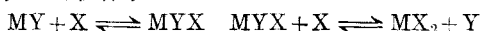


# 汞(II)-甲基百里酚蓝-X( $\text{SCN}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ ) 三元混合配位化合物稳定常数的测定

邹时复\* 姜庆利

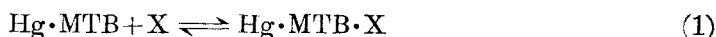
(山东大学化学系, 济南)

由下述反应形成三元配合物体系

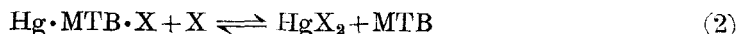


其配合物稳定常数的测定比较困难, 这是因为形成反应与分解反应紧密相连, 有时甚至重叠. 本文以汞(II)-甲基百里酚蓝-X( $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ )为例, 探讨了两个方法: 其一为改变实验设计, 然后用经典的离解度法求得稳定常数, 方法简便, 适于分解反应较弱的情况; 其二为先求得分解反应的平衡常数, 而后计算前一式的稳定常数, 此法不论分解反应强或弱均可使用, 但推算较繁.

入谷信彦等<sup>[1]</sup>曾用甲基百里酚蓝(MTB)与汞(II)形成 1:1 二元配合物以测定汞, 后来野村俊明<sup>[2]</sup>发现此二元配合物与硫氰酸根等阴离子反应, 可形成三元混合配合物



式中 X 代表  $\text{SCN}^-$  或  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ . 由于 X 与汞(II)的亲合力较强, 当 X 增加到一定量时可进一步取代 MTB 而引起三元配合物的分解



他<sup>[3]</sup>在摩尔比曲线的交点(等当点)处用离解度法求算了  $\text{Hg} \cdot \text{MTB} \cdot \text{SCN}$ ,  $\text{Hg} \cdot \text{MTB} \cdot \text{Br}$  及  $\text{Hg} \cdot \text{MTB} \cdot \text{Cl}$  的稳定常数, 但未能解决  $\text{Hg} \cdot \text{MTB} \cdot \text{I}$  的稳定常数. 由于这类配合物在等当点处同时涉及到(1)、(2)两式, 因此计算任一反应式的离解度时, 必须同时解决另一反应式的离解度. 计算比较复杂, 且不易获得准确的结果. 野村俊明也认为只获得了“大概的数值”.

考虑到上述体系的反应模式在三元配合物中有一定的代表性<sup>[4~8]</sup>, 而野村俊明的推算又不够严密, 因此我们进一步探讨了测定这类配合物稳定常数的方法: 其一是改变实验设计, 使获得的摩尔比曲线便于按经典离解度法处理; 其二是改进数学推理, 较严密地解决了这类配合物稳定常数的计算方法, 结果比较满意.

## 实 验

### 仪器及试剂

72 型分光光度计, 比色皿厚度 5 mm; pH S-2 型酸度计; 231 型玻璃电极与饱和甘汞

1982 年 1 月 5 日收到.

\* 通讯联系人.

电极。

$5 \times 10^{-4} M$  的 MTB 溶液: MTB(上海试剂三厂)根据并参考 Yoshino 等<sup>[9,10]</sup> 及 Olson 等<sup>[11]</sup> 的方法经分配、离子交换色层分离提纯、干燥而得。以 0.1950 g 纯 MTB 配成 500 mL 水溶液。 $5 \times 10^{-4} M$  Hg(II) 标准溶液: 由  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (上海试剂厂, 分析纯)配成 0.01 M 水溶液, 用  $\text{AgNO}_3$  滴定法通过 KSCN 间接标定, 然后稀释 20 倍。KSCN, KBr, KI 标准溶液(均为  $1 \times 10^{-3} M$ ): 分别由优级纯试剂配成 0.1 M 水溶液, 用  $\text{AgNO}_3$  滴定法加以标定, 然后稀释 100 倍。缓冲溶液(pH 7.0 或 7.4): 由  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ (Williams, 分析纯)配成 0.46 M 水溶液, 与 0.26 M NaOH 水溶液以等体积混合后测 pH 值。必要时用稀 NaOH 或  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  溶液调节至所需的 pH 值。

### 实验步骤

在一系列 50 mL 容量瓶中分别加 10 mL 缓冲溶液、5 mL  $5 \times 10^{-4} M$   $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  溶液、10 mL  $5 \times 10^{-4} M$  MTB 溶液(对于碘的体系改为 5 mL), 然后依次分别加入不同量的  $1 \times 10^{-3} M$  KSCN(或 KBr 或 KI)溶液, 用水稀释至 50 mL, 摇匀。20 min 后在 615 nm 以水为参比, 先测定其吸光度, 再测定其 pH 值以进一步核实。溶液的离子强度( $\mu=0.10$ )由缓冲溶液控制。

## 结果与计算

### 一、Hg·MTB·SCN 与 Hg·MTB·Br 体系

此两体系的特点是  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Br}^-$  与汞的亲合力较弱。当  $\text{SCN}^-$  或  $\text{Br}^-$  过量时, 不易置换出三元配合物中的 MTB 而形成  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  或  $\text{HgBr}_2$ 。因此我们在原始溶液中增大 MTB 浓度( $[\text{Hg}^{2+}]:[\text{MTB}]=1:2$ ), 使在一定浓度范围内能抑制或延缓式(2)的进行。实验结果颇合我们的设想。图 1 曲线 2 系 MTB 不过量时所得的摩尔比曲线; 曲线 1 系 MTB 过量一倍时所得的摩尔比曲线。后者在等当点(Hg·MTB 对 X 而言)后出现一平台, 说明式(2)被基本抑制。这样用经典的离解度法就可计算出配合物的稳定常数, 大大简化了计算手续。

为了判明 MTB 过量时能否生成 1:2 的 Hg·MTB 配合物, 我们对 Hg·MTB 体系作了一组吸收光谱曲线, 如图 2 所示。从图 2 中曲线 1, 2 与 3, 4 的比较及图 1 中线段  $a_1$  与  $a_2$  平行来看, 没有生成 1:2 配合物的迹象。

图 1 中曲线 1 和 2 的直线部分外延, 分别交于一点, 其交点基本上位于同一垂线, 我们认为此点即等当点。由此点计算出配合物组成中 Hg·MTB 与  $\text{SCN}^-$  的比例, 曲线 1 为 1.1:1.0, 曲线 2 为 1.2:1.0。

由图 1 曲线 1 中  $E_{\max}$  与  $E_s$  的相应值, 算得反应式(1)的离解度为

$$\alpha = \frac{E_{\max} - E_s}{E_{\max} - E_r} = \frac{0.650 - 0.595}{0.650 - 0.344} = 0.180 \quad (\text{A})$$

式中  $E_r$  为无  $\text{SCN}^-$  时的纯  $[\text{Hg} \cdot \text{MTB} + \text{MTB}]$  的吸光度。

$$K_a = (1 - \alpha) / C\alpha^2 \quad (\text{B})$$

将式(A)的结果代入式(B)(C 为取等当点时的  $\text{SCN}^-$  浓度, 见图 1), 即得 Hg·MTB·SCN

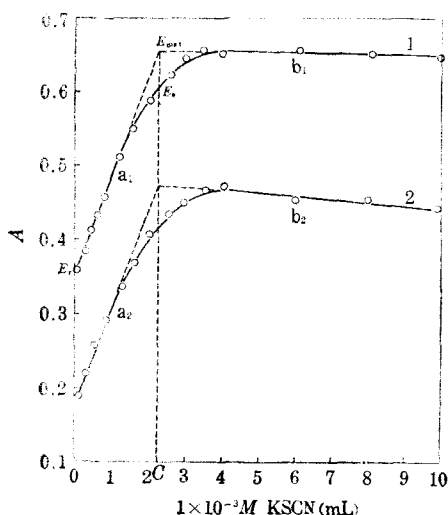


图1 Hg·MTB·SCN 体系的摩尔比曲线  
(The molar ratio curves of Hg·MTB·SCN system)  
pH=7.0;  $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]=5 \times 10^{-5} \text{ M}$   
1— $[\text{Hg}^{2+}]:[\text{MTB}]=1:2$ ;  
2— $[\text{Hg}^{2+}]:[\text{MTB}]=1:1$

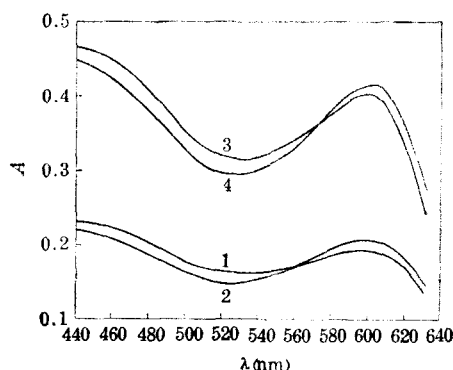


图2 Hg·MTB 二元体系的吸收光谱  
(The absorption spectra of Hg·MTB)  
pH=7.0, 水为参比  
1, 3— $[\text{MTB}]$  分别为  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$  及  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ;  
2, 4— $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$  为  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{Hg}^{2+}]:[\text{MTB}]$   
分别为 1:1 和 1:2

三元配合物的稳定常数  $K_a=5.8 \times 10^5$  (文献值<sup>[3]</sup>  $4.6 \times 10^5$ )\*.

根据图 3, 同上处理, 可算得 Hg·MTB·Br 三元配合物的  $\alpha=0.240$ ,  $K_a=2.9 \times 10^5$  (文献值<sup>[3]</sup>  $7.0 \times 10^5$ ).

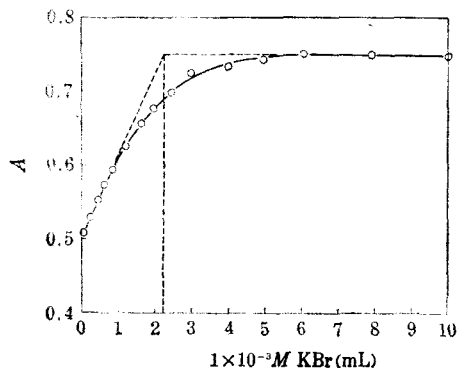


图3 Hg·MTB·Br 体系的摩尔比曲线 (pH=7.4)  
(The molar ratio curves of Hg·MTB·Br system)

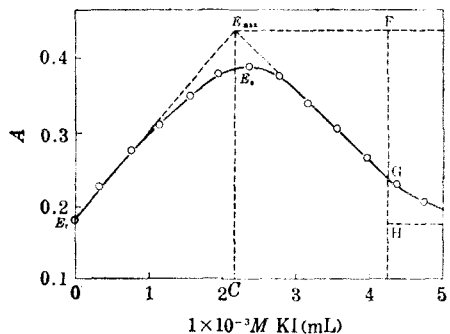


图4 Hg·MTB·I 体系的摩尔比曲线  
(The molar ratio curves of Hg·MTB·I system)  
pH=7.0,  $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$  和  $[\text{MTB}]$  均为  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$

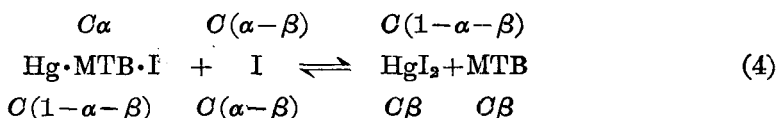
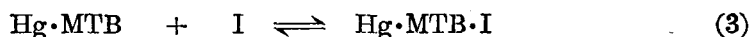
## 二、Hg·MTB·I 体系

此体系的特点是  $\text{I}^-$  与汞的亲合力较强, 因此  $\text{I}^-$  过量时, 较易从三元配合物中取代出 MTB 而生成  $\text{HgI}_2$ , 使三元配合物分解。即使增加 MTB 浓度, 亦不能有效地抑制分解反应。因此, 不能用前述办法获得它的稳定常数。

我们固定  $[\text{Hg}^{2+}]:[\text{MTB}]$  为 1:1, 当  $[\text{I}^-]$  逐渐增加时, 所得的摩尔比曲线如图 4 所示。

\* 由本文第二种方法求得的  $K_a=5.5 \times 10^5$ 。

设 Hg·MTB·I 三元配合物在第一等当点时同时存在如下两反应



设三元配合物按式(3)的离解占  $\alpha$ , 按式(4)的反应占  $\beta$ , 因此等当点时三元配合物的平衡浓度为  $C(1-\alpha-\beta)$ , 其它有关组分如分子式下的算式所示。[I]可由物料平衡关系求得

$$[\text{I}] = C - C(1-\alpha-\beta) - 2C\beta = C(\alpha-\beta)$$

设  $K_a$  为式(3)三元配合物的稳定常数,  $K_b$  为式(4)的平衡常数, 那么

$$K_a = (1-\alpha-\beta)/C\alpha(\alpha-\beta) \quad (C)$$

$$K_b = \beta^2/(1-\alpha-\beta)(\alpha-\beta) \quad (D)$$

图 4 的  $E_{\max}$  是三元配合物在理论上既不离解也不进一步分解, 即  $(\alpha+\beta)$  等于零时的吸光度, 其值可由对应的纵坐标求得。  $E_r$  为三元配合物按式(3)完全离解时的吸光度, 其值可通过实验测得, 亦可从图中读得。在等当点时, 我们已假设其离解占  $\alpha$ , 那么由于式(3)的离解使吸光度降低的数值为  $\alpha(E_{\max} - E_r)$ 。设  $E_H$  为三元配合物按式(4)完全分解时的吸光度, 则其值可通过实验求得,  $E_H = \epsilon^{\text{MTB}} \cdot C^{\text{MTB}}$ , 亦可从摩尔比曲线的右端水平部分延线与等当点垂线的交点读得。在等当点时, 已假设其分解占  $\beta$ , 那么由于按式(4)的分解使吸光度降低的数值为  $\beta(E_{\max} - E_H)$ 。在等当点时, 由于  $\alpha$  加  $\beta$  的作用使吸光度降低的数值为  $E_{\max} - E_s$ 。综合上述关系得

$$E_{\max} - E_s = \alpha(E_{\max} - E_r) + \beta(E_{\max} - E_H) \quad (E)$$

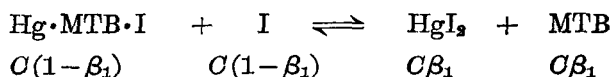
将图 4 的相应值或实测值代入上式并化简得:

$$0.98\alpha = 0.195 - \beta \quad (E_1)$$

该式仍含两个未知数, 为了求解, 必须另找一关系式。

根据图 4 可看出, H 点为式(4)定量完成的等当点(第二等当点)。在这里可以认为不存在按式(3)的离解。因此按吸光度  $H$  与  $G$  的关系, 用经典的离解度法可求得式(4)的平衡常数。

设这时三元配合物按式(4)分解的部分占  $\beta_1$ 。平衡后各物种的浓度如下



于是

$$K_b = \beta_1^2/(1-\beta_1)^2 \quad (D_1)$$

根据图 4 的有关值,  $\beta_1 = \overline{FG}/\overline{FH} = 0.200/0.254 = 0.787$ , 代入式  $(D_1)$ , 得  $K_b = 13.7^*$ 。同样可求得 Hg·MTB·SCN 的  $K_b = 1.2 \times 10^{-3}$ 。

第一等当点的  $\beta$  虽与第二等当点的  $\beta_1$  不同, 但  $K_b$  应相同(严格地说, 表观平衡常数也是有所不同的)。所以可将所求的  $K_b$  值代入式(D)而得

$$13.7 = \beta^2/(1-\alpha-\beta)(\alpha-\beta) \quad (F)$$

\* 由本文第二种方法求得。

如此, 将式(E<sub>1</sub>)与式(F)联立求解, 得  $\alpha=0.0980$ ,  $\beta=0.0971$ . 代入式(C)得  $K_a=2.1 \times 10^{8*}$ .

### 参 考 文 献

- [1] 入谷信彦, 宫原武恒, 分析化学(日) **12**, 1183 (1963).
- [2] 野村俊明, 日本化学杂志 **88**, 961 (1967).
- [3] 野村俊明, 分析化学(日) **18**, 123 (1969).
- [4] 小松寿美雄, 野村俊明, 日本化学杂志 **87**, 841 (1966).
- [5] 小松寿美雄, 野村俊明, 同上 **87**, 845 (1966).
- [6] 小松寿美雄, 野村俊明, 同上 **88**, 63 (1967).
- [7] 野村俊明, 同上 **88**, 199 (1967).
- [8] 野村俊明, 同上 **88**, 635 (1967).
- [9] T. Yoshino, H. Imada, T. Kuwano, K. Iwasa, *Talanta* **16**, 151 (1969).
- [10] M. Murakami, T. Yoshino, S. Harasawa, *ibid.* **14**, 1293 (1967).
- [11] D. C. Olson, D. W. Margerum, *Anal. Chem.* **34**, 1299 (1962).

---

\* 由本文第二种方法求得.

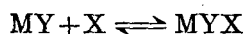
## THE DETERMINATION OF STABILITY CONSTANTS OF TERNARY MIXED LIGAND COMPLEXES OF MERCURY (II)-METHYL THYMOL BLUE-X (SCN, Br, I)

ZOU SHI-FU\* JIANG QING-LI

(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan)

### ABSTRACT

The process of forming ternary complexes and their decomposition may proceed according to the following pattern:



The determination of stability constants of complexes is comparatively difficult, due to the fact that the formation and decomposition reactions are closely connected. At times, they may even overlap. This renders the application of classical saturation method impossible. Among the recently reported methods of determination, it is still unable to solve this problem when the decomposition reaction is rather strong. Meanwhile, the evaluation procedure is also not strict enough.

With mercury (II)-methyl thymol blue-X (SCN, Br, I) as example, two methods are investigated in this paper. The first one bases on the variation experimental design, so that classical method of degree of dissociation can be used to calculate the stability constant from the molar ratio curve obtained. This method is simple, adaptable to cases where the decomposition is relatively weak. The second method requires the preliminary acquisition of the equilibrium constant of the decomposition reaction, with the calculation of the stability constant of the preceding formation reaction thereon. The evaluation procedure is more strict. This method is applicable whether the decomposition reaction is strong or weak. Thus, we obtain stability constants of ternary complexes with rather strong subsequent decomposition reaction, such as Hg·MTB·I. Results obtained are rather satisfactory.