— 論 文 —

(日本化学会誌, 1981, (8), p.1265~1270)

© 1981 The Chemical Society of Japan

カドミウム(II)—*N, N'*-ビス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン-*N, N'*-二酢酸錯体のポーラログラフィー

(1980年12月20日受理)

松 尾 勉*・増 田 嘉 孝**・関 戸 榮 一**

カドミウム(II)と *N, N'*-ビス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン-*N, N'*-二酢酸 EDDA(OH)₂ を 2:1, 1:1, 1:5 の各混合比として, pH が 3.12~8.77 の範囲で, 直流およびオシロポーラログラフによりポーラログラムを得た。直流のポーラログラムは配位子過剰の場合は一段波を, 金属過剰の場合は二段波を与える。第1波 (−0.596 V vs. SCE, pH=4.05) は log プロットの勾配が 30.3 mV の可逆波であり, 限界電流は水銀柱の高さおよび温度の影響の検討から拡散支配であると推定される。第2波 (−0.958 V) は log プロットの勾配 (55.9 mV) から非可逆波で, その限界電流は拡散支配であると推定される。電流滴定の結果からカドミウム(II)と EDDA(OH)₂ の 1:1 錯体の生成が確認された。第2波の半波電位の pH 依存度の検討から, pH が 4.4 近傍で反応イオン種が CdHL⁺ から CdL^{2−} へ変化することが判明した。第2波の電極反応機構はつぎのように推定される。

また, Vlček の拡張理論式により, 非可逆的錯体還元半波電位の pH 依存度を知り, プロトン付加錯体の安定度定数, K_{CdHL} を計算し, $10^{5.6}$ を得た。機構 (I), (II) の電極反応速度定数として, それぞれ $k_{j1} = 6.9 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$, $k_{j2} = 1.2 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$ を得た。

1 緒 言

エチレンジアミン四酢酸 (以下 $\text{H}_4\text{edta} = \text{EDTA}$ と略記する) を初めとする各種のポリアミンポリ (*N*-酢酸) 配位子と金属の錯体の電極反応に関しては, 数多くの研究がなされている^{1)~9)}。著者ら¹⁰⁾は, さきにトリエチレントトラミン-*N, N, N', N''*,

N'''-六酢酸 ($\text{H}_6\text{ttha} = \text{TTHA}$) と鉛(II)の錯体の電極反応速度定数を決定し, それらの電極反応機構を究明した。

本論文では *N, N'*-ビス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン-*N, N'*-二酢酸 ($\text{BHEDDA} = \text{H}_2\text{edda}(\text{OH})_2$)^{11)~13)} とカドミウム(II)水和イオン (以下カドミウム(II)とする)の錯体に関して, 直流ポーラログラフ, および, Heyrovský-Forejt 型オシロポーラログラフにより電極反応の検討を行なった。

今回用いた配位子 EDDA(OH)₂ は, EDTA のカルボキシル基 2個をそれぞれヒドロキシメチル基で置換したものである。この EDDA(OH)₂ とカドミウム(II)の錯体の安定度定数を Vlček の修正式⁵⁾により求めた。そして, EDTA および, EDTA のカルボキシル基 1個がヒドロキシメチル基で置換されている *N*-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン-*N, N', N'*-三酢酸 ($\text{HEDTA} = \text{H}_3\text{edta}(\text{OH})$) 錯体との安定度定数, および, 電極反応速度定数の比較検討を行なった。

2 実験方法

2.1 試薬および装置

カドミウム(II)標準溶液は特級硝酸カドミウム ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ・

- 神戸市立工業高等専門学校, 655 神戸市垂水区舞子台
 ** 神戸大学理学部化学教室, 657 神戸市灘区六甲台町
 1) J. Koryta, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 24, 3057 (1959).
 2) A. Ringbom, L. Haju, *Anal. Chim. Acta*, 59, 33 (1972).
 3) J. Kotek, H. Klierova, J. Dolezal, *J. Electroanal. Chem.*, 31, 451 (1971).
 4) Y. Masuda, *Rev. Polarogr.*, 20, 35 (1974).
 5) 増田嘉孝, 中森俊夫, 関戸榮一, 日化, 1978, 190.
 6) N. Tanaka, K. Ebata, T. Takahari, T. Kumagai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 35, 1836 (1962).
 7) N. Oyama, H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, 78, 103 (1977).
 8) S. Rubel, M. Wojciechowski, *Anal. Chim. Acta*, 99, 105 (1978).
 9) Y. Koike, H. Hamaguchi, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 473 (1967).
 10) T. Matsuo, Y. Masuda, E. Sekido, J. Heyrovský Memorial Congress on Polarography, Proceeding II, Prague, Czech. (1980) p. 113.

- 11) 松尾 勉, 増田嘉孝, 関戸榮一, 日化, 1979, 1708.
 12) T. Bohigian, A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 832 (1967).
 13) 上野景平, “EDTA—コンプレキサン化学—”, 南江堂 (1977) p. 74.

8/3H₂O)を蒸留水に溶かし、EDTAにより滴定し¹⁴⁾、0.01mol/lとした。配位子 EDDA(OH)₂はClewat OH-300(帝国化学製)を蒸留水により再結晶し、これを蒸留水に溶解し、0.01mol/l溶液を調製した。濃度は 1.00×10^{-2} mol/l 亜鉛(II)標準溶液により標定した。電解溶液のpHの調節は酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液を用いた。とくに高いpHでの測定時は0.1mol/lのNaOH溶液を適量添加した。電解溶液のイオン強度を0.4に調節するために、再結晶した過塩素酸ナトリウムを溶解した1.0mol/l溶液を用いた。極大抑制剤として、Triton X-100を0.1%の原液として用いた。

直流ポーラログラフは柳本 PA-102 型を、オシロポーラログラフは既報¹¹⁾のとりの周波数可変 Heyrovský-Forejt 型オシロポーラログラフを用いた。電解液のpHの測定は日立-堀場 F7-SS 型 pH メーターにより行なった。

電解セルは一方を SCE と接続した H 型セルを用い、直流、オシロポーラログラフとも、電位は対 SCE とした。滴下水銀電極の毛管定数は水銀高 52.5cmHg, 25°C, 0.4mol/l NaClO₄ 溶液の閉回路で $m^{2/3} \cdot t^{1/6} = 1.11 \text{ mg}^{2/3} \cdot \text{s}^{-1/2}$ (-0.7V vs. SCE) であった。ポーラログラムの測定は 25±0.2°C の恒温槽中で行ない、溶存酸素の除去のため測定前に電解溶液中に少なくとも 15 分間窒素を通じ、測定中も溶液表面に窒素を流した。

3 結果と考察

3.1 カドミウム(II)-EDDA(OH)₂ 系のポーラログラム

カドミウム(II)-EDDA(OH)₂ 系のポーラログラムは金属過剰のときは二段波で、配位子過剰のときは一段波となる。図1はカドミウム(II)の濃度を 5.0×10^{-4} mol/l として、カドミウム(II)と配位子を(1) 2:1, (2) 1:1, (3) 1:5 の各混合比としたときの pH 変化時のポーラログラムを示す。混合比にもよるが、pH が約 5 以下では -1.08 V vs. SCE 付近に極大波が生じる。この極大波を抑制するため、波形に影響をおよぼさない程度に、Triton X-100 をいずれも $1.7 \times 10^{-4}\%$ になるように添加した。イオン強度は過塩素酸ナトリウムにより、すべて 0.4 に調節した。

ポーラログラム第1波(以下A波とする)(-0.596 V vs. SCE, pH=4.05)はカドミウム(II)の還元波であり、負電位側の第2波(以下B波とする)(-0.958 V)はカドミウム(II)-EDDA(OH)₂ 錯体の還元波である。図1, (1)の 2:1 の場合、pH が 4.55 近傍までは pH の増加とともにA波の波高が減少し、B波の波高が増加するが、それ以上の pH 領域では両波ともほぼ一定の波高となる。図1, (2), (3)の 1:1, 1:5 の各場合も(1)と同様に、pH が 4~5 で各波の波高はほぼ一定値になる。A波は 1:1 の場合は pH が 5.60 で消滅し、1:5 では 4.73 で消滅して、いずれも B 波のみとなることが観測された。

3.2 A 波, B 波の特性

A 波の半波電波、および、log プロットの勾配は pH が変わってもほぼ一定である。図2に一例として、カドミウム(II)と EDDA(OH)₂ の比が 2:1 で pH が (a) 3.12, (b) 4.55, (c) 5.56 の各場合の log プロットを示す。これらの log プロットの勾配の平均は 30.3mV であり、A 波はカドミウム(II)の可逆的な二電子還元反応によるものである。図3は 1:1 のとき

Fig.1 Polarograms of Cd(II)-EDDA(OH)₂ complexes varying with pH and molar ratio of metal to ligand

$$[\text{Cd}]_t = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$[\text{EDDA}(\text{OH})_2]_t \text{ (mol/l)} \text{ ---}$$

$$1: 2.5 \times 10^{-4}, 2: 5.0 \times 10^{-4}, 3: 2.5 \times 10^{-3}$$

pH —

$$1: (a) 3.12, (b) 3.55, (c) 4.55, (d) 5.56, (e) 6.84$$

$$2: (a) 3.56, (b) 4.05, (c) 5.10, (d) 5.60, (e) 6.81$$

$$3: (a) 3.42, (b) 3.73, (c) 4.73, (d) 6.00, (e) 8.77$$

$\mu = 0.4$ (NaClO₄), acetate buffer, A: Wave A, B: Wave B

Fig.2 Plot of $\log \{i/(i_d - i)\}$ vs. E for wave A of Cd(II)-EDDA(OH)₂ complex

$$[\text{Cd}]_t = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}, [\text{EDDA}(\text{OH})_2]_t = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}, \mu = 0.4 \text{ (NaClO}_4\text{), acetate buffer.}$$

pH, reciprocal slopes of log-plots and half-wave potential —

$$\text{pH; } a: 3.12, b: 4.55, c: 5.56$$

$$\text{Slope (mV); } a: 30.0, b: 29.0, c: 28.0$$

$$\text{Half-wave potential, } -E_{1/2} \text{ (V);}$$

$$a: 0.599, b: 0.593, c: 0.598$$

Fig. 3 Plot of $\log\{i/(i_d-i)\}$ vs. E for wave B of Cd(II)-EDDA(OH)₂ complex

$[Cd]_t = [EDDA(OH)_2]_t = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$,
 $\mu = 0.4$ (NaClO₄), acetate buffer.

pH and reciprocal slopes of log polts—
 pH;

a: 3.09, b: 3.56, c: 4.05, d: 4.95, e: 5.10,
 f: 5.60, g: 6.21, h: 7.40

Slope (mV);

a: 48.5, b: 49.5, c: 51.0, d: 55.0, e: 53.0,
 f: 54.0, g: 51.5, h: 50.0

Table 1 Dependence of limiting currents on mercury column height

$h_{\text{corr}}^{1/2}$ (cm ^{1/2})	$i_t/h_{\text{corr}}^{1/2}$			
	A	B	A'	B'
6.39	0.0352	0.222	0.120	0.122
7.13	0.0351	0.222	0.123	0.123
7.80	0.0353	0.226	0.123	0.123
8.41	0.0350	0.223	0.125	0.128

A, B: $[Cd]_t = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[EDDA(OH)_2]_t = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, pH=3.24, $\mu=0.4$

A', B': $[Cd]_t = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[EDDA(OH)_2]_t = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, pH=6.84, $\mu=0.4$

のB波の種々のpHでのlogプロットを示す。B波の半波電位はpHにより変動し、logプロットの勾配の平均は55.9mVであり、非可逆的な二電子還元波であることがわかる。水銀柱の高さとA、B各波の限界電流の関係を表1に示す。

表1のA、BはpH=3.24、1:5の場合で、A'、B'はpH=6.84、2:1の場合である。いずれも $i_t/h_{\text{corr}}^{1/2}$ (i_t :限界電値、 h :水銀柱の高さ)の値は一定値を示し、A、B両波の限界電流は拡散支配であることがわかる。両波の波高の温度係数はそれぞれ、2.1、1.4%で、このことから両波の限界電流が拡散支配であることが推定される。

3.3 pHの影響

図4は配位子過剰のときのpHとB波の半波電位の関係を示す。B波の半波電位はpHが約4.4までは98mV/pHの値でpHの増加とともに負電位側に移行するが、pHが4.4以上ではほぼ一定の電位をたもつようになる。これはB波の電極反応にpHが4.4以下では水素イオンが関与し、それ以上のpHでは関与していないことを意味する。

Fig. 4 Half-wave potentials of wave B as a function of pH

$[Cd]_t = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[EDDA(OH)_2]_t = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$,
 $\mu = 0.4$ (NaClO₄)

Fig. 5 Limiting currents of wave A and B varying with concentration of EDDA(OH)₂

$[Cd]_t = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, pH=6.18, $\mu=0.4$ (NaClO₄)

3.4 配位子濃度の影響

配位子 EDDA(OH)₂ の濃度を変えたときのA、B各波の限界電流の変化を図5に示す。これはカドミウム(II)が $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ でpHが6.18の場合である。EDDA(OH)₂の濃度を漸次増加するとカドミウム(II)との比がおよそ1:1になるまではA波の限界電流は減少し、B波の限界電流は増加する。しかし、1:1以上にEDDA(OH)₂の濃度が増加すると、A波は消滅しB波は一定値に達する。このことはカドミウム(II)とEDDA(OH)₂のモル比が1:1の錯体CdL(Lは配位子を示す)または、CdHLが生成していることを暗示する。

図5の場合より低いpH 4.01または高いpH 9.05でも同様の結果が得られた。したがって、広いpH領域で1:1錯体が生成していると考えられる。図6は上記のEDDA(OH)₂の濃度変化時のA、B両波の半波電位を示す。A、B両波ともその半波電位は一定で、配位子の濃度に関係であった。

Fig. 6 Correlation between EDDA(OH)₂ concentration and half-wave potential

[Cd]_t = 5.0 × 10⁻⁴ mol/l, pH = 6.18, μ = 0.4 (NaClO₄)

Fig. 7 Oscillograms of Cd(II)-EDDA(OH)₂ complexes varying with frequency and pH

[Cd]_t = 5.0 × 10⁻⁴ mol/l, [EDDA(OH)₂]_t = 4.0 × 10⁻⁴ mol/l, μ = 0.4 (NaClO₄)

pH —

(1): 3.41, (2): 5.04, (3): 6.07

Frequency (Hz) —

(a): 10, (b): 30

3.5 カドミウム(II)-EDDA(OH)₂ 系のオシロポーラログラム

図7にカドミウム(II)とEDDA(OH)₂の比が5:4のときのオシロポーラログラム¹⁵⁾を示す。(1)~(3)はpH変化で、(a), (b)は交流加電圧の周波数変化である。(a)は10Hz, (b)は30Hzの場合である。陰極過程および陽極過程それぞれの第1の“切れ込み”はカドミウム(II)に対応する“切れ込み”であり、還元過程の第2の“切れ込み”はカドミウム(II)-EDDA(OH)₂錯体の“切れ込み”である。錯体の酸化過程に“切れ込み”が生じないので、この電極反応は非可逆的であることがわかる。

15) H. Matsuda, *Z. Elektrochem.*, 60, 617(1956).

Fig. 8 Correlation between square root of frequency and cut-in height

[Cd]_t = 5.0 × 10⁻⁴ mol/l, [EDDA(OH)₂]_t = 4.0 × 10⁻⁴ mol/l, μ = 0.4 (NaClO₄)

pH and frequency dependence of cut-in height

● (v/s · Hz^{1/2}) —

pH:

△: 3.14, ○: 5.04, □: 6.70

Freq. dependence:

△: 96.0, ○: 80.0, □: 74.0

これらのポーラログラムの“切れ込み”の電位や高さはpHや交流加電圧の周波数の影響を受ける。一例として図8に上記のポーラログラムの周波数の平方根と“切れ込み”の高さの関係を示した。図8の直線Aはカドミウム(II)の還元過程の“切れ込み”の高さを示し、この場合、pHが3.14, 5.04, 6.70と変化しても、ほとんど1本の直線になった。“切れ込み”の高さの周波数依存度はpHにより変わらず、電極過程に変化がないと考えられる。一方、図8の直線Bの錯体の“切れ込み”の高さは各pHで周波数依存度が異なり、電極過程がpHにより変化していることがわかる。

著者ら¹¹⁾は、さきに鉛(II)と種々のポリアミンポリ(N-酢酸)錯体の電極反応において、錯体の安定度定数の小さい場合は“切れ込み”の高さの周波数依存度が大きいことを見いだした。いまの場合にこれを適用すると低いpHでのプロトン付加錯体の安定度定数がより小さいことが予想されるが、実験的にも実証された。

3.6 プロトン付加錯体の安定度定数の決定

つぎの式は Vlček の錯体平衡系の非可逆還元反応の理論式¹⁶⁾を錯体のプロトン平衡系に拡張した式である⁵⁾。

$$E_{1/2}^{\text{irr}} = E^0 + \frac{0.0591}{2\alpha} \cdot \log 0.886 \sqrt{\frac{t_d}{D}} \cdot k_f + \frac{0.0591}{2\alpha} \cdot \log \frac{K_{\text{CdH}_2\text{L}} \cdot \delta_{\text{H}_2\text{L}}}{\sum_{p=0} K_{\text{CdH}_p\text{L}} \cdot \delta_{\text{H}_p\text{L}}} - \frac{0.0591}{2\alpha} \cdot m \cdot \text{pH} \quad (1)$$

16) A. A. Vlček, “Progress in Inorganic Chemistry”, Vol. 5, Edited by F. A. Cotton, Interscience, New York (1963) p. 211.

この式で、 $E_{1/2}^{ir}$ は錯体の非可逆半波電位、 E^0 は実測したカドミウム(II)の可逆半波電位、 α は遷移係数、 t_d は滴下寿命、 D は錯体の平均拡散係数、 k_j は電極反応速度定数、 δ_{H_2L} は配位子のモル分率、 m は電極反応に關する水素イオンの数を、それぞれ表す。各 pH による半波電位の変化から(1)式により、安定度定数 K_{CdHL} を求めることができる。(1)式に $E^0 = -0.605$ V vs. SCE, $0.0591/2\alpha = 55.9 \times 10^{-3}$ V, $t_d = 8.62$ s/drop, $K_{CdL} = 10^{10.9}$ また、pH=3.73 のときの $E_{1/2}^{ir} = -0.938$ V, $D^{1/2} = 2.30 \times 10^{-8}$ cm²/s, $\delta_{HL} = 5.75 \times 10^{-2}$, $\delta_L = 9.55 \times 10^{-8}$, および、pH=4.73 のときの $E_{1/2}^{ir} = -1.03$ V, $D^{1/2} = 2.45 \times 10^{-8}$ cm²/s, $\delta_{HL} = 3.84 \times 10^{-1}$, $\delta_L = 8.91 \times 10^{-6}$ の各数値をそれぞれ代入し、連立方程式として解き、 $K_{CdHL} = 10^{5.6}$ を得た。

この値はカドミウム(II)‐EDTA 錯体の K_{CdHL} の値¹⁷⁾, $10^{9.10}$ より小さく、配位子へのアルコール性ヒドロキシル基の導入によるドナー基の減少によるものと考えられる¹⁸⁾。また、これは前記のオシロポーラログラムの“切れ込み”の高さの周波数依存度と安定度定数の関係¹¹⁾と一致し、周波数依存度が大きい場合に安定度定数が小さいという結果になっている。

3.7 溶存イオン種、電極反応機構および電極反応速度定数の決定

図9はEDDA(OH)₂の酸解離定数¹⁹⁾, $pK_1 = 4.91$, $pK_2 = 9.49$ により計算した、イオン種、 H_2L , HL^- , L^{2-} の分率である。配位子のイオン種はpHにより、大きく変わっていることがわかる。図10は安定度定数、 $K_{CdL} = 10^{10.9}$ と今回求めた $K_{CdHL} = 10^{5.6}$ により計算した各錯体の分率¹⁹⁾を示す。錯体 CdH_2L^{2+} は構造上からも存在の確率が小さいと考えられ、計算上これを無視し、 CdL , $CdHL^+$ のみで計算した。分率はpHが2.0から約4.2まではプロトン付加錯体 $CdHL^+$ が優勢であるが、4.2以上になると逆に CdL の存在が多くなっている。このことは錯体の還元半波電位のpH依存度がpH 4.4付近で変えることと対応して、溶存イオン種がpHの増加とともに $CdHL^+$ から CdL へ変わるにしたがって、電極反応イオン種も同様に变化するものと考えられる。

以上の結果から、カドミウム(II)‐EDDA(OH)₂ 錯体の電極反応機構を二つのpH領域にわけ、つぎのように推定し、前記の(1)式により、それぞれの電極反応速度定数を決定した。

$$pH \leq 4.4$$

$$pH > 4.4$$

機構(I)で(1)式により求めた K_{CdHL} 、その他、前記のpHが3.73のときの諸値をふたたび(1)式に代入し、 $k_{j1} = 6.9 \times 10^{-6}$ cm/sを得た。また、 k_{j2} は(1)式の第3項を0として、pH=5.28のときの $E_{1/2}^{ir} = -1.06$ V vs. SCEにより、 $k_{j2} = 1.2 \times 10^{-6}$

17) A. E. Martell, L. G. Sillen, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", Organic Part, Part II, Supplement No. 1 to Special Publication No. 17, Chem. Soc. London (1971) p. 235.

18) 増田嘉孝, 吾郷優美子, 関戸榮一, 日本化学会第29秋季年会講演予稿集, I, p. 5(1973).

19) 奥野久輝, 武藤義一編, "実験化学講座続7", 丸善(1966) p. 224.

Fig. 9 Distribution diagrams of species of EDDA(OH)₂ as a function of pH

Negative logarithm of acid dissociation constant—
 $pK_1 = 4.91$, $pK_2 = 9.49$

Fig. 10 Equilibrium distribution curves of Cd(II)‐EDDA(OH)₂ complexes

Table 2 Stability constant and electrochemical rate constant of each Cd(II) complex with EDTA, HEDTA and EDDA(OH)₂

	Stability constant		Ref.
	CdL	CdHL	
EDTA	$10^{14.25}$	$10^{9.1}$	7)
HEDTA	$10^{13.6}$	$10^{6.41}$	20)
EDDA(OH) ₂	$10^{10.9}$ 18)	$10^{5.6}$	authors

	Electrochemical rate constant (cm/s)		Ref.
	CdL	CdHL	
EDTA	6.5×10^{-6}	5.5×10^{-5}	7)
HEDTA	3.1×10^{-4}	5.2×10^{-4}	20)
EDDA(OH) ₂	1.2×10^{-6}	6.9×10^{-6}	authors

cm/s となった。

すでに求められているカドミウム(II)と EDTA¹⁹⁾, HEDTA²⁰⁾の錯体の安定度定数, 反応速度定数および今回求めた EDDA・(OH)₂の各定数を表2に示す。安定度定数は CdL, CdHL とともに EDTA, HEDTA, EDDA(OH)₂ の順に小さくなり, アルコール性ヒドロキシル基の導入によるキレート効果の低下がみられる。また EDDA(OH)₂ の錯体の電極反応速度定数は CdL, CdHL とともに HEDTA の錯体の場合より小さくなっている。これは

EDDA(OH)₂ の方が HEDTA よりもアルコール性のヒドロキシル基の数が多く, カルボキシル基にくらべ錯形成能が弱いことや, EDDA(OH)₂ のヒドロキシル基に隣接しているメチレン基による立体障害などに起因すると考えられる。EDTA のプロトン付加錯体の k_j と EDDA(OH)₂ のプロトン付加錯体の k_j をくらべると前者の方が大きい。これはカルボン酸の影響が大きいことを示唆する。

(1980年10月, 第26回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会発表)

20) N. Oyama, H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, **78**, 89 (1977).

Polarographic Studies of Cadmium(II) Complexes with *N, N'*-Bis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine-*N, N'*-diacetic Acid

Tsutomu MATSUI*, Yoshitaka MASUDA** and Eiichi SEKIDO**

Kobe Technical College; Tarumi-ku, Kobe-shi 655 Japan

** *Department of Chemistry, Faculty of Science, Kobe University; Nada-ku, Kobe-shi 657 Japan*

The polarographic behaviour of Cd(II) ion in EDDA(OH)₂ (*N, N'*-bis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine-*N, N'*-diacetic acid) solutions with metal ligand ratios of 0.5 : 1, 1 : 1, and 1 : 5 in the pH range from 3.12 to 8.77 was investigated. Those polarograms gave one or two well-defined waves by the experimental conditions employed. The first wave (−0.596 V vs. SCE, pH=4.05, the reciprocal slope of log-plot : 30.3 mV) was due to the reversible reduction of free Cd(II) ion. It was shown that the second wave (−0.958 V) for the reduction of the complex species, CdL or CdHL⁺ is irreversible and the limiting current is diffusion-controlled (the reciprocal slope : 55.9 mV, $i_l \propto h_{\text{corr}}^{1/2}$). Formation of the complex species (ML) with a ratio of 1 : 1 was confirmed from the data of the amperometric titrations. The dependence on pH for the half-wave potential of the second wave, showed that the complex species participating in the electrode reaction was changed from CdHL⁺ to CdL near pH=4.4.

The electrode reaction mechanisms of the second wave are as follows ;

where k_{ji} denotes the reaction rate constants. The stability constant, K_{CdHL} was calculated to be $10^{5.6}$ by using an equation proposed by Vlček. The values of K_{ji} for mechanisms (I) and (II) were also determined to be $k_{j1} = 6.9 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$ and $k_{j2} = 1.2 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$, respectively. The frequency dependence of the "cut-in" height in the oscillopolarogram was increased in the order of the complexes : CdL < CdHL⁺. This was in the reverse order of the stability constant.