

# 金屬絡合物的極譜研究IV.

## 亞鉈與硫氰酸根的絡合物\*

徐光憲 蔣洪圻

(北京大學化學系)

亞鉈離子與硫氰酸根通常認為是不起絡合作用<sup>[1]</sup>。1953年 Bell 和 George<sup>[2]</sup> 用溶解度法證明溶液中有 TISCN 分子，並測得其穩定常數  $K_1 = 6.25$ 。Sundaram 等<sup>[3]</sup> 用極譜法證明亞鉈和硫氰酸根並不絡合。Leonard 等<sup>[4]</sup> 也用極譜法，證明溶液中有 TISCN，並測得  $K_1 = 2.6$  ( $25^\circ$ ，用硝酸鈉維持  $\mu = 2$ )。

我們用報告 II<sup>[5]</sup> 中所述的方法，研究這一體系，得到與前人不相同的結果。

### 實 驗

**試劑：**高氯酸鈉，硫氰酸鈉和硝酸亞鉈係分析純試劑。硫氰酸鈉溶液是按計算重量配製，並用標準硝酸銀溶液校核。

**儀器：**用 K 式電位計(讀至 0.01mv)，光點式電流計( $0.658\mu\text{A}/\text{mm}$ )和改進的 H 電池裝置起來的人工操作式極譜儀。毛細管的  $m^{2/3} t^{1/6}$  在蒸餾水中和外加電勢等於零(對飽和甘汞電極，下同)時為 2.18 (毫克)<sup>2/3</sup> (秒)<sup>-1/6</sup>。

先使用 Lingane 和 Latinen 式的 H 電池，但隨後發現在這類電池中，有少量氯離子從參比電極中慢慢擴散到欲測溶液中。如果氯離子和研究中的金屬離子生成絡合物或沉澱，則將影響半波電勢的準確測定。因此我們改用一端有中孔熔結玻璃片的瓊脂鹽橋所組成的 H 電池，鹽橋管徑特別粗(內徑 1.7cm)，使電池內阻和一般 H 電池的內阻相仿。我們用 500 週的交流電橋測得內阻為 400 歐。此外，這一電池在洗淨、乾燥等操作方面較一般 H 電池為方便。

**實驗方法：**準確配製下列溶液：(1)溶液 A 含高氯酸鈉 3.01M，明膠 0.005%，(2)溶液 B 含硫氰酸鈉 3.00M，硝酸亞鉈  $5.00 \times 10^{-4}M$ ，明膠 0.005%。移置一定量的溶液 A 於極譜池中，通入氮氣半小時，在不同電勢下測定殘餘電流。加入硝酸亞鉈使濃度達到  $5 \times 10^{-4}M$ 。用報告 II 的方法測定半波電勢和擴散電流，然後依次加入不同量的溶液 B，同樣測定半波電勢和擴散電流。每次加入溶液後通氮氣數分鐘。

### 結 果 及 討 論

表中第一行  $T_L$  為絡合的與未絡合的硫氰酸根總濃度，第二行  $(L)_0$  表示在電極表面

\* 1958 年正月廿五日收到。

表 1 亞鉈的半波電勢和硫氰酸根濃度的關係( $\mu = 3, 25^\circ\text{C}$ )Tl<sup>+</sup> 的 ( $E_{1/2}$ )<sub>s</sub> = -0.4499V (對 SCE, 在 3M NaClO<sub>4</sub> 底液中),  $i_d = 1.47\mu\text{A}$ 

$T_L$	$(L)_0$	$i_d(\mu\text{A})$	$\Delta E_{1/2}(\text{mv})$	$y_0$	$y_1$	$y_2$	$y_3$	$y_4$	$y_5$	$y_6$	$y_0$ 計算
0.0565	0.0564	1.47	3.1 <sub>0</sub>	1.27	4.84						1.28
0.0929	0.0928	1.47	4.7 <sub>4</sub>	1.45	4.85						1.47
0.1371	0.1370	1.47	7.5 <sub>5</sub>	1.80	5.84	10.7					1.77
0.2618	0.2616	1.44	13.0 <sub>6</sub>	2.828	6.990	9.98	9.14				2.79
0.5448	0.5444	1.38	25.5 <sub>0</sub>	7.755	12.41	14.75	13.15				7.15
0.7200	0.7195	1.33	31.8 <sub>1</sub>	13.21	16.98	17.51	13.78				12.5
0.9600	0.9593	1.31	40.5 <sub>4</sub>	25.87	25.92	23.03	16.10	11.53			25.3
1.152	1.151	1.26	47.0 <sub>3</sub>	45.61	38.75	29.85	19.34	12.42	6.126		46.7
1.309	1.308	1.26	53.2 <sub>4</sub>	70.27	52.95	37.13	22.58	13.41	6.146		73.9
1.440	1.439	1.19	57.2 <sub>0</sub>	106.5	73.32	47.91	28.02	15.97	7.366	2.815	107
1.551	1.550	1.16	60.5 <sub>7</sub>	138.6	88.78	54.46	30.24	16.26	7.029	2.39	145
1.646	1.645	1.18	64.5 <sub>7</sub>	189.6	114.7	67.08	36.17	18.93	8.245	2.98	187
1.728	1.727	1.15	67.0 <sub>4</sub>	235.8	136.0	76.21	39.74	20.09	8.525	3.01	232
1.800	1.799	1.15	69.2 <sub>4</sub>	280.1	155.2	83.81	42.37	20.75	8.551	2.90	279
1.920	1.919	1.15	72.8 <sub>4</sub>	369.4	192.0	97.79	47.01	21.87	8.600	2.75	375
2.016	2.015	1.14	75.9 <sub>6</sub>	477.8	206.7	115.3	53.16	24.03	9.262	2.91	473

的未絡合的硫氰酸根的濃度。二者的關係為<sup>[6]</sup>

$$(L)_0 = T_L - \bar{n}(T_M)_0 \quad (1)$$

上式中  $(T_M)_0$  表示在電極表面的金屬離子的總濃度, 在半波電勢時  $(T_M)_0 = \frac{1}{2} T_M$ ,

所以

$$(L)_0 = T_L - \frac{\bar{n}}{2} T_M \quad (2)$$

通常因為  $T_M \ll T_L$ , 所以可先假定  $(L)_0 = T_L$ , 用報告 II 的方法求得一套常數  $K_1 K_2 \dots$  後, 即可求  $\bar{n}$ , 然後由 (2) 式求得  $(L)_0$ , 列在表 1 中第二行。一般  $T_L$  與  $(L)_0$  相差在千分之三左右。在報告 II 中我們用  $T_L$  代替  $(L)_0$ , 本文中則考慮這一改正。表中  $y_i$  的數值是按照  $(L)_0$  的數值計算得到的, 第一套按照  $T_L$  數值計算的  $y_i$  並未列入表內。

$\log y_i$  與  $(L)_0$  作圖(圖 1), 外推至  $(L)_0 = 0$ , 截矩即等於  $\log K_1$ , 餘類推。至  $\log y_6$  與  $(L)_0$  作圖得到平行於  $(L)_0$  軸的直線, 表明在此實驗中所採用的硫氰酸根濃度範圍內, 最大的配位數為 6。由圖中求得各級穩定常數如下:  $K_1 = 4.38$ ,  $K_2 = 7.59$ ,  $K_3 = 5.04$ ,  $K_4 = 5.37$ ,  $K_5 = 3.33$ ,  $K_6 = 2.88$ 。

誤差討論: 實驗測定  $\Delta E_{1/2}$  的誤差在  $\pm 0.2\text{mv}$  以內, 由此及圖解法所引起的穩定常數的誤差估計為: 由  $K_1$  至  $K_6$  分別為  $\pm 0.04$ ,  $\pm 0.18$ ,  $\pm 0.19$ ,  $\pm 0.42$ ,  $\pm 0.52$ ,  $\pm 0.93$ 。表 1 中最後一行列出由下式計算出來的  $y_0$  值, 可與第五行  $y_0$  的實驗值相比較。

$$y_0(\text{計算}) = 1 + 4.38(L)_0 + 7.59(L)_0^2 + 5.04(L)_0^3 + 5.37(L)_0^4 + 3.33(L)_0^5 + 2.88(L)_0^6 \quad (3)$$

圖 2 繪出在配位體的不同濃度時溶液的組成及按下式算得的平均絡合數  $\bar{n}$ :

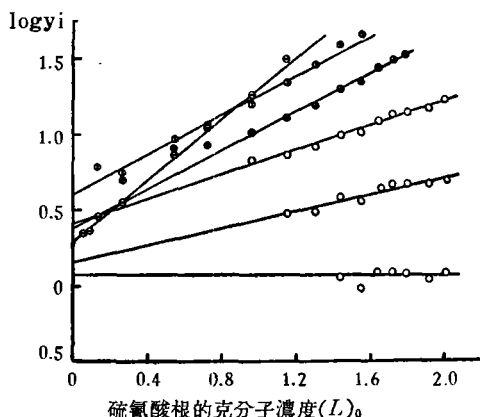
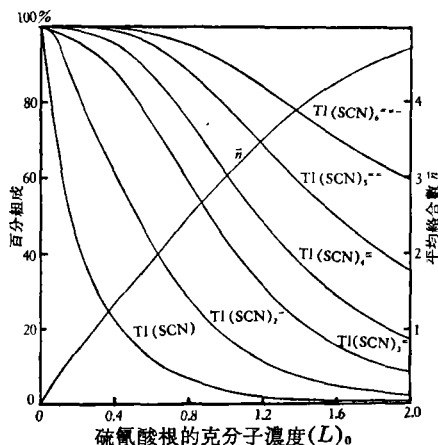
圖 1 硫氰酸亞鉍水溶液的  $\log y_i \sim (L)_0$  圖

圖 2 硫氰酸亞鉍水溶液的組成

$$\bar{n} = \frac{4.38(L)_0 + 2 \times 7.59(L)_0^2 + 3 \times 5.04(L)_0^3 + 4 \times 5.37(L)_0^4 + 5 \times 3.33(L)_0^5 + 6 \times 2.88(L)_0^6}{1 + 4.38(L)_0 + 7.59(L)_0^2 + 5.04(L)_0^3 + 5.37(L)_0^4 + 3.33(L)_0^5 + 2.88(L)_0^6} \quad (4)$$

結果討論：我們的實驗結果得到配位數自 1 到 6 共六種絡合物。但 Bell 等<sup>[2]</sup>用溶解度法只得到 TISCN 一種絡合物，這是因為他們採用的硫氰酸根的濃度很低（最大到 0.057M），由圖 2 可以看出在這樣低濃度的溶液中基本上只有  $Ti^{+}$  和  $Ti(SCN)$ 。在 Sundaram 等<sup>[3]</sup>的極譜法實驗中，測定半波電勢的誤差太大（ $\pm 5\text{mv}$ ），而硫氰酸根濃度的變化範圍又太小（0.1M 至 0.5M），從表 1 中可以看出在此濃度變化範圍內，半波電勢的改變不大於 20mv，所以就得到亞鉍離子與硫氰酸根並不絡合的結論。在 Leonard 等<sup>[4]</sup>的極譜實驗中，測定半波電勢是比較精密的（誤差為  $\pm 1\text{mv}$ ），濃度變化範圍也比較大（ $< 2M$ ），但是採用硝酸鈉來維持離子強度，忽略了硝酸根與亞鉍離子也有絡合作用。Davis<sup>[7]</sup> 和 Nair<sup>[8]</sup>等分別用電導法和溶解度法證明硝酸亞鉍在水溶液中的離解並不完全，其穩定常數與硫氰酸亞鉍的穩定常數同一數量級，因此用硝酸鈉維持離子強度是不恰當的。

## 摘 要

本文用極譜法證明亞鉍離子與硫氰酸根在水溶液中生成配位數自 1 至 6 的六種絡合物，它們的穩定常數依次為  $K_1 = 4.38 \pm 0.04$ ,  $K_2 = 7.59 \pm 0.18$ ,  $K_3 = 5.04 \pm 0.19$ ,  $K_4 = 5.37 \pm 0.42$ ,  $K_5 = 3.33 \pm 0.52$ ,  $K_6 = 2.88 \pm 0.93$ ,

## 參 考 文 獻

- [1] I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, "Polarography", 2nd. ed. Vol. 2, p. 520, Interscience, New York, 1952.
- [2] R. P. Bell and J. H. B. George, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 619 (1953).
- [3] A. K. Sundaram, M. Sundaresan and D. G. Vartak, *Proceedings Indian Academy of Sci.* **44**, 139 (1956).
- [4] G. W. Leonard, M. E. Smith and D. N. Hume, *J. Phys. Chem.* **60**, 1493 (1956).
- [5] 蔣洪圻和徐光憲, 化學學報 **23**, 196 (1957).
- [6] 徐光憲, 任覺和嚴荷梓, 同上 **22**, 447 (1956).
- [7] C. W. Davis, *Trans. Faraday Soc.* **23**, 351 (1927).
- [8] V. S. K. Nair and G. H. Nancollas, *J. Chem. Soc.* 318 (1957).

## POLAROGRAPHIC STUDY OF METAL COMPLEXES IV.

## THE THALLOUS-THIOCYANATE SYSTEM

HSU KWANG-HSIEN and TSIANG HON-GEH

*(Department of Chemistry, Peking University)*

## ABSTRACT

The half wave potential of the thalious ion was determined at 25° in sodium perchlorate-sodium thiocyanate mixtures over the range of 0.05—2.0 *M* thiocyanate concentration at an ionic strength of 3.00. A modified type of *H*-cell was proposed in order to prevent the diffusion of chloride ions from the calomel electrode to the solution being investigated. The errors in the difference between the half wave potentials of the simple and the complex ions were estimated to be less than  $\pm 0.2$  mv. The treatment of the data revealed the existence of  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{TlSCN}$ ,  $\text{Tl}(\text{SCN})_2^-$ ,  $\text{Tl}(\text{SCN})_3^-$ ,  $\text{Tl}(\text{SCN})_4^{2-}$ ,  $\text{Tl}(\text{SCN})_5^{3-}$  and  $\text{Tl}(\text{SCN})_6^{4-}$  in contrast to the results obtained by the previous investigators<sup>11-41</sup>. The successive stability constants were found to be:  $K_1=4.38 \pm 0.04$ ,  $K_2=7.59 \pm 0.18$ ,  $K_3=5.04 \pm 0.19$ ,  $K_4=5.37 \pm 0.42$ ,  $L_5=3.33 \pm 0.52$ , and  $K_6=2.88 \pm 0.93$ .

## 化學學報 第二十一卷 第二期 更正

111 頁 徐光憲等, “氫分子的自洽勢場多中心分子軌道處理法”中表 3 第四欄最後三數字

誤 0.333352; -1.133403; 3.629

正 0.338911; -1.13149; 3.577

112 頁 摘要 (3)

誤 3.630 eV 正 3.577 eV

“比上述結果爲好”應刪去。

以上係根據原作者來函更正。