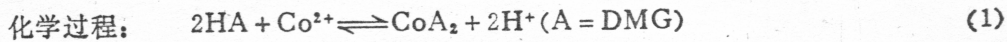


同样,用分子轨道理论也可说明,由于非定域分子轨道的存在,使电荷产生离域作用。从而使DMG—Co键及Co—NH₃键加强。

因此,吸附在电极表面上的Co(I)配合物可能有如下的结构:^[14]



反应机理的推测和三元混配配合物配位数与条件形成常数的测定 根据本文所得的各项实验事实,可以推测该体系有如下过程:



假定 CoA_2 向电极表面扩散的速度较快,而且 CoA_2 与电极表面上吸附的 NH_3 的作用也能瞬间完成,则电流大小完全由吸附在电极上的 $[\text{CoA}_2(\text{NH}_3)_m]_{\text{ads}}$ 的量决定。反应(4)的形成常数为:

$$\beta = \frac{\Gamma_{[\text{CoA}_2(\text{NH}_3)_m]_{\text{ads}}}}{(\Gamma_{\text{NH}_3})^m \cdot [\text{CoA}_2]} \quad (6)$$

式(6)中, $\Gamma_{[\text{CoA}_2(\text{NH}_3)_m]}$ 、 Γ_{NH_3} 分别代表单位面积电极上吸附的相应物质的量。

由(5)式,电流的表达式可写成(以下 i 均代表峰电流 i_p):

$$i = k\Gamma_{[\text{CoA}_2(\text{NH}_3)_m]} \quad (7)$$

$$i_{\text{max}} = k\Gamma_{[\text{CoA}_2(\text{NH}_3)_m]_{\text{max}}} \quad (8)$$

(8) (7),并注意到(4)式,则

$$i_{\text{max}} - i = k\{\Gamma_{[\text{CoA}_2(\text{NH}_3)_m]_{\text{max}}} - \Gamma_{[\text{CoA}_2(\text{NH}_3)_m]}\} = k[\text{CoA}_2] \quad (9)$$

将(7) - (9)式代入(6)式,整理后可得:

$$1/i = 1/i_{\text{max}} + 1/\beta(\Gamma_{\text{NH}_3})^m \cdot i_{\text{max}} \quad (10)$$

设 NH_3 的吸附符合 Langmiur 吸附等温式^[15],则有:

$$\Gamma_{\text{NH}_3} = (\Gamma_{\text{NH}_3})_{\text{max}} \cdot \frac{b_0[\text{NH}_3]}{1 + b_0[\text{NH}_3]} \quad (11)$$

上式中 $b_0 = \text{NH}_3$ 在电极表面的吸附系数。

当 $\Gamma_{\text{NH}_3} \ll (\Gamma_{\text{NH}_3})_{\text{max}}$ 时,

$$\Gamma_{\text{NH}_3} = (\Gamma_{\text{NH}_3})_{\text{max}} \cdot b_0[\text{NH}_3] \quad (12)$$

根据溶液中 NH_4^+ 与 NH_3 的平衡关系,可得

$$[\text{NH}_3] = \text{Ka}C_0 / ([\text{H}^+] + \text{Ka}) \quad (C_0 = [\text{NH}_4\text{Cl}]) \quad (13)$$

将(12)及(13)代入(10)式,得:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{i} &= \frac{1}{i_{\text{max}}} + \frac{([\text{H}^+] + \text{Ka})^m}{i_{\text{max}}\beta' \text{Ka}^m \cdot C_0^m} \\ \beta' &= \beta(\Gamma_{\text{NH}_3})_{\text{max}}^m b_0^m \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

β' 为条件形成常数。按照文献^[16]作 $1/i \sim 1/C_0^m$ 图 ($m = 1, 2, 3, \dots$)。作图结果可知三

元混配合物的配位数 $m = 1$ (图7)。由于 $[\text{NH}_4\text{Cl}]$ 在小范围内变化, pH 能维持不变。在本实验的条件下 $\text{pH} = 9.18$, 已知 $K_a = 5.6 \times 10^{-10}$, 由图解所得的截距 $(1/i_{\text{max}}) = 2.62 \times 10^7/\text{A}$ 及斜率 $= 5.98 \times 10^5 \text{ mol}/\text{dm}^3 \cdot \text{A}$, 可求得这个混配化合物的条件形成常数 $\beta' = 94.6$ (30°C)

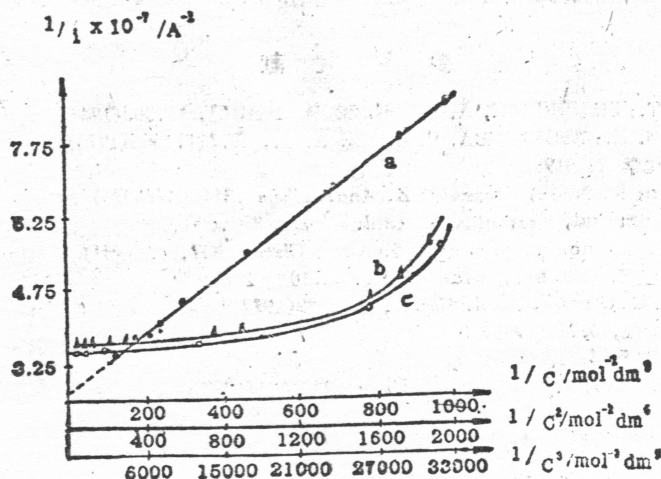


图7 $\frac{1}{i} \sim \frac{1}{C_0^m}$ 关系图

a. $1/i \sim 1/C$ b. $1/i \sim 1/C^2$ c. $1/i \sim 1/C^3$

假如像(5)式那样粗略地考虑决定步骤的电极反应, 我们可以近似写出下列方程(已知 $m = 1$):

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{CoA}_2(\text{NH}_3)] [\text{H}^+]^q}{[\text{产物}]} \quad (15)$$

再将(4)式的平衡常数写成如下的形式($m = 1$):

$$k = \frac{[\text{CoA}_2(\text{NH}_3)]}{[\text{CoA}_2][\text{NH}_3]} \quad (16)$$

由(2)式, 有: $[\text{NH}_3] = K_a [\text{NH}_4^+] / [\text{H}^+]$ (17)

综合(15)、(16)和(17)式, 得:

$$E = E^{0'} + \frac{0.059}{n} \lg [\text{CoA}_2] + \frac{0.059}{n} \lg [\text{NH}_4] - \frac{0.059}{n(q-1)} \text{pH}$$

$$(E^{0'} = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg (kK_a / [\text{产物}])) \quad (18)$$

(18)式可以初浅地解释峰电位随 $[\text{NH}_4^+]$ 的增加而正移。在小范围内, $[\text{NH}_4\text{Cl}]$ 增加 10 倍, 电位正移约 60 mV (图3)。表观上可从(18)式推知 $n = 1$, 暗示速率决定步骤的电子得失数为 1, 这似乎与金文睿等^[11]提出的中间步骤的单电子过程相呼应。上述方程似也解释了峰电位随 pH 的减小而正移的现象, 根据文献^[17]的结果: $\Delta E_p / \Delta \text{pH} = 58 \sim 60$ (mV/pH), 若推测这步电极过程中 $n = 1$ 是合理的, 则必须 $q = 2$ 。即有 2H^+ 参与该步电还原过程。这个曾被前人假设过, 但以前未给予任何解释。

结 论

NH_3 吸附在汞电极表面诱导了 $\text{Co(II)}(\text{DMG})_2$, 吸附并生成了混配配合物 $[\text{NH}_3 \cdot \text{Co(II)}(\text{DMG})_2]$, 由于 $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)$ 的作用, 使还原峰电位正移, 峰电流显著增大。实验测得该混配配合物中 NH_3 的配位数为 1, 其条件形成常数为 94.6 ($t = 30^\circ\text{C}$)。

参 考 文 献

- [1] СТРОМБЕРГ, А. Т.; ЭДЯНСКАЯ, А. И., Ж. ОБЩ. ХИМИИ, 15, 303(1945)
- [2] ВИНОГРАДОВА, Е. Н.; ЛРОХОРОВА, Г. В., Ж. А. Х., 23, 711, 1666(1978)
- [3] 金文睿, 姜玮, 应用化学, 2, 1(1985)
- [4] Hong-Yuan Chen; R. Neeb, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 314, 657(1983)
- [5] J. Weinzier; F. Umland, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 312, 608(1982)
- [6] B. Piblar; W. H. Nurnberg, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 307, 337(1981)
- [7] Garmen J. Flora; E. Nieboer, *Anal. Chem.*, 52, 1010(1980)
- [8] A. P. Brown; F. C. Anson, *Anal. Chem.*, 49, 1589(1977)
- [9] 金文睿, 刘坤, 化学学报, 43, 929(1935)
- [10] 金文睿, 刘坤, 化学学报, 44, 750(1986)
- [11] Wen-Rui Jin; Kun Liu, *J. Electroanal. Chem.*, 215, 181(1987)
- [12] 倪亚明, 李玲, 周纯, 高小霞, 全国第一次化学传感器学术会议, 1986, 10(成都)
- [13] 罗宗铭, 《三元络合物及其在分析化学中应用》, 人民教育出版社, (1981), p. 13, p. 74.
- [14] 慈云祥, 《分析化学中配位化合物》, 北京大学出版社(1986), p. 328
- [15] E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.*, 52, 355(1974)
- [16] 高小霞, 李南强, 分析化学, 1(4), 40(1973)
- [17] 金文睿, 刘坤, 姜玮, 侯永春, 分析化学, 4(14), 253(1986)

EFFECT OF $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)$ ON THE ELECTRODE PROCESS OF THE SYSTEM "CO(II)-DMG"

Chen Hongyuan Ju Huangxian Han Jilin

(Department of Chemistry, Nanjing University)

ABSTRACT

The effect of $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)$ on the reduction electrode processes of the system "Co(II)-DMG" has been studied. A mechanism that $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)$ induces $\text{Co(II)}(\text{DMG})_2$ to adsorb on the surface of mercury electrode and then combines it to form the mixed complex was presented. And the same time, the conditional formation constant of this mixed complex was determined polarographically. The value is of 94.6 ($t = 30^\circ\text{C}$),