应用与发展

4-羟基-6 甲基-1, 3, 3a, 7-四氮茚的离解常数和其银盐溶度积的测定

况艺娜 彭彦彬* 齐晓燕 王 荣 周本茂
(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

关键词 4- 羟基- 6 甲基- 1, 3, 3a, 7- 四氮茚, 电位法, 离解常数, 溶度积

自 1935 年 Birr[1] 发现 4- 羟基- 6- 甲基- 1, 3, 3a, 7- 四氮茚 (TAI) 作为乳剂稳定剂以来, 许多人对 TAI 的性质和其用途进行了相关的研究. 如 G. P. FAERMAN[2] 等人利用 TAI 作为防灰雾剂; I. H. Leubner[3] 等人利用 TAI 作为物理成熟抑制剂; 许多人还把 TAI 加在乳化阶段以影响 AgX 微晶的结构和颗粒分布. 这些用途很可能与 TAI 阴离子与银离子形成的微溶银盐的溶度积(pK_{SP}) 有关. 同时, 由于 TAI 本身是一种弱酸, 它在乳剂中的作用还与 TAI 的离解常数(pK_a) 有关. Douglas. l. smith 和 Henry R. Luss[4] 已经测定了 TAI 阴离子和 Ag^+ 形成的络合物的结构. 对于该微溶银盐的溶度积, 很多人都给予了报道, 但一些文献值的差异有时可达 2 个数量级以上[2, 5, 6, 7]. 此外, 由于很多的研究都只限于室温, 而在乳剂研究和制备过程中, 60 ℃下的性质是很重要的, 但对于 60 ℃下 TAI 的 pK_a 值和其银盐的 pK_{SP} 值都未见报导. 故此, 我们的实验分别测定了 TAI 在 20 ℃和 60 ℃下的 pK_a 值和其银盐的 pK_{SP} 值.

1 pK_a 的测定

1.1 实验原理

用电位滴定法来确定 TAI 的离解常数, 其原理如下: 在用 HCl 溶液滴定 TAI 的钠盐溶液时, 溶液中存在四个平衡关系:

电离平衡: $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$

令: $k = [A^-]/([HA] \times a_{OH})$ (1)

化学计量关系: $V_e C_B = V_0 C_A^0$ (2)

质量平衡: $C_A = [HA] + [A^-] = V_0 C_A^0/(V + V_0) = [Na^+]$ (3)

电荷平衡: $[OH^-] + [Cl^-] + [A^-] = [H^+] + [Na^+]$

$[Cl^-] = VC_B/(V + V_0)$ (4)

1997 年 11 月 28 日收到初稿, 1998 年 3 月 21 日收到修改稿.

* 通讯联系人

其中: k , 混合常数, 在一定的温度和离子强度下为一常数;

A^-, TAI^-; HA, TAI;

V_e, 滴定终点时所消耗的滴定剂体积; V_0, 被滴定液的初体积;

C_B, 滴定剂的浓度; C_A^0, 被滴定液的初浓度;

C_A, TAI 在滴定过程中总浓度; V, 滴定过程中所消耗的滴定剂体积;

合并上述公式, 即可推出:

$$V_e - V = k \times a_{OH} \times V + [(V + V_0)/C_B] \times [OH^-] - [H^+]) \times (1 + k \times a_{OH}) \quad (5)$$

(5) 式变形得: $V_e = (1 + k \times a_{OH}) \times \{V + [(V + V_0)/C_B] \times ([OH^-] - [H^+])\}$

$$则: V + [(V + V_0)/C_B] \times ([OH^-] - [H^+]) = V_e/(1 + k \times a_{OH}) \quad (6)$$

$$令: y = V + [(V + V_0)/C_B] \times ([OH^-] - [H^+]) \quad (7)$$

$$x = y \times a_{OH} \quad (8)$$

$$则: y = V_e - kx \quad (9)$$

将若干组实验数据依不同的 V_i 和相应的 pH_i 值代入式(8)和式(9), 算出不同的 x 和 y 值, 作 $x - y$ 图, 得一直线, 可求得该直线的斜率 k.

$$由\ K_a = [H^+][A^-]/[HA] = [OH^-][H^+][A^-]/([OH^-][HA]) = K_w \times \gamma k \quad (10)$$

即可算出 TAI 的离解常数 K_a.

其中: K_w 代表一定温度下水的离子积; γ 代表一定温度下 OH^- 的活度系数(当离子强度为 0.1 时, 20 ℃和 60 ℃下, OH^- 的活度系数分别为 0.763、0.747).

1.2 实验结果

实验中, 我们分别在 20 ℃用 0.1030 mol/L 的 HCl 溶液来滴定 100 mL0.002620 mol/L 的 TAI 钠盐溶液; 在 60 ℃用 0.1030 mol/L 的 HCl 溶液来滴定 100 mL0.006410 mol/L 的 TAI 钠盐溶液. 为了保证溶液中恒定的离子强度, 我们在溶液中加入一定量的 KCl 使溶液的离子强度保持在 0.1. 通过滴定中所获得的数据, 算出相应的 x、y 值, 作出 $x - y$ 图(图 1, 图 2). 我们对本实验进行了多次重复, 取其平均值, 分别得出 20 ℃和 60 ℃的 pKa 值分别为 6.4 ±0.1 和 6.0 ±0.1. 其 20 ℃时的值与文献报道值[2]比较符合, 60 ℃的值还未见报道.

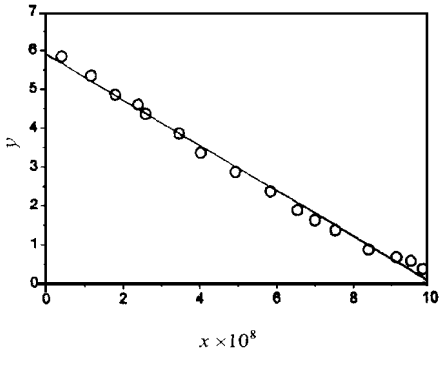


图 1 20℃时的 $x - y$ 图

x- y curve at 20℃

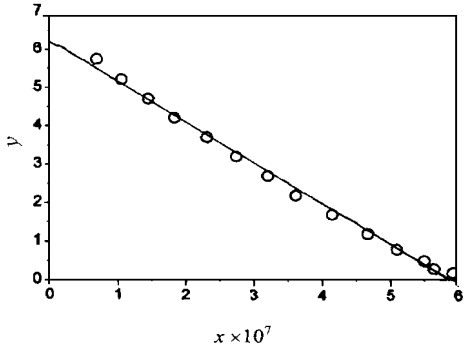


图 2 60℃时的 $x - y$ 图

x- y curve at 60℃

2　pK_{sp}的测定

2.1　实验原理

当 TAI^- 和 Ag^+ 的浓度积达到溶度积时, 溶液中存在着如下的平衡:

$$A^- + Ag^+ \rightleftharpoons AgA \tag{11}$$

$$[Ag^+] = K_{SP}/[A^-] \tag{12}$$

$$H^+ A^- \rightleftharpoons HA \tag{13}$$

$$K_a = [H^+][A^-]/[HA] \tag{14}$$

$$[A^-] = C_{HA} - [HA] = C_{HA} \times K_a/([H^+] + K_a) \tag{15}$$

(A^- 和 HA 的定义同前; C_{HA}, TAI 的总浓度)

由能斯特方程可知, 其电极电位

$$E_1 = E_{Ag}{}^0 + (RT/nF)\ln a_{Ag^+} \tag{16}$$

当 Ag^+ 的浓度极小时, 则电极电位

$$E_1 = E_{Ag}{}^0 + (RT/nF)\ln[Ag^+] \tag{17}$$

当反应(11)达到平衡时, 则电极电位

$$E_1 = E_{Ag}{}^0 + (RT/nF)\ln K_{SP}/[A^-] \tag{18}$$

当反应(13)达到平衡时, 则电位

$$E_2 = E_{Ag}{}^0 + (RT/nF)\ln\{K_{SP}/[C_{HA}K_a/([H^+] + K_a)]\} \tag{19}$$

当 $E_1 = E_2$ 时, 则有

$$pK_{SP} = pAg + p[C_{HA}K_a/([H^+] + K_a)] = pAg + pA^- \tag{20}$$

2.2　实验结果

实验中, 我们通过准确配制一系列浓度的 $AgNO_3$ 溶液, 用银离子选择电极和双盐桥饱和甘汞电极进行电位的测定, 作出 pAg- 电位曲线(曲线 1) . 并分别于 20℃时, 在 10^{-5}mol/L100mL 的 $AgNO_3$ 溶液中逐渐加入 0. 008648 mol/L 的 TAI 钠盐溶液; 60℃时, 在 10^{-5}mol/L100mL 的 $AgNO_3$ 溶液中逐渐加入 0. 1282 mol/L 的 TAI 钠盐溶液. 用银离子选择电极和双盐桥饱和甘汞电极监控电极电位的变化, 并用玻璃电极和双盐桥饱和甘汞电极监控溶液的 pH 值, 将所得到的 pH_i 和 C_{HAi}代入公式(15), 得到 pA_i 值, 作出

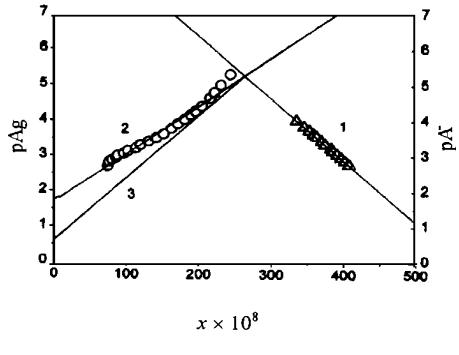


图 3　20℃时的浓度- 电位图

Concentration- electro- potential curve at 20℃

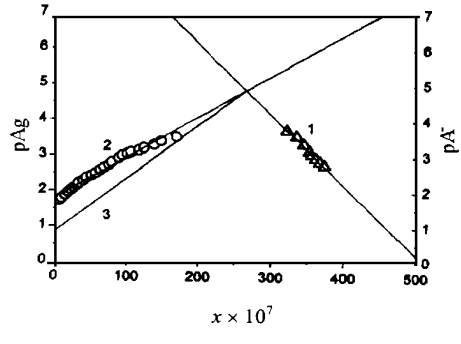


图 4　60℃时的浓度- 电位图

Concentration- electro- potential curve at 60℃

pA^- - 电位曲线(曲线2) (图3, 图4). 由于 $AgNO_3$ 的含量极小, AgA 的生成对[A^-]的影

响可以忽略不计. 在两条曲线的交点, 显然有 $E_1 = E_2$, 由此可以很容易地得到 20℃和 60℃的 pK_{SP}值分别为 10.5 和 9.4. 并且, 只要 $E_1 = E_2$, 如前所分析, 则必有 $pK_{SP} = pAg + pA^-$. 但是, 在高浓度区域, 结果出现一定的偏差, 我们认为, 这是由于 TAI 分子本身的体积因子等的影响, 此时用浓度代替活度, 结果就会出现一定误差, 而在低浓度下的结果应该是可靠的. 曲线 3 是用能斯特方程校正后得到的 pA^- – 电位曲线, 则与我们的理论推导十分符合(即 $E_1 = E_2$ 时, $pK_{SP} = pAg + pA^-$) . 我们经过多次重复实验, 取其平均值, 得到 20℃和 60℃时的 pK_{SP}值分别为 10.5 ±0.1 和 9.4 ±0.1. 其中, 20℃的值和文献报道值[2, 7]比较符合, 60℃的值还未见报道.

参 考 文 献

1 Birr E J, Wiss Z. Mechanism of stabilization of photographic emulsion. *Photogr*. 1952, **47**: 72~83

2 Faerman G P. Investigation on the effect of organic anti-foggants on the development process. *J. Photogr. Sci*. 1967, **15**: 22~23

3 Leubner I H. Crystal growth and renucleation: theory and experiments. *J. Imaging Sci. & Tech*. 1993, **37**: 514

4 Douglas L S, Henry R L. The crystal and molecular structure of a 1:1 complex of silver and the photographic stabilizer 4-hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetrazaindene, $AgC_6H_5N_4O$. *Photogr. Sci. Engi*. 1976, **20**: 184

5 James. T. H. *The theory of the photographic process*. 4th ed. New York: Macmillan, 1977. 8

6 Klein E, Wiss Z. Silver salt formation by photographic stabilizers. *Photogr*. 1958, **52**: 157

7 Birr E J, Bertolotto C, Crbrario G, *et al*. The machanism of emulsion stabilization by 5-methyl-7-hydroxy-1,3,5-triazaindoliaine. *J. Photogr. Sci*. 1969, **17**: 91~92