

研究报告

pH 电位法研究 Hg(II) 离子的水解

彭 安 许 坤 王子健

(中国科学院环境化学研究所)

为了探索汞在河水中存在的形态及其对迁移转化的影响,我们用 pH 电位法研究了 Hg(II) 的水解。

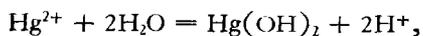
关于 Hg(II) 的水解,前人虽已做了研究^[1-3,9],但所得的数据相差较大,而且一般在离子强度较高的条件下进行测试。在低离子强度下的水解未得到准确的数据,这些数据在研究汞在水体的络合平衡、计算 Hg(II) 的存在形态将是必要的。为此,我们研究了不同离子强度下汞的水解,得出水解常数和离子强度的关系曲线。这样,我们就为不同离子强度的水系提供了计算用的数据。另外还作出汞水解产物在不同 pH 时的分布图。在做示例计算时,我们考虑了含盐较高的河水,计算了汞在有氯离子存在下络合水解的优势图。

一、原 理

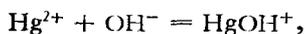
在 $[\text{Hg}^{2+}] \leq 10\text{mM}$ 条件下, Hg^{2+} 仅生成单核水解产物 HgOH^+ 、 $\text{Hg}(\text{OH})_2$, 已有工作确定^[1,2], 我们不再验证, 只测定水解常数。 Hg^{2+} 的水解反应及其常数 K 如下式。



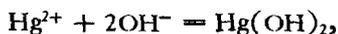
$$K_{a1} = [\text{HgOH}^+][\text{H}^+]/[\text{Hg}^{2+}]$$



$$K_{a2} = [\text{Hg}(\text{OH})_2][\text{H}^+]^2/[\text{Hg}^{2+}]$$



$$\beta_1 = [\text{HgOH}^+]/[\text{Hg}^{2+}][\text{OH}^-]$$



$$\beta_2 = [\text{Hg}(\text{OH})_2]/[\text{Hg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

$$K_{a1} = \beta_1 \cdot K_w, K_{a2} = \beta_2 \cdot K_w^2$$

Hg^{2+} 水解时,每结合一个 OH^- 基,将释放出一个 H^+ , 因此形成函数 \bar{n} 是每个 Hg^{2+} 水解平均放出 H^+ 的数目。

$$\text{即 } \bar{n} = \frac{h - H}{C_{\text{Hg}^{2+}}}$$

式中, h ——体系实测的 H^+ 浓度;

H ——体系固有的 H^+ 浓度;

$C_{\text{Hg}^{2+}}$ —— Hg^{2+} 的总浓度。

h 、 H 均可从实验求得, 从而可知 \bar{n} 和 pOH , 作出 \bar{n} - pOH 图。又因

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[\text{OH}^-] + 2\beta_2[\text{OH}^-]^2}{1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2}$$

$$\beta_1 = \frac{(2 - \bar{n})[\text{OH}^-]}{\bar{n} - 1} \cdot \beta_2$$

$$= \frac{\bar{n}}{(\bar{n} - 1)[\text{OH}^-]},$$

$$\text{令 } y = \frac{(2 - \bar{n})[\text{OH}^-]}{\bar{n} - 1},$$

$$x = \frac{\bar{n}}{(\bar{n} - 1)[\text{OH}^-]}$$

则 $\beta_1 = y\beta_2 - x$

由形成曲线 \bar{n} - pOH 的有效部分,取对应的 \bar{n} 、 pOH 值代入 x 、 y 用最小二乘法求出 β_1 、 β_2 , 然后计算得水解常数 K_{a1} 、 K_{a2} 。

二、实 验 部 分

1. 仪器、装置、试剂、操作溶液

仪器 PXJ-2 离子活度计 ($\pm 2\text{mV}$);

231 型玻璃电极, Ag/AgCl 电极(自制).

装置 参考文献[10].

试剂 红色 HgO, AR(99.9%); HClO₄, AR; NaOH, AR.; NaCl, CP.; NaClO₄, 自制并重结晶.

操作溶液 列于下表:

| 离子强度 | 1.00 | 0.50 | 0.30 | 0.10 | 0.05 |
|---------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 溶液 | S ₁₁ | S ₁₂ | S ₁₃ | S ₁₄ | S ₁₅ |
| HClO ₄ mM | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| NaClO ₄ M | 0.98 | 0.48 | 0.28 | 0.08 | 0.03 |
| 溶液 | T ₁ | T ₂ | T ₃ | T ₄ | T ₅ |
| NaOH mM | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| NaClO ₄ M | 1.00 | 0.50 | 0.30 | 0.10 | 0.05 |
| 溶液 | S ₂₁ | S ₂₂ | S ₂₃ | S ₂₄ | S ₂₅ |
| HClO ₄ mM | 33.5 | 33.5 | 33.5 | 33.5 | 33.5 |
| Hg(ClO ₄) ₂ mM | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| NaClO ₄ M | 0.9605 | 0.4605 | 0.2605 | 0.0605 | 0.0105 |
| 溶液 | B ₁₁ | B ₁₂ | B ₁₃ | B ₁₄ | B ₁₅ |
| NaCl M | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| NaClO ₄ M | 0.99 | 0.49 | 0.29 | 0.09 | 0.04 |
| 溶液 | B ₂₁ | B ₂₂ | B ₂₃ | B ₂₄ | B ₂₅ |
| NaClO ₄ M | 1.00 | 0.50 | 0.30 | 0.10 | 0.05 |

2. 实验及数据处理

体系[H⁺]用下列电池测量(25±0.1℃),

Ag/AgCl, NaCl/NaClO₄| 试验溶液|玻
(B_{1i} 溶液) (B_{2i} 溶液)

璃电极,并按下式计算,

$$E_1 = (E_{01} + E_j^*) - 59.16 \log h$$

式中, E₁——电池电位 (mV);

E₀₁——电池标准电位 (mV);

E_j^{*}——液接电位 (mV), 包括 NaCl 与 NaClO₄、NaClO₄ 与试验溶液的液接电位.

下面以离子强度 μ = 0.5M 的实验为例,说明实验及数据处理过程.

(1)酸碱滴定,制作工作曲线 E₁ ~ E₀₁ + E_j^{*}

60 毫升 S₁₂ 酸溶液置反应池中,以 T₂ 碱溶液滴定,每加入一定体积,测量一次 E₁(表 1),并计算 E₀₁ + E_j^{*} 作出 E₁ - E₀₁ + E_j^{*} 与

E₁ 关系曲线(图 1).

表 1 T₂ 滴定 S₁₂(25℃, μ = 0.5M)

| T ₂ (ml) | h = H (mM) | E ₁ (mV) | E ₀₁ + E _j [*] (mV) |
|------------------------|---------------|------------------------|---|
| 0 | 20.00 | 171.0 | 94.0 |
| 5 | 14.60 | 164.0 | 95.0 |
| 10 | 10.00 | 155.5 | 96.0 |
| 12 | 8.33 | 151.5 | 97.0 |
| 14 | 6.76 | 146.5 | 97.5 |
| 16 | 5.26 | 140.5 | 98.0 |
| 18 | 3.85 | 133.5 | 99.0 |
| 20 | 2.50 | 123.0 | 99.5 |
| 20.5 | 2.17 | 120.0 | 100.0 |
| 21 | 1.85 | 116.0 | 100.0 |
| 21.5 | 1.53 | 111.5 | 100.5 |
| 22 | 1.22 | 106.5 | 101.5 |

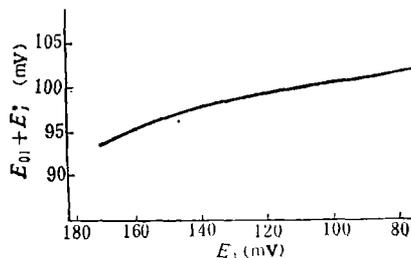


图 1 E₁ ~ E₀₁ + E_j^{*} 工作曲线
(25±0.1℃, μ = 0.5M)

(2) 水解滴定,绘制形成曲线 $\bar{n} \sim \text{pOH}$ 于上述酸碱滴定完毕的溶液中,加入 41

毫升 S₂₂, 然后用 T₂ 及 $\frac{1}{2}$ T₂ 体积的 S₂₂ 同时滴定之,数据见表 2, 滴定至出现混浊为止. 体系中 C_{Ti2+} = 1mM, 由所得 \bar{n} , pOH 作出形成曲线 $\bar{n} \sim \text{pOH}$ (图 2). 实验所测电位用丹麦 64M 型 pH 计核对,该仪器精密密度为 ± 0.1mV, 所得结果与 PXJ-2 型仪器相符.

(3) 最小二乘法求算水解常数^[5]

在 $\bar{n} \sim \text{pOH}$ 曲线上,截取有效部分的一组 \bar{n} 、pOH, 代入 y、x 求出 β₁、β₂, 计算得 pK_{a1} = 3.64, pK_{a2} = 6.25 对其他离子强度下水解常数的求得均同此.

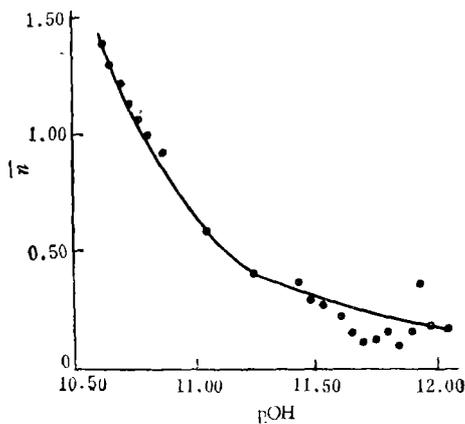


图 2 $\bar{n} \sim \text{pOH}$ 形成曲线

表 2 水解滴定数据 25°C, $\mu = 0.5M$

| V_2 (ml) | S_{22} (ml) | E_1 (mV) | $E_{01} + E_1^*$ (mV) | h (mM) | H (mM) | \bar{n} | pH | pOH |
|---------------|------------------|---------------|--------------------------|-------------|-------------|-----------|------|-------|
| 0 | 0 | 159.5 | 95.5 | 12.07 | 11.98 | 0.09 | 1.92 | 12.08 |
| 5 | 2.5 | 155.5 | 96.0 | 10.13 | 10.02 | 0.11 | 1.99 | 12.01 |
| 10 | 5 | 151.5 | 96.5 | 8.67 | 8.27 | 0.40 | 2.06 | 11.94 |
| 12 | 6 | 149.5 | 97.0 | 7.72 | 7.62 | 0.10 | 2.11 | 11.89 |
| 14 | 7 | 147.5 | 97.5 | 7.00 | 7.00 | 0.00 | 2.15 | 11.85 |
| 16 | 8 | 145.5 | 97.5 | 6.48 | 6.40 | 0.08 | 2.19 | 11.81 |
| 18 | 9 | 143.5 | 98.0 | 5.88 | 5.83 | 0.05 | 2.23 | 11.77 |
| 20 | 10 | 141.0 | 98.0 | 5.33 | 5.28 | 0.05 | 2.27 | 11.73 |
| 22 | 11 | 139.0 | 98.5 | 4.84 | 4.76 | 0.08 | 2.32 | 11.68 |
| 24 | 12 | 136.5 | 98.5 | 4.39 | 4.25 | 0.14 | 2.36 | 11.64 |
| 26 | 13 | 134.0 | 98.5 | 3.98 | 3.76 | 0.22 | 2.40 | 11.60 |
| 28 | 14 | 131.5 | 99.0 | 3.54 | 3.29 | 0.25 | 2.45 | 11.55 |
| 30 | 15 | 128.5 | 99.0 | 3.15 | 2.83 | 0.32 | 2.50 | 11.50 |
| 35 | 17.5 | 119.5 | 100.0 | 2.14 | 1.76 | 0.38 | 2.67 | 11.33 |
| 40 | 20 | 108.5 | 101.0 | 1.34 | 0.78 | 0.56 | 2.87 | 11.13 |
| 44 | 22 | 99.5 | 101.5 | 0.93 | 0.06 | 0.87 | 3.03 | 10.97 |
| 45 | 22.5 | 96.5 | 101.5 | 0.82 | -0.12 | 0.94 | 3.09 | 10.91 |
| 46 | 23 | 94.0 | 102.0 | 0.73 | -0.29 | 1.02 | 3.14 | 10.86 |
| 47 | 23.5 | 91.5 | 102.0 | 0.66 | -0.46 | 1.12 | 3.18 | 10.82 |
| 48 | 24 | 88.5 | 102.0 | 0.59 | -0.63 | 1.22 | 3.23 | 10.77 |
| 49 | 24.5 | 86.0 | 102.5 | 0.53 | -0.79 | 1.32 | 3.28 | 10.72 |
| 50 | 25 | 83.5 | 102.5 | 0.48 | -0.95 | 1.43 | 3.32 | 10.68 |

3. 实验结果

(1) 不同离子强度下, Hg(II) 的水解常数

常数值列于表 3, 并绘出常数随离子强度变化图, 见图 3. 从图看出离子强度增加时 $\text{p}K_a$ 值均略有增加. 如将 $\sqrt{\mu}$ 值外推到零

$\text{p}K_{a1} = 3.00, \text{p}K_{a2} = 6.00$. 如为 $0.06M$ 离子强度, 我们取 $\text{p}K_{a1} = 3.10, \text{p}K_{a2} = 6.05$.

表 3 汞的水解常数 (25±0.1°C, 介质 NaClO_4)

| $\mu(M)$ | 0.05 | 0.10 | 0.30 | 0.50 | 1.00 |
|------------------|------|------|------|------------|------|
| $\text{p}K_{a1}$ | 3.28 | 3.11 | 3.09 | 3.64(3.7*) | 3.42 |
| $\text{p}K_{a2}$ | 6.05 | 6.03 | 6.13 | 6.25(6.3*) | 6.26 |

* 为文献(1)值.

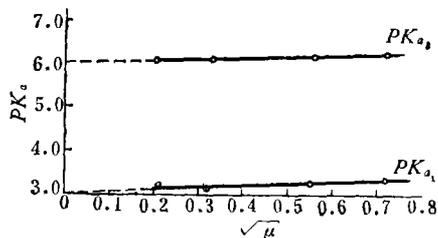


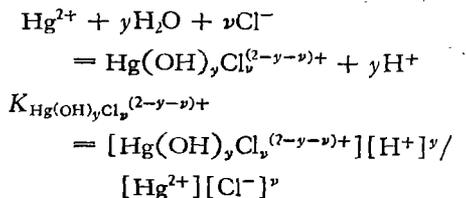
图 3 $\text{p}K_a \sim \sqrt{\mu}$ 关系曲线

(2) 计算示例, 设 Hg(II) 在 $\mu = 0.06M$ 时的水解产物分布图

见图 4. $\text{pH} = 1$ 时, 即开始水解. 至 $\text{pH} = 4$ 时, 水解几近完全. 在天然水系中 pH 在 7—8 左右, 如无其他因素, Hg(II) 应以 Hg(OH)_2 存在.

(3) 在有氯离子存在时, 汞络合水解的优势图^[4,6]

某河流处于滨海地带, 含盐较高 (720 毫克/升) 已知 Hg(II) 和 Cl^- 亦可生成较稳定的络合物. 由于高 pH , 则可发生络合水解反应如下^[4]



从文献[7, 8]取 $K_{\text{HgCl}^+} = 10^{6.74}, K_{\text{HgCl}_2} = 10^{13.22}, K_{\text{HgCl}_3^-} = 10^{14.17}, K_{\text{HgOHCl}} = 10^{3.67}$ 进行计算.

计算结果作图 5. 设水系的 $\text{pH} = 8.3, \log [\text{Cl}] = -1.7, \text{Hg}^{2+}$ 以 Hg(OH)_2 为主, HgOHCl 次之, 算出所得各络合态占总汞的

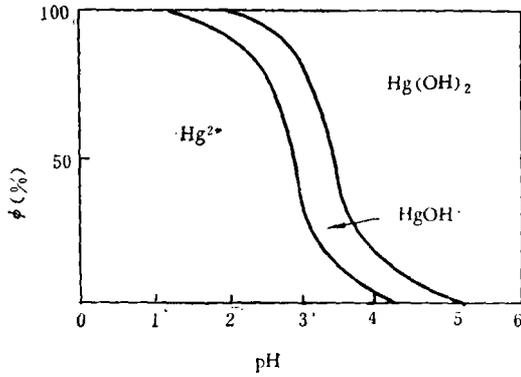


图 4 Hg^{2+} 水解产物分布图 ($25 \pm 0.1^\circ C$, $\mu = 0.06M$)

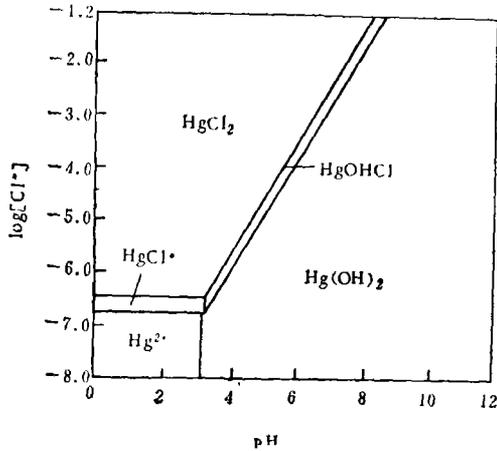


图 5 $Hg^{2+} - OH - Cl$ 体系优势图 ($25 \pm 0.1^\circ C$, $\mu = 0.06M$)

百分比各为

$Hg(OH)_2$ 56.8% $HgCl_3^-$ 1.9%
 $HgOHCl$ 29.8% $HgCl_2^-$ 0.4%
 $HgCl_2$ 10.6% $Hg^{2+} \sim 0$

三、讨 论

本实验求出的水解常数是浓度常数，于

(上接第 64 页)

其它因素(如去溶温度、等离子炬管顶端孔径的大小……)尚待研究。

本文承蒙杨承宗教授和张锐工程师审阅

$25^\circ C$ 下不同离子强度进行测定, 离子强度系加入络合能力弱的 $NaClO_4$ 调节。天然水离子强度较低, 为了获得离子强度小的常数, 只能用外推法, 本文所求得 $\mu = 0.05M$ 时, pK_{a1} 略偏高, 可能是 μ 不够恒定。限于实验条件, 未能在更低的 μ 值下测定。

体系中 $[H^+]$ 的测量已考虑到液接电位 E_j^* 。为了降低液接电位, 我们在活塞芯的两端涂凡士林而通液孔周围不涂, 使活塞两端的液体仍能构成电流回路。另外, 用最小二乘法求常数时, \bar{n} 取用在 0.4—1.4 左右, 因为 $\bar{n} < 0.4$ 时, 数据波动不适于计算。

本文承复旦大学张华麟老师提过宝贵意见, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Hletaneu, S. et al., *Acta Chem. Scand.*, **6**, 747 (1952).
- [2] Ahlberg, I., *Acta Chem. Scand.*, **16**, 887 (1962).
- [3] Sjöberg, S., *Acta Chem. Scand.*, **A31**, 705 (1977).
- [4] Mesmer, R. E. et al., *The Hydrolysis of Cations*, p. 309, Wiley Interscience Publication, New York, 1976.
- [5] 严志弦, 络合物化学, p. 155, 人民教育出版社, 1960.
- [6] 彭安等, 萃取法研究 $Hg^{2+}-Cl^-$ 络合物, 待发表。
- [7] Ciavatta, L. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 197 (1968b).
- [8] Marcus, Y., *Acta Chem. Scand.*, **11**, 599 (1957).
- [9] Anderegg, G. et al., *Helv. Chem. Acta.*, **41**, 988 (1958).
- [10] Sillen, L. G. et al., *Acta Chem. Scand.*, **6**, 901 (1952).

修改, 提出宝贵意见, 表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] Boumans, P. W. J. M. et al., *Proc. Anal. Div. Chem. Soc.*, **12**, 140 (1975).
- [2] 内田等, 分光研究, **27**, 110 (1978).