

過塩素酸水溶液中におけるプロピレン水銀(Ⅱ)錯体の 挙動について

河 合 逸 朗

On the behavior of the propylene mercury(Ⅱ) complex in an aqueous perchloric acid solution

Ituro KAWAI

The amount of propylene evolved in the ligand exchange reaction between the propylene mercury(Ⅱ) complex and chloride, bromide, iodide and ethylenediaminetetraacetate was dependent on the pH of an acidic solution. The phenomenon was explained using the equilibrium constant calculated by a computer and the other results obtained spectrophotometrically and potentiometrically. The following relations were found between pH and equilibrium constant :

$$\log Kp_1 = \log K'_1 + 2\text{pH}$$

$$\log Kp_2 = \log K'_2 + \text{pH}$$

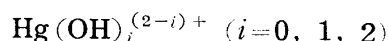
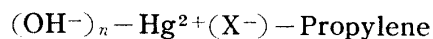
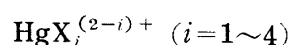
Since the propylene mercury(Ⅱ) complex exhibited an interesting behavior in an aqueous perchloric acid solution, the author considered the reaction equilibrium.

1 緒 言

水溶液中の水銀(Ⅱ)イオンはオレフィンと安定な錯体を形成することが知られている¹⁾。その錯体に、ハロゲンや EDTA を添加することにより、分解することができる²⁾。水銀(Ⅱ)塩素オレフィン系の錯体は Allen²⁾ や Kreevoy³⁾ 等、多くの人々によって研究されたが、いずれも、満足な平衡の説明はあたえられていない。しかも、彼等の研究は HgCl_3^- 、 HgCl_4^{2-} を無視した範囲に限られている。

この研究は水溶液中に存在する錯体の解明と平衡定数の計算に関して行なった。前回に報告した⁴⁾ ように、水溶液中におけるプロピレン水銀(Ⅱ)錯体とハロゲンや EDTA のような配位子との交換反応において放出されるプロピレン量は、ハロゲンでは pH の高領域において、EDTA では pH の低領域において減少する。この現象はオキシメタレーションの機構を理解する見地から非常に興味がある。そして、この現象は錯体と平衡定数を用いて満足に説明することができた。

この報告では平衡における考えに次のようなすべての錯体を導入した。



X : halide

2 装置および定量操作

2・1 プロピレンの吸収および放出量測定

定圧恒温ガス吸収装置（日本分析化学会第17年會に発表したもの）を使用して，前回は報告した同じ試料，方法によって定量した。

2・2 分光光度測定

島津光電分光光度計 QR-50 型を使用して，過塩素酸水銀(II)溶液 6 種類について，吸収スペクトルの測定を行なった。

測定波長：210～300 nm

測定温度：25°C

使用セル：1 cm

試料溶液の酸濃度（または pH）：N=1, pH=1, 2, 3, 5, 7（酸濃度調整には 10⁻³M-NaOH を使用した）

試料溶液のイオン強度： $\mu=1$ (NaClO₄)

試料溶液の水銀(II)イオン濃度： $8 \times 10^{-4}\text{M}$

2・3 pH 滴 定

日立堀場 M-5 型 pH メータを使用して，過塩素酸水銀(II)溶液 4 種類について，pH 測定を行なった。

恒温器に，試料溶液 20 ml を入れて，攪拌しながら 0.97M-NaOH の 0.1 ml（当量点附近では 0.05 ml）を滴下して測定を行なった。

測定温度：25°C

試料溶液の酸濃度：N=0.7

試料溶液のイオン強度： $\mu=1$ (NaClO₄)

試料溶液の組成：

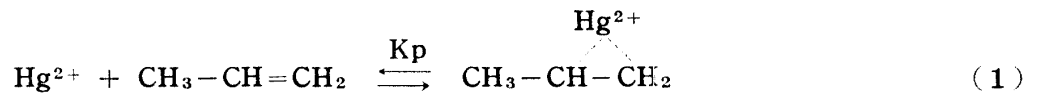
(1) 0.7N-HClO₄ 溶液中に $5 \times 10^{-2}\text{M}-\text{Hg}^{2+}$ を含む溶液

過塩素酸水溶液中におけるプロピレン水銀(Ⅱ)錯体の挙動について

(2) $0.7N-HClO_4$ 溶液中に $5 \times 10^{-2}M-Hg^{2+}$ と更に $1.5 \times 10^{-1}M-Cl^-$, $1.5 \times 10^{-1}M-Br^-$, $1.5 \times 10^{-1}M-I^-$ などをそれぞれ含む溶液

3 結 果

水溶液中の水銀(Ⅱ)イオンの濃度のいかにかわらず、プロピレンの吸収量が理論値に一致することにより、プロピレン水銀(Ⅱ)錯体の組成は 1 : 1 であると期待することができる。この反応は (1) 式によってあたえられる。



平衡定数 Kp は (2) 式により実験値としてもとめられた。

$$Kp = \frac{[Hg^{2+}-P]}{[Hg^{2+}][P]} = 2.1 \times 10^4 \text{ l/mol (Av.)} \quad (2)$$

$$t=25^\circ C, P_{tot}=1 \text{ atm}, \mu=0.8, pH=5$$

P : Propylene

$$[Hg^{2+}-P] = [\text{Total amount of propylene absorbed}] - [\text{Blank}]$$

$$[Hg^{2+}] = [\Sigma Hg] - [\text{Total amount of propylene absorbed}] + [\text{Blank}]$$

$$[P] = [\text{Blank}] = 4.92 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

しかし、この値は [Blank] が何らかの実験誤差を含んでいるから正確ではない。したがって Kp 値は $Hg(Ⅱ)$ -EDTA と $P-Hg(Ⅱ)$ -EDTA の錯体に関する平衡データを用いて、(9) 式により間接に算出された。

$Hg(Ⅱ)$ -EDTA 系は (3)~(6) 式であたえられる。



$$K_E = \frac{[HgL^{2-}]}{[Hg^{2+}][L^{4-}]} = 6.31 \times 10^{21} \text{ (by Schwarzenbach}^5\text{)} \quad (4)$$



$$K_{ai} = \frac{[H_{4-i}L^{-i}][H^+]}{[H_{5-i}L^{1-i}]} \quad (i=1 \sim 4) \quad (6)$$

L : EDTA

$$\left. \begin{array}{l} K_{a1} = 1.02 \times 10^{-2} \\ K_{a2} = 2.14 \times 10^{-3} \\ K_{a3} = 6.92 \times 10^{-7} \\ K_{a4} = 5.49 \times 10^{-11} \end{array} \right\} \text{ (by Schwarzenbach}^{5})$$

P-Hg(II)-EDTA 系は (7)~(9) 式であたえられる。



$$Kp_3 = \frac{[\text{HgL}^{2-}][\text{P}]}{[\text{Hg}^{2+} + \text{P}][\text{L}^{4-}]} = 1.2 \times 10^7 \quad (8)$$

$$t = 25^\circ\text{C}, P_{\text{tot}} = 1 \text{ atm}, \mu = 0.8, \text{pH} = 5$$

$$Kp_1 = \frac{K_E}{Kp_3} \quad (9)$$

Kp_1 は Kp に理論的に等しいが, Kp_1 は間接的に計算された値であるから Kp と区別される。

Kp_3 は前回の報告において得られた, Fig. 1 の実験資料を用いて算出された。

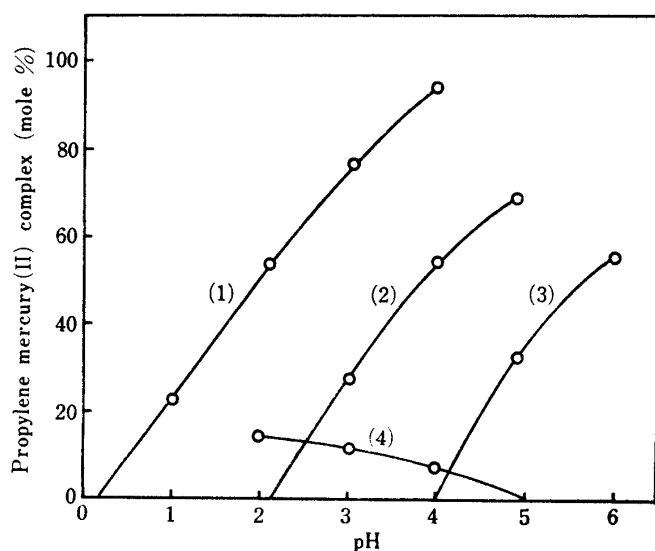


Fig. 1. The amount of propylene mercury(II) complex remaining after addition of sodium chloride, sodium bromide, sodium iodide and EDTA

$t = 25^\circ\text{C}$, $P_{\text{tot}} = 1 \text{ atm}$, $\mu = 0.8$, $[\text{HClO}_4] = 0.7\text{N}$ for halide, $\text{pH} = 5$ for EDTA

(1) : Sodium chloride, (2) : Sodium bromide,
(3) : Sodium iodide, (4) : EDTA

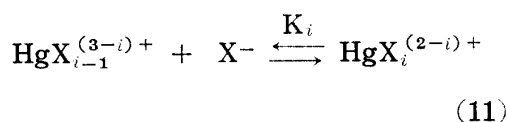
Fig. 2 は Kp_3 を用い, (9) 式により算出した Kp_1 を図示したものである。

Fig. 2 により Kp_1 と pH の関係は (10) 式により与えられる。

$$\log Kp_1 = \log K'p_1 + 2pH \quad (10)$$

$$K'p_1 = 2.2 \times 10^5$$

P-Hg(Ⅱ)-halide 系では (11), (12) 式に (1), (2) 式を組み合わせる。



$$K_i = \frac{[\text{HgX}_i^{(2-i)+}]}{[\text{HgX}_{i-1}^{(3-i)+}] [\text{X}^-]} \quad (i=1 \sim 4) \quad (12)$$

X : Cl, Br

$$\left. \begin{array}{l} \text{Cl : } K_1 = 5.49 \times 10^6 \\ K_2 = 3.02 \times 10^6 \\ K_3 = 7.08 \\ K_4 = 1.26 \times 10 \end{array} \right\} \text{ (by Sillén}^{(6))}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Br : } K_1 = 1.12 \times 10^9 \\ K_2 = 1.91 \times 10^8 \\ K_3 = 2.57 \times 10^2 \\ K_4 = 1.82 \times 10 \end{array} \right\} \text{ (by Sillén}^{(6))}$$

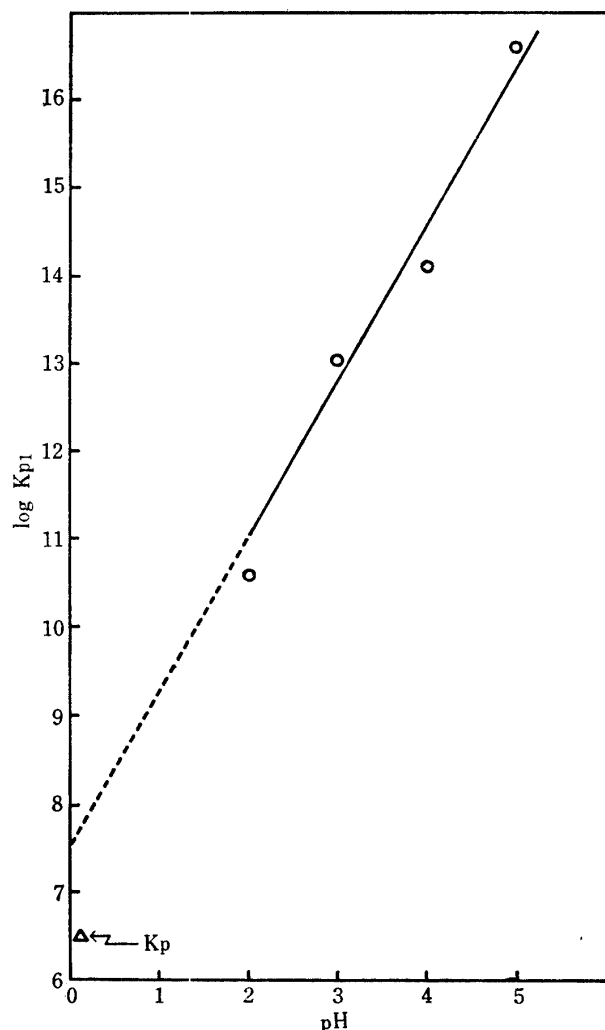


Fig. 2. Relationship between $\log Kp_1$ and pH
 $t=25^\circ\text{C}$, $\mu=0.8$

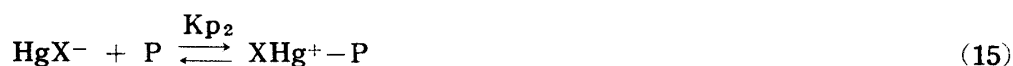
さらに, $[\Sigma X]/[\Sigma \text{Hg}] = 1.00 \sim 2.25$ の実験条件下においては (13), (14) 式が成立する。

$$[\Sigma X] = \sum_{i=1}^4 (i \cdot [\text{HgX}_i^{(2-i)+}]) + [\text{X}^-] \quad (13)$$

$$[\Sigma \text{Hg}] = \sum_{i=1}^4 [\text{HgX}_i^{(2-i)+}] + [\text{Hg}^{2+}] + [\text{Hg}^{2+-\text{P}}] \quad (14)$$

(11)~(14) 式に表われるすべての錯体の分布を電子計算機により算出した。

Kp_1 はハロゲンの種類, 濃度には無関係に一定になると期待したが, その値は変化した。これはプロピレン水銀(Ⅱ)錯体を, 前述の説明では, Hg(Ⅱ)-P として採用しているためである。Paul と Brandt⁷⁾ は P-Hg(Ⅱ)-halide 系の平衡を説明するのに, 単に, X-Hg(Ⅱ)-P 錯体のみを採用している。しかし, この研究では X-Hg(Ⅱ)-P と Hg(Ⅱ)-P の両錯体を取り入れて説明した。したがって, (1), (11), (12) 式より (16), (17) 式が考えられた。



$$Kp_2 = \frac{[\text{XHg}^+-\text{P}]}{[\text{HgX}^-][\text{P}]} \quad (16)$$

(13), (14) 式は (17), (18) 式になる。

$$[\Sigma \text{X}] = \sum_{i=1}^4 (i[\text{HgX}_i^{(2-i)+}]) + [\text{X}^-] + [\text{XHg}^+-\text{P}] \quad (17)$$

$$[\Sigma \text{Hg}] = \sum_{i=1}^4 [\text{HgX}_i^{(2-i)+}] + [\text{Hg}^{2+}] + [\text{Hg}^{2+}-\text{P}] + [\text{XHg}^+-\text{P}] \quad (18)$$

$[\text{Hg}^{2+}-\text{P}]$ と $[\text{XHg}^+-\text{P}]$ を含む (11), (12), (17), (18) 式に表われるすべての錯体の分布を再び電子計算機により算出した。その分布図は Fig. 3 に示される。

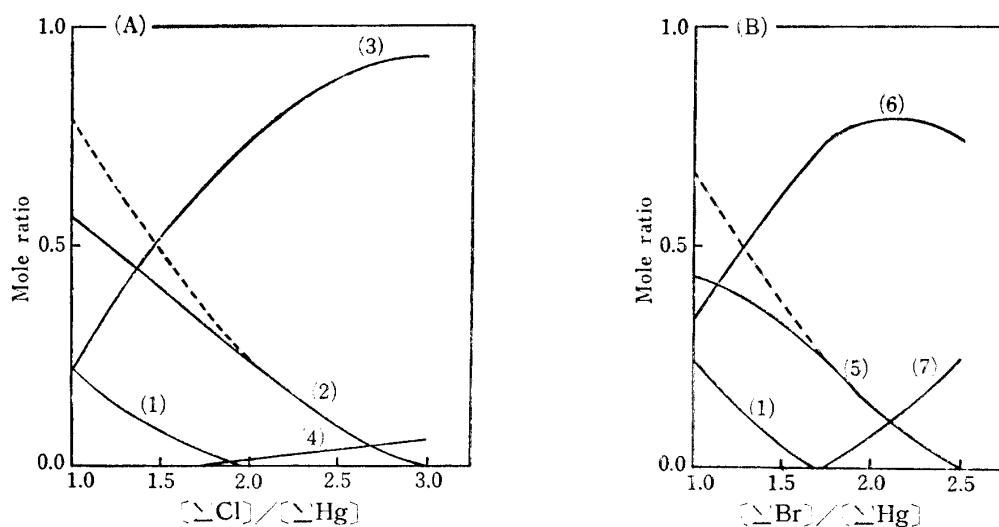


Fig. 3. Composition of the propylene mercury(II) system containing various amounts of halide; $t=25^\circ\text{C}$, $\mu=0.8$, $[\text{HClO}_4]=0.7\text{N}$

(A) P-Hg(II)-chloride system, (B) P-Hg(II)-bromide system

(1): $[\text{Hg}^{2+}-\text{P}]$, (2): $[\text{ClHg}^+-\text{P}]$, (3): $[\text{HgCl}_2]$, (4): $[\text{HgCl}_3^-]$,

(5): $[\text{BrHg}^+-\text{P}]$, (6): $[\text{HgBr}_2]$, (7): $[\text{HgBr}_3^-]$

結果, Kp_1 はハロゲンの種類, 濃度には無関係に一定となり, また, (10) 式から計算される Kp_1 におよそ一致した。

$$\text{Cl} : Kp_1 = 1.3 \times 10^6 \text{ (Av.)}$$

$$\text{Br} : Kp_1 = 1.5 \times 10^6 \text{ (Av.)}$$

したがって, Kp_2 は Kp_1 を用いて計算された。Fig. 4 は Kp_2 を図示したものである。

Fig. 4 により, Kp_2 と pH の関係は (19) 式により与えられる。

$$\log Kp_2 = \log K'p_2 + \text{pH} \quad (19)$$

$$\text{Cl} : K'p_2 = 4.1 \times 10^5$$

$$\text{Br} : K'p_2 = 2.7 \times 10^6$$

過塩素酸水銀(Ⅱ)溶液の吸収スペクトルは pH = 2 ~ 7 の試料溶液につき, 波長 221.5 nm と 249.3 nm の 2 箇所に等吸収点が見出された。

また, 過塩素酸水銀(Ⅱ)溶液の水酸化ナトリウム溶液による 滴定曲線は Fig. 5 に示される。

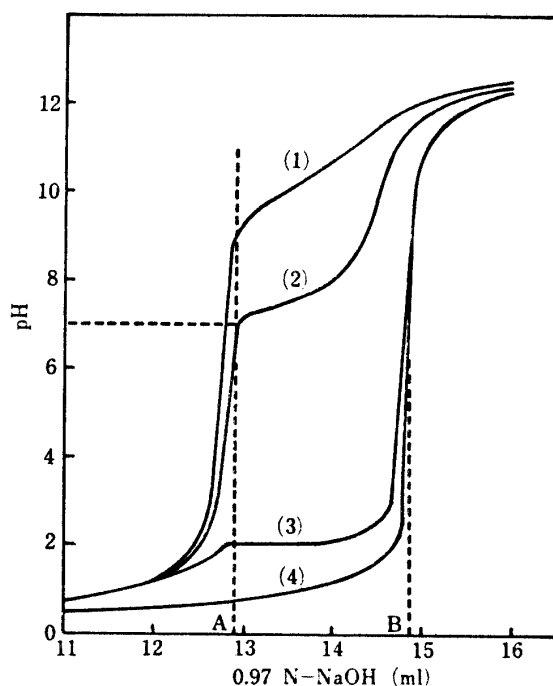


Fig. 5. Titration of mercuric perchlorate solution
 $t=25^\circ\text{C}$, $\mu=1$, $[\Sigma\text{Hg}] = 5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$,
 $[\Sigma\text{X}]/[\Sigma\text{Hg}] = 3$, $\text{X}^- : \text{Cl}^-, \text{Br}^-$
 (1) : Solution containing bromide
 (2) : Solution containing chloride
 (3) : Mercuric perchlorate solution
 (4) : Perchloric acid solution

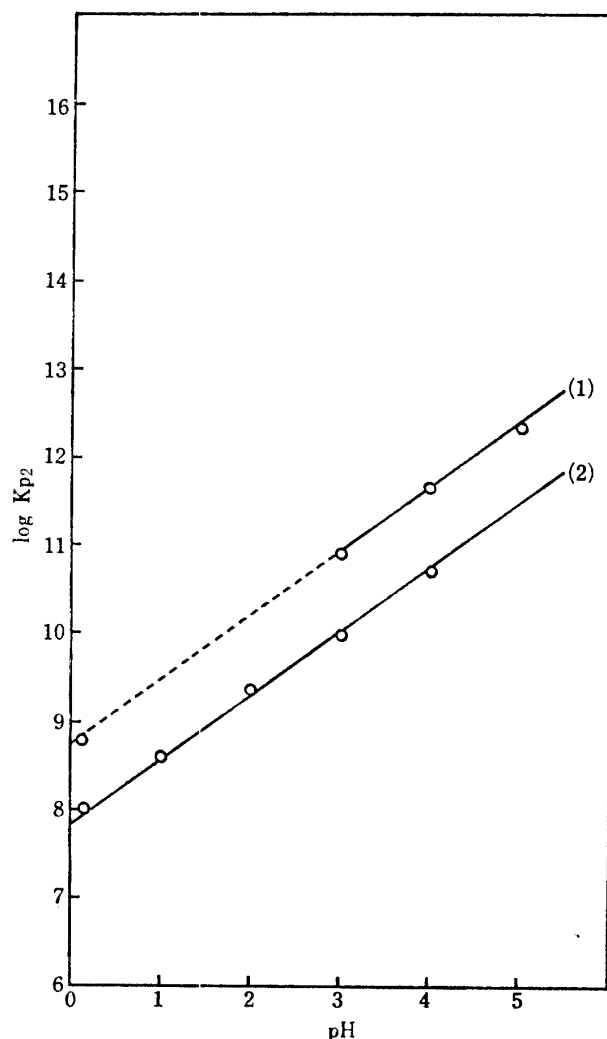


Fig. 4. Relationship between $\log Kp_2$ and pH
 $t=25^\circ\text{C}$, $\mu=0.8$
 (1) : Br, (2) : Cl

4 結 言

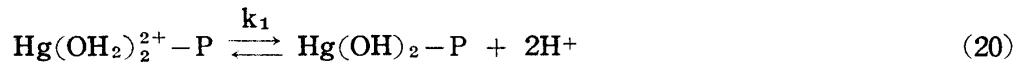
分光光度法による過塩素酸水銀(Ⅱ)溶液の吸収に 2 つの等吸収点が測定されたことより, 水銀(Ⅱ)アコ錯体が多少とも pH = 2 ~ 7 において加水分解を受けるように思われる。この加水分解の過程は Fig. 5 の滴定曲線から, より正確に理解できる。

Fig. 5 の AB に相当する水酸化ナトリウム量が, 試料溶液中の水銀(Ⅱ)量に当量で

あるから, 水銀(Ⅱ)アコ錯体の加水分解は大体 pH = 2 から始まる。また, ハロゲンが共存する

時の水銀(II) アコ錯体の加水分解は $\text{pH} = 7$ 以上において始まる。なお、 I^- が存在する時は沈澱が生じたので解析できなかった。

プロピレン水銀(II) 錯体は $\text{pH} = 2 \sim 5$ において、次式のように加水分解を受けるように考えられる。



$$k_1 = \frac{[\text{Hg}(\text{OH})_2 - \text{P}][\text{H}^+]^2}{[\text{Hg}(\text{OH}_2)_2^{2+} - \text{P}]} \quad (21)$$

ここで (10) 式は次のように書き換えられる。

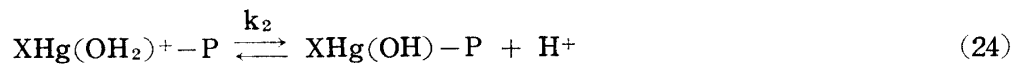
$$\log K_{p1} = \log K_{p1E} + 2\text{pH} + \log k_1 \quad (22)$$

K_{p1E} は (8), (9), (21) 式より

$$K_{p1E} = \frac{[\text{Hg}(\text{OH}_2)_2^{2+} - \text{P}]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{P}]} \quad (23)$$

(22) 式における K_{p1E} は非常に低い pH におけるプロピレン水銀(II)錯体の平衡定数を示す。したがって、(10) 式の K'_{p1} は K_{p1E} におよそ等しく、そして k_1 はおよそ 0 であることが期待されるため、(10) 式と (22) 式が等しくなる。

P-Hg(II)-halide 系では、Fig. 5 からわかるように、水銀(II)のモル比に対してハロゲンのモル比が 3 倍量で共存するアコ錯体は、 $\text{pH} = 7$ までは加水分解を受けないが、モノハロゲノ水銀(II)錯体は多少とも次式のように加水分解を受けるように考えられる。



$$k_2 = \frac{[\text{XHg}(\text{OH}) - \text{P}][\text{H}^+]}{[\text{XHg}(\text{OH}_2)^{+} - \text{P}]} \quad (25)$$

ここで (19) 式は次のように書き換えられる。

$$\log K_{p2} = \log K'_{p2} + \text{pH} + \log k_2 \quad (26)$$

(19), (26) 式の K_{p2} は等しく、 K'_{p2} はおよそ等しいから、 k_2 がおよそ 0 であることが期待されるため、(19) 式と (26) 式が等しくなる。以上より前回に報告したハロゲンをプロピレンの放出に用いる時、実験として $\text{Hg}(\text{OH})_2 - \text{P}$ にハロゲンが加わり、水酸基との間に置換が起り $\text{XHg}(\text{OH}) - \text{P}$ が形成される。このモノハロゲノ水銀(II)錯体の生成は、安定性を増すように進むものと考えられる。この現象は pH の高領域において、プロピレンの放出量が減少する理由となり、また、このことはオキシメタレーション機構を理解するのに役立つ。一方、溶液中に形成され

たプロピレン水銀(Ⅱ)錯体は、アルカリによって分解されないことが知られており⁸⁾、このことは実験でも確認できた。

おわりに、本研究を行なうにあたり、種々ご指導下さいました同志社大学工学部原正教授、中島理一郎助手に厚く感謝の意を表します。さらに、演算のお世話を下さいました、同志社大学電子計算機室に厚く感謝の意を表します。

文 献

- 1) J. Sand and F. Breest, J. Phys. Chem., 59, 424 (1907).
- 2) E. R. Allen, J. Cartlidge, M. M. Taylor and C. F. H. Tipper, *ibid.*, 63, 1437 (1959).
- 3) M. M. Kreevoy, L. L. Schaleger and J. C. Ware, Trans. Faraday Soc., 58, 2433 (1962).
- 4) I. Kawai, Memoirs of the Fukui Institute of Technology, 1, 101 (1971).
- 5) G. Schwarzenbach, R. Gut and G. Anderegg, Helv. Chim. Acta, 37, 937 (1954).
- 6) L. G. Sillén, Acta Chem. Scand., 3, 539 (1949).
- 7) P. Brandt and O. Plum, *ibid.*, 7, 97 (1957).
- 8) B. C. Fielding, H. L. Roberts, J. Chem. Soc., (A), 1627 (1966)

(著者 一般教養 昭和47年3月16日受理)