

金屬絡合物的極譜研究*

II. 硫氰酸根和鎘的絡合物

蔣洪圻 徐光憲

(北京大學化學系)

在前一篇^[1]中討論了用極譜法求絡合物的逐級穩定常數的一般理論。本文報告關於硫氰酸鎘體系的研究結果。Leden^[2]曾用電勢法研究了這一體系,認為在水溶液中有 Cd^{++} , $\text{Cd}(\text{SCN})^+$, $\text{Cd}(\text{SCN})_2$ 和 $\text{Cd}(\text{SCN})_3^-$, 穩定常數依次為: $K_1=24.5$, $K_2=96$, $K_3=380$ (25°)。離子強度等於 3, 用來維持離子強度的惰性電解質是高氯酸鈉。

後來 Hume, DeFord 和 Cave^[3]用極譜法研究同一體系,認為在水溶液中除上述外,尚有 $\text{Cd}(\text{SCN})_4^-$, 穩定常數依次為: $K_1=11$, $K_2=56$, $K_3=6$ 和 $K_4=60$ (30°), 離子強度等於 2, 用硝酸鉀來維持離子強度。

以上二套數據雖然測定方法、溫度和離子強度不同,但不應該相差如此大。Young 等^[4]認為上述數據不一致的原因之一,是當離子強度很大時,雖然它的數值維持一定,但活度係數可以不同,其變化程度可使計算所得的穩定常數相差達幾個數量級。

我們不完全同意 Young 等的意見,認為 Leden 並未覺察 $\text{Cd}(\text{SCN})_4^-$ 的存在,是由於他在實驗中所用的硫氰酸根的濃度不够大(最大 0.6 M),處理數據的方法亦不够精確。關於這一點 Hume 等也已指出。但 Hume 等所得的結果也有問題,因為他們提出的在 0—2 M 的濃度範圍內 Cd^{++} 與 NO_3^- 的絡合作用可以忽略不計的實驗根據是不充分的。Righellato 等^[5]在 1930 年就曾用电導法證明 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 在水溶液中的離解是不完全的。我們用極譜法證明在上述濃度的範圍內不但有 $\text{Cd}(\text{NO}_3)^+$ 離子,而且還有 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 分子^[6]。所以在研究鎘與硫氰酸根的絡合反應時,不能用硝酸鹽作為維持離子強度的惰性電解質。

鑒於以上情況,我們用極譜法重新研究了這一體系,以高氯酸鈉為惰性電解質,改進了測定極譜半波電勢的方法,使 $\Delta E_{1/2}$ 的誤差小於 ± 0.2 毫伏。(Hume 等測定半波電勢的誤差是 ± 1 毫伏),並使硫氰酸根的濃度變化範圍較大,實驗條件如溫度與離子強度等與 Leden 所採用的一致,以便比較。測定結果證明溶液中不但含有 Cd^{++} ,

* 1956 年十二月十五日收到。

$\text{Cd}(\text{SCN})^+$, $\text{Cd}(\text{SCN})_2$, $\text{Cd}(\text{SCN})_3^-$ 和 $\text{Cd}(\text{SCN})_4^{2-}$ 而且還有 $\text{Cd}(\text{SCN})_5^{3-}$ 和 $\text{Cd}(\text{SCN})_6^{4-}$, 穩定常數依次為: $K_1 = 23.0$, $K_2 = 123$, $K_3 = 242$, $K_4 = 302$, $K_5 = 166$, $K_6 = 53$ 。

實 驗

試劑: 高氯酸鈉, 硫氰酸銨和硝酸鎘均係分析純試劑, 不再提純就直接使用。硫氰酸銨溶液是按計算重量配製, 並以標準硝酸銀溶液來校對。

儀器: 用 K 式電位計 (讀至 0.01mv), 靈敏電流計 ($0.658 \mu\text{A}/\text{mm}$) 和 H 電池裝置起來的人工操作式極譜儀。在外加電勢等於 -1.0 伏 (對飽和甘汞電池, 下同) 時毛細管的 $m^{1/3} t^{1/6} = 2.20$ 。H 電池的內阻用週率為 500 的交流電橋測得為 400 歐。H 電池的一支用自製的飽和甘汞電極, 當放置十日達到穩定值後, 其電勢與另外二個自製的同樣電極相比較, 差值小於 0.05mv。

實驗方法: 準確配製 3.01M 高氯酸鈉及含有 $5 \times 10^{-4}\text{M}$ 硝酸鎘的硫氰酸銨溶液。移置定量的高氯酸鈉溶液於 H 電池中, 通入氮氣半小時以去氧, 加入 0.01% 明膠, 測定在不同電勢下的殘餘電流。加硝酸鎘溶液於 H 電池中使鎘離子的濃度達 $5 \times 10^{-4}\text{M}$ 。調節電勢至 -1.0 伏, 測定鎘離子的還原波的極限電流 i_l , 將此電流減去高氯酸鈉底液在 -1.0 伏時的殘餘電流 i_r , 即為鎘離子的擴散電流 i_d 。當電流 (殘餘電流不計) 為 $\frac{1}{2} i_d$ 時的電勢即為半波電勢 $E_{\frac{1}{2}}$, 調節電位計, 使電流為 $\frac{1}{2} i_d$, 此時的電勢為近似的半波電勢 $E_{\frac{1}{2}}'$ 。從底液的殘餘電流圖求得 $E_{\frac{1}{2}}'$ 時的殘餘電流 i_r' 。重新調整電位計, 使電流計的讀數為 $\frac{1}{2} i_d + i_r'$, 重複以上步驟兩次, 可以得到準確的半波電勢。

然後加入不同量的硫氰酸銨溶液, (內含 $5 \times 10^{-4}\text{M}$ Cd^{++} , 使 Cd^{++} 濃度保持不變), 按上法測定半波電勢。每次加入溶液後通氮氣十分鐘, 以除去氧氣, 並作為攪拌之用。所有測定均在 $25 \pm 0.05^\circ$ 的恆溫槽內進行。

結 果 與 討 論

表 1 列出在不同的硫氰酸根濃度下鎘的半波電勢和擴散電流, 表中 (L) 表示硫氰酸根的克分子濃度, y_0 由下式計算而得:

$$\log y_0 = \frac{2}{0.05915} (\Delta E_{\frac{1}{2}}) + \log \frac{2.10}{i_d}$$

上式即前篇^[1]中的 22 式, 其中 $\Delta E_{\frac{1}{2}}$ 是沒有配位體時的半波電勢 ($E_{\frac{1}{2}}$), 和有配位體時的半波電勢 ($E_{\frac{1}{2}}'$) 之差, i_d 是有配位體時的擴散電流, y_0 等為前篇中的 36 式, 即

表 1

(L) 克分子/ 升	$i_d(\mu A)$	$-E_1$ (mv)	ΔE_1 (mv)	y_0	y_1	y_2	y_3	y_4	y_5	y_6	y_0 計算
0	2.10	540.9 ₆	0.00								
0.01975	2.05	545.8 ₈	4.9 ₈	1.506	25.61						1.50
0.03924	2.09	550.2 ₂	9.2 ₇	2.065	27.15						2.11
0.07746	2.06	557.2 ₄	16.2 ₉	3.625	33.88	140.5					3.64
0.1470	2.10	566.8 ₆	25.9 ₀	7.516	44.33	145.1					7.96
0.1864	2.11	572.2 ₈	31.3 ₃	11.43	55.96	176.8					11.5
0.2711	2.12	581.2 ₄	40.2 ₉	22.84	80.57	212.3	329.5				23.0
0.3508	2.08	588.2 ₀	47.2 ₆	39.90	110.8	250.4	363.3	345.7			41.1
0.5243	2.19	601.5 ₁	60.5 ₆	107.2	202.5	342.3	418.2	336.0			112
0.6882	2.24	612.9 ₀	72.0 ₄	237.6	343.8	466.2	498.7	372.9			254
0.8520	2.22	621.3 ₇	80.4 ₂	495.5	580.3	654.1	623.3	447.5			513
1.037	2.25	631.2 ₇	90.3 ₂	1037	999.2	941.1	788.7	527.1	217.0		1.04×10^3
1.193	2.37	638.4 ₀	97.5 ₄	1760	1475	1217	917.1	565.9	221.3		1.78×10^3
1.491	2.42	649.8 ₆	108.9 ₁	4184	2807	1867	1169	622.1	214.7		4.40×10^3
1.704	2.50	658.2 ₈	117.3 ₃	7816	4586	2677	1499	737.7	255.7	52.6	7.81×10^3
1.864	2.50	663.4 ₈	122.5 ₃	1.171×10^4	6282	3358	1736	801.4	267.9	54.7	1.16×10^4
1.988	2.52	667.5 ₆	126.6 ₁	1.592×10^4	8008	4016	1958	863.3	282.3	58.2	1.55×10^4
2.088	2.59	670.3 ₂	129.3 ₇	1.924×10^4	9217	4404	2051	866.5	270.4	50.0	1.94×10^4
2.169	2.64	673.5 ₈	132.6 ₃	2.438×10^4	1.125×10^4	5171	2328	961.7	304.2	63.7	2.32×10^4

$$y_0 = \sum_{p=0}^P K_p(L)^p = 1 + K_1(L) + K_2(L)^2 + \cdots + K_P(L)^P$$

其中 K_p 即第 p 級絡離子 $\text{Cd}(\text{SCN})_p^{2-p}$ 的穩定常數。 y_1 和 y_2 等依次等於：

$$y_1 = \frac{y_0^{-K_1}}{(L)} = K_1 + K_2(L) + \cdots + K_P(L)^{P-1},$$

$$y_2 = \frac{y_1^{-K_1}}{(L)} = K_2 + K_3(L) + \cdots + K_P(L)^{P-2}.$$

按照 Leden^[2] 和 Fronaeus^[7] 的方法，建議以 y_1 和 (L) 作圖，外推至 (L) 等於零，則截距等於 K_1 ；以 y_2 和 (L) 作圖，用同法得 K_2 ；餘類推。但由於 y 對 (L) 曲線接近於指數型*，外推不易得到準確結果，我們嘗試以 $\log y$ 與 (L) 對畫，在合適的濃度範圍內，可得直線，使外推結果比較準確。從圖 1 中得到六個截距的數值如下：

* $y = b e^{a(L)} = b \left\{ 1 + a(L) + \frac{(a)^2}{2!}(L)^2 + \frac{(a)^3}{3!}(L)^3 + \cdots \right\}$ 這一式子和 y_0, y_1, \cdots 等式子有類似的地方。

$$\log K_1 = 1.362 \quad K_1 = 23.0;$$

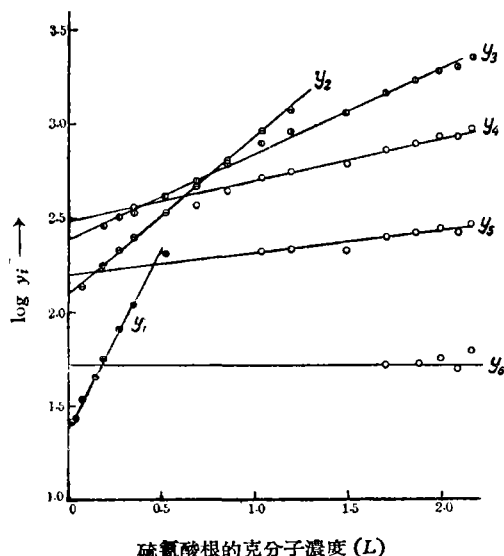
$$\log K_2 = 2.09 \quad K_2 = 123;$$

$$\log K_3 = 2.39 \quad K_3 = 242;$$

$$\log K_4 = 2.48 \quad K_4 = 302;$$

$$\log K_5 = 2.21 \quad K_5 = 166;$$

$$\log K_6 = 1.72 \quad K_6 = 53.$$


 圖 1. 硫氰酸鎘水溶液的 $\log y_i \sim (L)$ 圖

從圖 1 中可以看出 $\log y_6$ 與 (L) 對畫的直線是水平的, 所以配位體的最大數目等於 6。

誤差討論: 誤差的主要來源在半波電勢測定。用上法測定半波電勢的差值 $\Delta E_{\frac{1}{2}}$ 的重現性可在 ± 0.1 毫伏以內。當溶液的組成改變 (但離子強度不變) 時, H 電池的內阻的變化不大, 又在半波電勢時的電流值的改變也不大, 所以在計算 $\Delta E_{\frac{1}{2}}$ 時並不考慮 iR 降落的改正, 估計由此產生的半波電勢的差值的誤差不大於 ± 0.1 毫伏。在需要 $E_{\frac{1}{2}}$ 而不是 $\Delta E_{\frac{1}{2}}$ 的情況

下必須考慮 iR 降落和液體接界電勢等因素。總的說來, $\Delta E_{\frac{1}{2}}$ 的誤差在 ± 0.2 毫伏以內。由此及圖解法所引起的穩定常數的誤差估計為 $K_1 = 23.0 \pm 0.2$, $K_2 = 123 \pm 3$, $K_3 = 242 \pm 9$, $K_4 = 302 \pm 24$, $K_5 = 166 \pm 26$, $K_6 = 53 \pm 17$ 。表 1 中最後一行列出由下式計算出來的 y_0 值, 可與實驗的 y_0 相比較:

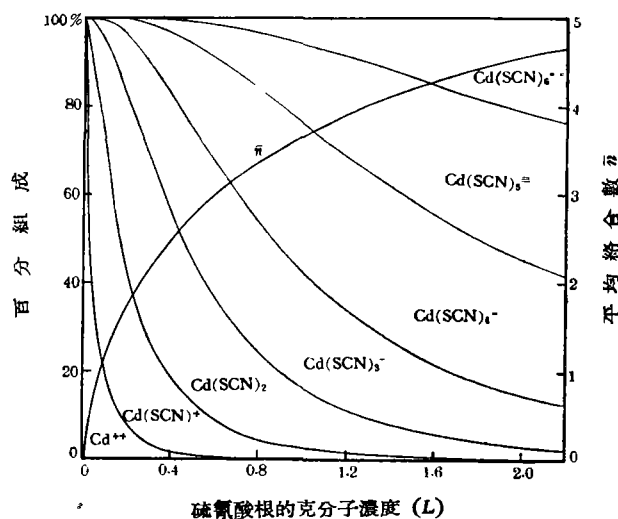


圖 2. 硫氰酸鎘水溶液的組成

$$y_0 = 1 + 23.0(L) + 123(L)^2 + 242(L)^3 + 302(L)^4 + 166(L)^5 + 53(L)^6$$

圖 2 繪出在配位體的不同濃度時溶液的組成及按下式計算而得的平均絡合數

$$\bar{n} = \frac{23.0(L) + 2 \times 123(L)^2 + 3 \times 242(L)^3 + 4 \times 302(L)^4 + 5 \times 166(L)^5 + 6 \times 53(L)^6}{1 + 23.0(L) + 123(L)^2 + 242(L)^3 + 302(L)^4 + 166(L)^5 + 53(L)^6}$$

從圖中可以看出在 (L) 等於 0.6 M 時, 已經有約 23% 的 $\text{Cd}(\text{SCN})_4^{2-}$, 8.5% 的 $\text{Cd}(\text{SCN})_5^{3-}$ 和 1.5% 的 $\text{Cd}(\text{SCN})_6^{4-}$, Leden 把它們都作為 $\text{Cd}(\text{SCN})_5^{3-}$, 因此他求得的 $K_3=380$, 要比本文求得的 $K_3=242$ 大許多 (K_1 和 K_2 比較接近)。又本文求得的常數與 Hume 等求得者相差甚為懸殊, 這是因為: Hume 等沒有考慮硝酸根與鎘離子的絡合作用的緣故。

摘 要

茲測得鎘與硫氰酸根絡合物的逐級穩定常數為 $K_1=23.0$, $K_2=123$, $K_3=242$, $K_4=302$, $K_5=166$ 和 $K_6=53$ (25°), 離子強度等於 3 , 用來維持離子強度的惰性電解質是高氯酸鈉。改進了測定半波電勢的方法使 $\Delta E_{1/2}$ 的誤差小於 $\pm 0.2\text{ mv}$ 。在處理數據時以 $\log \gamma$ 和 (L) 對畫來代替 Leden 和 Fronaeus 法的 γ 和 (L) 對畫, 所得結果較為準確。

參 考 文 獻

- [1] 徐光憲, 任覺, 嚴嵩粹, 化學學報, **22**, 448, (1956).
- [2] I. Leden, *Z. phys. Chem.*, **188A**, 160 (1941).
- [3] D. N. Hume, D. D. DeFord and G. C. B. Cave, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5323 (1951).
- [4] T. F. Young and A. C. Jones, "Annual Review of Physical Chemistry", **3**, p. 287 1952.
- [5] E. C. Righellato and C. W. Davies, *Trans. Faraday Soc.*, **26**, 502 (1930).
- [6] 蔣洪圻, 徐光憲, 未發表。
- [7] S. Fronaeus, *Acta Chim. Scand.*, **4**, 72 (1950).

POLAROGRAPHIC STUDIES OF METAL COMPLEXES

II. THE CADMIUM-THIOCYANATE SYSTEM

TSIANG HON-GEE and HSU KWANG-HSIEN

(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

The half wave potential of the cadmium ion was determined at 25°C in sodium perchlorate-sodium thiocyanate mixtures over the range of $0.02\text{--}2.2\text{ M}$ thiocyanate at an ionic strength of 3.00 . The errors in the difference between the half wave potentials of the simple and complex ions were estimated to be less than $\pm 0.2\text{ mv}$. The treatment of the data revealed the existence of $\text{Cd}(\text{SCN})_5^{3-}$ and $\text{Cd}(\text{SCN})_6^{4-}$, in addition to the species $\text{Cd}(\text{SCN})_4^{2-}$, $\text{Cd}(\text{SCN})_3^{-}$, $\text{Cd}(\text{SCN})_2$, $\text{Cd}(\text{SCN})^+$ and Cd^{++} found by the previous investigators (Leden, 1941; Hume *et al.*, 1951). The successive stability constants were found to be: $K_1=23.0\pm 0.2$, $K_2=123\pm 3$, $K_3=242\pm 9$, $K_4=302\pm 24$, $K_5=166\pm 26$ and $K_6=53\pm 17$. Leden's method (1941) for the graphic evaluation of stability constants was modified so as to give better results.