

邻菲罗啉及其衍生物萃取 $\text{Fe}(\text{II})$ 机理的电化学研究

邵元华 余拔章 赵藻藩

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

本文应用电流扫描极谱法及计时电位法, 对邻菲罗啉及其衍生物萃取 Fe^{2+} 的机理进行了探讨, 认为是萃取剂从有机相中扩散到水相中, 与 Fe^{2+} 形成配合物, 出现的双波是由于配合物及萃取剂质子化后迁移的结果。证明了配合物迁移波是动力学控制的, 萃取剂质子化波是由萃取剂扩散所控制的, 求出了配

位比为: $\text{Fe}^{2+}:\text{L}$ (萃取剂) = 1:3. 对于决速步骤: $\text{Fe}^{2+} + \text{L} \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} \text{FeL}^{2+}$, 求出其 $k_f = (3.75 \pm 1.65) \times 10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

关键词: 邻菲罗啉 界面 萃取

油/水界面电化学及电分析化学技术是研究液-液界面电荷迁移过程机理的有力工具^[1-3]。目前, 最活跃的研究领域之一是中性载体加速离子迁移的电化学行为。常用的中性载体一般分为二类: 一类是一些大环冠醚化合物及一些抗菌素; 另一类是一些萃取剂。我们考虑到邻菲罗啉与 Fe^{2+} 的萃取体系是重要的萃取体系。此反应又常用于光度法中, 该体系的萃取过程尚未被人们仔细研究过, 故本文以邻菲罗啉 (phen) 及其衍生物 4,7-二苯基邻菲罗啉 (DBphen) 作为萃取剂, 应用电化学方法研究了它们萃取 Fe^{2+} 反应的机理, 并对其热力学和动力学问题进行了探讨。

实验部分

1. 主要仪器: DSJP-1 型电流扫描极谱仪 (武汉市电工仪器厂), 3086 型 X-Y 函数记录仪 (四川仪表四厂)。

2. 试剂及实验步骤: 见文献[4]。水相支持电解质为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaAc~HAc 缓冲溶液。有机相为 1,2-二氯乙烷 (DCE), 有机相支持电解质为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 四苯硼酸四丁基铵 (TBA^+TPB^-), 其制备方法见文献[4]。水相参比电极为 Ag/AgCl , 有机相参比电极为四丁基铵阳离子 (TBA^+) 选择性电极。邻菲罗啉, 4,7-二苯基邻菲罗啉, 2,9-二甲基邻菲罗啉 (DMphen) 均为 A.R. 的 (上海试剂三厂产品)。所用水均为二次蒸馏水。

实验均在室温下进行。

结果及讨论

本文于1988年3月12日收到。

Fig.1 显示了 phen, DMphen 和 DB phen 的质子化迁移的电流扫描极谱图。波 1,1',1'' 分别是上述三者质子化的波,其结果类似于文献[2]所显示的。当水相中氢离子浓度增大一个数量级时,其半波电位 ($\Delta\Phi_{1/2}$) 值均向负方向移动 0.06V。极限电流 i_d 与升水速度 $(1/t)^{1/2}$ 成正比,即与电解质液柱高度的平方根 ($h^{1/2}$) 成正比。说明它们的质子化迁移过程均为萃取剂的扩散过程所控制的。随着衍生物取代基的增大,其质子化波向负移。此处,分子量较大,扩散系数小,所以波高较小一些。

Fig.2 为当水相中存在 $C_{Fe^{2+}} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, DCE 相中存在 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ phen 时的电流扫描极谱图。升水电极的条件为:在没有加电流时,每滴升水时间为 3 秒,流速为 $m = 0.0277 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。此外,有两个迁移波出现。其中较负的波 2 为 phen 推动 Fe^{2+} 迁移的波。波 3 则为水相中存在 Fe^{2+} 时, phen 质贮液瓶的高度,波 3 的极限电流 i_3 与 $(\frac{1}{t})^{1/2}$ 成正比,

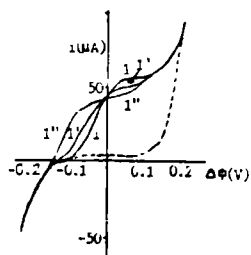


图 1 萃取剂质子化迁移的电流扫描极谱图

Fig.1 Current scan polarograms for protonated extractants transfer across the W / DCE interface aqueous phase: 0.2mol / l NaAc-HAc; DCE phase: 0.02 mol / l TBATPB +, curve 1—0.5mmol / l phen; curve 1'—0.5mmol / l DMphen; curve 1''—0.5mmol / l DBphen.

而波 2 的极限电流 i_2 则与升水速度无关(见 Fig.3)由此可以得出结论: phen 推动 Fe^{2+} 迁移的波是动力学控制的,而 phen 质子化的波是由 phen 的扩散速度所控制的。波 3 较波 1 正些,这与 DBphen 所得到的结果类似。但观察不到 DMphen 推动 Fe^{2+} 迁移的波。这显然是由于它对 Fe^{2+} 的位阻效应使其不与 Fe^{2+} 形成配合物所致。

图 2 phen 加速 Fe^{2+} 迁移的电流扫描极谱图

Fig.2 Current scan polarogram for the $Fe(II)$ facilitated transfer by phenanthroline aqueous phase:

0.2mol / l NaAc-HAc(1:1)+0.5mmol / l Fe^{2+}

DCE phase: 0.02mol / l TBATPB+0.5mmol / l phen

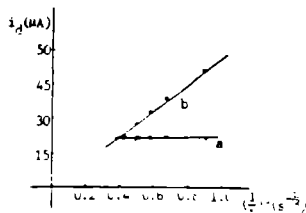
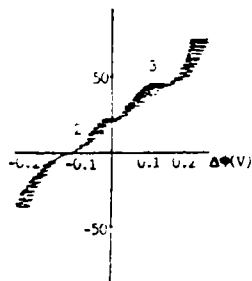


图 3 升水速度对波 2 和波 3 的影响

Fig.3 Dependences of i_2 and i_3 on the square root of the dropping rate. aqueous phase:0.2mol / l NaAc-HAc (1:1)+0.2mmol / l $Fe(II)$; DCE phase: 0.02mol / l TBATPB+0.5mmol / l phen. a: i_2 , b: i_3

当 DCE 中 phen 的浓度为 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 水相中 Fe^{2+} 的浓度在 $2 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 范围内变化时, 波 2 与波 3 均不变化。当水相中 Fe^{2+} 的浓度一定时, 随着 DCE 相中 phen 浓度的增加, 波 2 和波 3 均增加 (见 Fig.4)。这说明, 在 Fe^{2+} 存在下, phen 及 DBphen 推动 Fe^{2+} 迁移和萃取剂质子化后的迁移波均受萃取剂从有机相扩散到水相所控制。

H. Freiser 等^[2] 曾经证明, 在 phen 及 DBphen 的质子化迁移过程中, 质子化是发生在水相中的。我们应用静水电极计时电位法, 对 phen 及 DBphen 萃取 Fe^{2+} 的过程进行了探讨, 仅观察到一个波, 可能是由于两波相距太近, 无法分辨之故。其 $\tau^{\frac{1}{2}} \propto t_s^{\frac{1}{2}}$ (见 Fig.5), t_s 是静止时间, τ 是过渡时间。这说明是在水相中形成配位离子的^[6]。

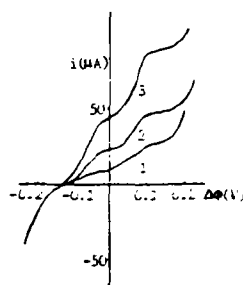
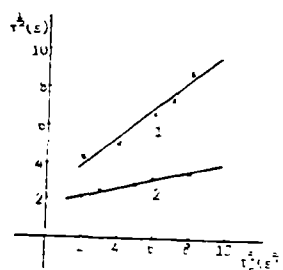


图4 不同浓度的 phen 对双波的影响

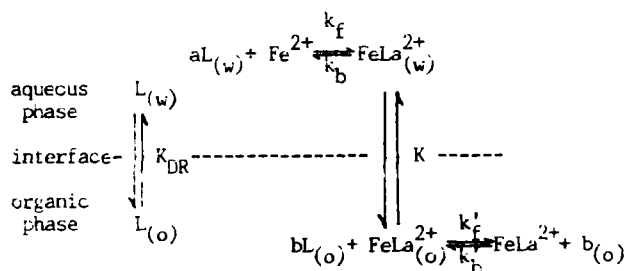
Fig.4 Current scan polarograms at various concentrations of phenanthroline, aqueous phase: $0.2 \text{ mol} / \text{l NaAc-HAc (1:1)} + 0.5 \text{ mmol} / \text{l Fe(II)}$; DCE phase: $0.02 \text{ mol} / \text{l TBATPB} +$, curve 1— $0.2 \text{ mmol} / \text{l phen}$; curve 2— $0.5 \text{ mmol} / \text{l phen}$; curve 3— $1 \text{ mmol} / \text{l phen}$

图5 τ 与 t_s 的关系曲线

Fig.5 Dependences of τ on t_s , aqueous phase: $0.2 \text{ mol} / \text{l NaAc-HAc (1:1)} + 0.5 \text{ mmol} / \text{l Fe}^{2+}$, DCE phase: $0.02 \text{ mol} / \text{l TBATPB} + 1, 0.5 \text{ mmol} / \text{l phen}$; 2, $0.5 \text{ mmol} / \text{l DBphen}$.



由上述讨论可知, 我们可对此萃取过程提出如下模型



此模型是由如下几个步骤组成: (1) 萃取剂在有机相和水相之间达分配平衡: $L_{(w)} \xrightleftharpoons{K_{DR}} L_{(o)}$;

(2) Fe^{2+} 与萃取剂在水相中形成配离子: $\text{Fe}_{(w)}^{2+} + a\text{L}_{(w)} \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} \text{FeL}_{a(w)}^{2+}$; (3) 由于所形成的配离子有

一定的亲脂性, 因而就较易进入到 DCE 相中, 再与有机相中的萃取剂进一步形成配合物。这一现象甚至还可以直观地由实验中观察到, 随着实验的进行, DCE 中的颜色逐渐变深, 即

DCE 中有亚铁配合物形成: $\text{FeL}_{a(o)}^{2+} + b\text{L}_{(o)} \xrightleftharpoons[k_b]{k_f'} \text{FeL}_{a+b(o)}^{2+}$; (4) 所形成的配离子与 TPB^- 形成离子对。

对于 phen 及 DBphen 推动 Fe^{2+} 迁移, 其速度控制步骤显然是 (2), 即在水相中形成配离子这一步骤。

Fig.1 和 Fig.2 中所显示的三个迁移波的极限电流, 即 Fig.1 中水相中无 Fe^{2+} 存在时, 萃取剂的质子化迁移波电流 i_1 , Fig.2 中萃取剂推动 Fe^{2+} 迁移和质子化波的电流 i_2 和 i_3 之间, 存在着一定的关系。通过三者之间的关系, 所以求出 Fe^{2+} 与萃取剂形成配合物的配位数。

在 TBA^+TPB^- 离子对所决定的电位窗内, 三个波均清晰可见。且 i_1 和 (i_2+i_3) 均与萃取剂由 DCE 相中扩散到界面的速度有关。根据文献^[3]的处理方法, 得到:

$$i_1 = FAJ \quad (1)$$

A 是电极面积, J 是由 phen 的扩散速度所控制的流量, F 是法拉第常数。

$$i_2 = nFAX/a \quad (2)$$

$$i_3 = FA(J-X-Y) \quad (3)$$

$$y/x = b/a \quad (4)$$

这里 X, Y 分别是在水相和在 DCE 相中形成配合物离子所消耗的 phen 的流量。

由方程 (1-4) 可得:

$$(a+b)/n = (i_1 - i_3)/i_2 \quad (5)$$

对于体系, $n=2$, i_1, i_2, i_3 均可根据实验得到, 所以 $(a+b)$ 也就可求出。不同的实验条件下, 对于 phen 和 DBphen, 三种电流之间的有关数据分别列于表 1 和表 2 中。

表 1 phen 萃取 Fe^{2+} 的三种极限电流的关系表

Table 1 Relationship of Three Kinds of Limiting

Currents for Extraction of Ferrous ion by phen

pH in w	$C_{\text{Fe}^{2+}}$ (mmol/l)	dropping rate ($\bar{m}$) $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	time for a drop t(s)	limiting current			$\frac{a+b}{n}$	$k_f(\text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
				i_1	i_2	i_3		
4.58	0.2	0.0277	3	23.0	8.0	13.0	1.25	5.45×10^6
4.58	0.2	0.0277	3	56.0	22.0	25.0	1.41	6.07×10^6
4.62	0.5	0.0277	3	23.0	7.6	9.9	1.72	3.18×10^6
4.62	0.5	0.0277	3	56.0	20.0	22.5	1.68	3.38×10^6
4.63	1.0	0.0277	3	23.0	9.9	9.5	1.42	2.42×10^6
4.63	1.0	0.0277	3	56.0	22.0	23.0	1.50	1.99×10^6
$\frac{(a+b)}{n} = 1.50, \bar{k}_f = (3.75 \pm 1.65) \times 10^6$								

从表1和表2可见,最后形成的配合物对于两种萃取剂均为 FeL_3^{2+} ,这与其他方法所得结论是一致的。

由上述可知,动力学波是受如下反应所控制的:



表2 DBphen 萃取 Fe^{2+} 的三种极限电流的关系

Table 2 Relationship of Three Kinds of Limiting

Currents for Extraction of Ferrous Ion by DBphen

pH in w	$C_{\text{Fe}^{2+}}$ (mmol/l)	dropping rate ($\bar{m}$) $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	time for a drop t(s)	limiting current			$\frac{a+b}{n}$
				i_1	i_2	i_3	
4.58	0.2	0.0283	3	16.0	10.5	2.3	1.33
4.58	0.2	0.0283	3	35.0	16.5	14.0	1.27
4.58	0.2	0.0283	3	70.0	36.0	21.0	1.36
4.62	0.5	0.0283	3	16.0	6.3	5.7	1.63
4.62	0.5	0.0283	3	35.0	15.5	13.4	1.39
4.63	1.0	0.0283	3	16.0	8.0	3.0	1.63
4.63	1.0	0.0283	3	35.0	19.0	12.0	1.21

因 DCE 相中 L 的浓度较水相中大得多,故 $\text{FeL}_{(o)}^{2+}$ 在 DCE 中进一步与 L 反应的速度,要比式(6)所示的反应快得多。此时,配离子的离解速度常数 k_b 可忽略不计,因为在水相表面层中所形成的 $\text{FeL}_{(w)}^{2+}$,会立即迁移到 DCE 相中去。根据 H.Freiser 等⁽³⁾在研究萃取 Co^{2+} 等金属离子时所推导出来的计算 k_f 的公式(7-9):

$$i_{2d}/i_2 = (1 + M k_f^{3/2}) / M k_f^{3/2} \quad (7)$$

$$M = 0.213(a \pm b)n^{-1}A[M^{2+}]K^{-1/2}K_{\text{DR}}^{-1}\bar{m}^{-2/3}t^{-1/6} \quad (8)$$

$$A = 4\pi(3\bar{m}t/4\pi)^{3/2} - \pi r^2 \quad (9)$$

其中 i_{2d} 为 i_3 等于零时的 i_2 。由(5)式可得 $i_{2d} = \frac{2}{3}i_1$, r 为 Teflon 毛细管的半径, $r=0.1\text{cm}$, phen 在水和 DCE 相中的分配常数为 $K_{\text{DR}}=10^{1.82}$ ⁽²⁾, FeL^{2+} 的稳定常数 $K_1=10^{10}$ ⁽⁵⁾。利用表1的数据,可以求得 phen 推动 Fe^{2+} 迁移的 k_f ,其值见表1。对于 DBphen 萃取 Fe^{2+} ,由于没有查到 K_1 值,所以无法计算其推动 Fe^{2+} 迁移的 k_f 。

综上所述,phen 及 DBphen 萃取 Fe^{2+} 与 H.Freiser 等⁽³⁾所研究的 phen 萃取 Co^{2+} 和 Zn^{2+} 等金属离子的机理类似。从所求出的 k_f 值来看,phen 与 Fe^{2+} 形成 1:1 配合物的速度常数介于 Zn^{2+} 和 Co^{2+} 之间,这与从配合物化学的角度来看是一致的。

参 考 文 献

- (1) Koryta, J., *Electrochim. Acta.*, **29**,445 (1984).
- (2) Yoshida, Z., Freiser, H., *J. Electroanal. Chem.*, **162**,307 (1984).
- (3) Yoshida, Z., Freiser, H., *Inorg. Chem.*, **23**,3931 (1984).
- (4) 邵元华等, *分析仪器*, **4**, 34 (1987).

- (5) Sillen, L.G., Martell, A.E., *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, The Chemical Society, Burlington House, London, 1971.
- (6) 邵元华、赵藻藩, 科学通报, (2)152 (1988).

ELECTROCHEMICAL STUDYING OF TRANSFER FACILITATED OF FERROUS ION BY PHENANTHROLINE AND ITS DERIVATIVES

Shao Yuanhua Yu Bazhang Zhao Zaofan

(Chemistry Department, Wuhan University, Wuhan 430072)

In this paper, the mechanism of extraction of ferrous ion by phenanthroline and its derivatives was studied by Current Scan Polarography and Chronopotentiometry. Results showed that the extractant diffuses from organic to aqueous phase and forms complex ion with ferrous ion. But for DMphen, complex ion with ferrous can not be formed because of steric hindrance effects. Double waves were observed. One is ascribed to the facilitated transfer by extractant and the another is the charge transfer of protonated transfer by extractants. The former is controlled by kinetics, and later by the diffusion of extractant. The stiochiometry of the complex ion can be calculated by the relations between the limiting current of different waves, and the results showed the ratio of Fe: L(extractant) is 1:3. For the kinetic rate-determining step

$\text{Fe}^{2+} + \text{L} \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} \text{FeL}^{2+}$, the k_f for phen as an extractant can be obtained by Current Scan Polarography and the result is $(3.75 \pm 1.65) \times 10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Keywords: phenanthroline interface extraction