

研究简报

用铅离子选择电极研究难溶盐 组分的配位平衡—关于铅-氯, 铅-溴体系的配位平衡*

李天金 史生华 胡荫华

(西北大学化学系, 西安)

关键词: 铅离子选择电极 电位法 平衡常数

铅离子选择电极在配体过量的条件下对游离铅离子的响应灵敏度很高, 应用这种电极已测定了铅-氟配合物的各级稳定常数^[1], 本文继续研究了铅电极测定铅-氯, 铅-溴配合物稳定常数的方法并在数据处理上将经典的逐级外推法与徐光宪的对数作图法^[2,3]结合起来提高了测定各级稳定常数的可靠性。

基本原理

若试液中无其他副反应, 只存在被研究配体对铅的配位作用, 则铅的配位效应系数 α 或Fronaeus函数 F_0 可表达为:

$$\alpha = F_0 = \sum_{i=0}^n \beta_i [X]^i \quad (\beta_0 = 1) \quad (1)$$

逐级外推公式为:

$$F_j = (F_{j+1} - \beta_{j+1}) / [X] = \sum_{i=j}^n \beta_i [X]^{i-j} \quad (2)$$

测定时试液中 C_{Pb} 保持不变, 配体浓度 C_x 变化时电池的电动势随之变化。若试液与相同离子强度相同铅离子浓度的溶液(不含配体)电势之差为 ΔE , 根据文献[1] $\alpha = 10^{\Delta E/S}$, 则 F_0 为可测值。若 $C_x \gg C_{Pb}$, 则(1), (2)式中可用 C_x 代替平衡浓度 $[X]$ 。这样当 C_x 变化时依据所测的一组电动势数据可计算出一组 F_0 值, 并依次用 F_1 对 $[X]$ 作

本文于1987年7月8日收到。

* 八二级学生史俊、张东宏参加了本文部分实验工作。

图计算配合物的各级稳定常数。如本研究体系可以用类似 Freundlich 的吸附公式表达溶液中的配位作用, 则可用徐光宪^[2,3]改进的对数作图法计算稳定常数。

实 验 部 分

一、主要仪器与试剂

主要仪器同文献[1]。主要试剂溶液为: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液系列 I₁— $[\text{Pb}^{2+}] = 1.00 \times 10^{-4} \text{M}$, 离子强度为 0.10、0.25、0.50、0.75、1.0、2.0 M NaClO_4 。 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ — NaCl 溶液系列 II₁— $[\text{Pb}^{2+}] = 1.00 \times 10^{-4} \text{M}$, $C_{\text{Cl}^-} = 0.1000, 0.2500, 0.5000, 0.7500, 1.000, 2.000 \text{M}$ 。 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ — NaBr 溶液系列 III₁— $[\text{Pb}^{2+}] = 1.00 \times 10^{-4} \text{M}$, $C_{\text{Br}^-} = 0.1000, 0.2500, 0.5000, 0.7500, 1.000, 2.000 \text{M}$ 。 I₁, II₁, III₁ 溶液系列的 pH 均用 HClO_4 调节到 5.5。所有实验均用 AR 级以上试剂和二次蒸馏水。

二、铅-卤素配合物稳定常数的测定程序

吸取 10.00 ml II₁ 或 III₁ 溶液放入恒温测量池内, 测量其电位。然后用 I₁ 溶液滴定以稀释测量池内配体浓度, 随着滴定依次记录电位值。然后取一份 I₁ 测量其电位以求 ΔE 。铅电极斜率 S 按文献[1]测得。

结 果 与 讨 论

一、数据处理方法

如铅-氯, 铅-溴配位平衡可用 Freundlich 吸附公式表达, 则

$$\log F_0 = a + b \log [X] \quad (3)$$

根据前文, 将 $F_0 = 10^{\Delta E/S}$ 代入(3)并取对数:

$$\log \Delta E = \log a + \log S + b \log [X] \quad (4)$$

在铅-氯、铅-溴体系的所有实验中, $\log \Delta E$ 和 $\log [X]$ 都有良好的线性关系, 图 1 是其中

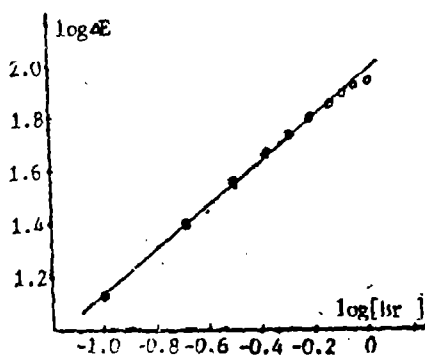


图 1 铅-溴配合物 $\log \Delta E$ 对 $\log [\text{Br}^-]$ 图

Fig. 1 $\log \Delta E$ vs $\log [\text{Br}^-]$ for lead(II)-bromide complex

的一个例子。这进一步说明了可以用Freundlich 吸附公式表达配位作用,且可以用对数作图法计算稳定常数^[2,3]。但文献[3]和我们的实验都证明,对于配位数 $n \geq 4$ 的配离子,随 n 增加对数图的线性范围越来越小,具有线性的数据点距浓度轴原点愈来愈远,导致外推计算稳定常数的误差也越来越大。因此,对于多配位数配合物体系,我们用对数作图法相继计算前面各级稳定常数。最后两级仍用逐级外推公式 F_1 对 $[X]$ 作图求得,此时 $F-[X]$ 图具有线性关系,外推所得数值更为可靠。图2、3分别为铅-溴配合物的对数图和逐级外推图。对于铅-氯体系,由于所研究条件下最大配位数 $n=3$,两种图解法都可得满意的结果。

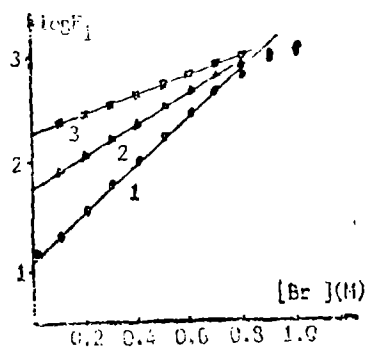
图2 铅-溴配合物 $\log F_1$ 对 $[Br^-]$ 图

Fig. 2 $\log F_1$ vs $[Br^-]$ for lead(II)-bromide complex

1— F_1 , 2— F_2 , 3— F_3

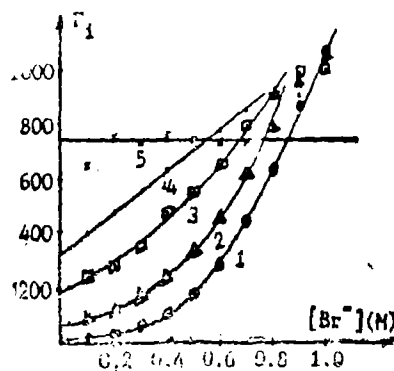
图3 铅-溴配合物 F_1 对 $[Br^-]$ 图

Fig. 3 F_1 vs $[Br^-]$ for lead(II)-bromide complex

1— F_1 , 2— F_2 , 3— F_3 , 4— F_4 , 5— F_5

二、对所测稳定常数的分析

表1和表2分别列出了本法所测铅-氯、铅-溴配合物在不同离子强度下累积稳定常数 β 值。可以看到随配体浓度增加越有利于形成高配位数配合物,而且本法所测值与文献中其他方法所测结果基本一致。另外 β 值随离子强度的变化相同于文献[4、7],随着离子强度的增加所有 β 值先是降低而后又有不同程度的升高。

温度对铅-氯、铅-溴配合物稳定性的影响如表3所列。可见随温度升高配合物的稳定性降低,且不利于形成高配位数的配合物。

从前述可见,用铅离子选择电极研究铅-氯、铅-溴配位平衡是成功的。但对于铅-碘体系,实验证实,在研究的条件下铅电极电位决定于碘离子的响应,因此该法不能研究铅-碘体系的配位平衡。

表 1 不同离子强度下铅-氯配合物各级稳定常数的测定结果

Table 1 Stability Constants of Lead(II)-Chloride System at Different Ionic Strength

ionic strength	medium	method	T(°C)	β_1	β_2	β_3	β_4	ref.
0.10	NaClO ₄	lead ISE	20	10.6±0.6				this work
		lead ISE	20	9.1±1.0	31±4			this work
0.25	NaClO ₄	Pb(Hg)electrode	25	10±1	30±11			[4]
		lead ISE	20	6.4±0.5	15.8±0.7			this work
0.50	NaClO ₄	Pb(Hg)electrode	25	6.8±1.0	14±3			[4]
0.75	NaClO ₄	lead ISE	20	7.5±0.5	12.9±0.8	14±3		this work
		Pb(Hg)electrode	25	7.0±0.5	29±2	16±3		[4]
1.0	NaClO ₄	lead ISE	20	6.4±0.3	12±1.2	17±1.1		this work
		Pb(Hg)electrode	25	8.0±1.0	23±4	28±4		[4]
		polarography	25	15.1	15.1	79		[5]
		polarography	25	9.1	7.4	20		[6]
2.0	NaClO ₄	lead ISE	20	8.8±0.3	9.5±1.0	27.4±2.8		this work
		Pb(Hg)electrode	25	10±2	26±4	30±4	3.5±1.0	[4]

表2 不同离子强度下铅-溴配合物各级稳定常数的测定结果

Table 2 Stability Constants of Lead(II)-Bromide System at Different Ionic Strength

ionic strength	medium	method	T(°C)	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	ref.
0.10	NaClO ₄	lead ISE	20	17.3 ± 1.5					this work
0.25	NaClO ₄	lead ISE	20	10.5 ± 0.2	54 ± 2	296 ± 32			this work
		Pb(Hg)electrode	25	18 ± 1	40 ± 4	380 ± 20			[7]
0.50	NaClO ₄	lead ISE	20	9.6 ± 0.7	38 ± 5	111 ± 15	348 ± 64		this work
		Pb(Hg)electrode	25	12 ± 1	30 ± 4	120 ± 20			[7]
0.75	NaClO ₄	lead ISE	20	10.6 ± 1.2	56 ± 4	149 ± 8	550 ± 40		this work
		Pb(Hg)electrode	25	10.5 ± 0.5	38 ± 6	120 ± 20			[7]
1.0	NaClO ₄	lead ISE	20	11.2 ± 0.4	56.5 ± 0.9	187 ± 9	250 ± 60	480 ± 30	this work
		Pb(Hg)electrode	25	11 ± 2	28 ± 8	170 ± 10	35 ± 4		[7]
2.0	NaClO ₄	lead ISE	20	11.2 ± 1.7	45 ± 5	111 ± 14	136 ± 16	351 ± 11	this work
		Pb(Hg)electrode	25	19 ± 2	25 ± 7	350 ± 30	110 ± 10	30 ± 5	[7]

表 3 温度对铅-氯、铅-溴配合物稳定性的影响

Table 3 Effect of Temperature on the Stability of Lead(II)-Chloride and Lead(II)-Bromide Complexes

system	ionic strength	T(°C)	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5
0.1000M Cl ⁻	0.10M (NaClO ₄)	15	8.4 ± 0.7	37.5 ± 1.0			
		20	10.6 ± 0.6				
0.1000M Br ⁻	0.10M (NaClO ₄)	15	13.6 ± 1.1	95 ± 4			
		20	17.3 ± 1.5				
0.5000 Br ⁻	0.50M (NaClO ₄)	15	15.7 ± 2.0	55 ± 5	246 ± 32	271 ± 19	1540 ± 150
		20	9.6 ± 0.7	38 ± 5	111 ± 15	348 ± 64	

参 考 文 献

- [1] 史生华、朱合理, 分析化学, 14(11), 817(1986).
- [2] 徐光宪, 化学学报, 27(2), 93(1961).
- [3] 蒋洪圻、徐光宪, 化学学报, 23, 196(1957).
- [4] Мионов, В.Е., Кульва, Ф.Я., Федоров, В.А., Тихомиров, О.Б., Ж.Неорган.Химии, 8, 2533(1963).
- [5] Bond, A.M., Hefter, G., J. Electroanal. Chem., 31, 4477(1971).
- [6] Kivalo, P., Suomen Kem., 28B, 155(1955).
- [7] Мионов, В.Е., Кульва, Ф.Я., Федоров, В.А., Тихомиров, О.Б., Ж.Неорган.Химии, 8, 2524(1963).

STUDY ON COMPLEXATION EQUILIBRIA OF COMPONENTS OF SLIGHTLY SOLUBLE COMPOUNDS WITH LEAD ION-SELECTIVE ELECTRODE—FOR COMPLEXATION EQUILIBRIA OF LEAD-CHLORIDE AND LEAD-BROMIDE SYSTEMS

Li Tianjin Shi Shenghua Hu Yinhua

(*Department of Chemistry, Northwestern University, Xian*)

A potentiometric technique is described for determining the stability constants of lead-chloride and lead-bromide complexes using lead ion selective electrode. The last two step stability constants were calculated with F_i vs $[X]$ plot and the others with $\log F_i$ vs $[X]$ plot on same system. According to this method of treating the experimental data, the results obtained are more reliable. The stability constants of lead(II) complexes with chloride and bromide were investigated at different ion strength (NaClO_4 , 20°C) and the results obtained are in good agreement with lead-amalgam potentiometric results.

Keywords lead ion selective electrode potentiometry stability constant