

在二甲基亚砷-丙酮-水溶液中 $[\text{Co}(\text{SCN})_n]^{2-n}$ 配合物的紫外分光光度研究

陈连山 赵洪刚

(辽宁师范大学化学系, 大连)

何锺林*

(大连轻工业学院化工系)

Бабоко^[1,2], Lundquist^[3], 林谦次郎等^[4] 都曾用分光光度法研究了钴(II)与硫氰根的配位作用。最近, 孙嘉彦等^[5] 采用平衡移动法研究多级配合物体系时, $\log[A/(A_{\max}-A)] = n \log[R] + \log \beta_n$, 作图应得一条曲线, 只有当[R]在适当范围内才能使曲线斜率(配位比)接近整数。鉴于文献报道对硫氰酸钴(II)配合物的研究尚未完善, 我们在紫外光谱区域, 用改善了的 Яцимирский 方法^[6,7] 测定了硫氰酸钴(II)各级配合物的稳定常数和摩尔消光系数。

实 验

溶液的配制 钴(II)标准溶液按文献[8]配制。实验时, 用蒸馏水稀释至钴(II)浓度为 $4.777 \times 10^{-4} \text{ M}$; 6.57 M 及 4.08 M NH_4SCN 的溶液; 6.57 M 及 4.08 M NaClO_4 的溶液。

硫氰酸钴(II)配合物吸光度的测定 在两组 50 mL 容量瓶中, 各加总体积为 25 mL 的有机溶剂(丙酮和二甲基亚砷), 然后加入 20 mL 以不同比例混合的 NH_4SCN 和 NaClO_4 溶液, 冷却至室温。一组容量瓶加 5 mL 蒸馏水, 作为试剂空白的参比溶液; 另一组容量瓶中加入 5 mL $4.777 \times 10^{-4} \text{ M}$ 钴(II)溶液。用上分-751 型分光光度计在 1 cm 石英吸收池中测定上述各混合溶液的吸光度。

结 果 与 讨 论

有机溶剂中硫氰酸钴(II)配合物在紫外区的吸收

硫氰酸钴(II)配合物在有机溶剂中的吸收曲线如图 1 所示。由图可见峰高随浓度而变化。 λ_{\max} 为 298 nm 时, 用平衡移动法研究硫氰酸钴(II)配合物平衡体系, 从 $\log[A/(A_{\max}-A)] - \log[\text{SCN}^-]$ 图(图 2)说明, 硫氰酸钴(II)配位体系为一多级配位平衡体系^[5]。在适当的硫氰根浓度变化范围内, 曲线斜率接近整数($n=3.7$)。从图 2 看出温度的影响并不显著。

前人^[1,2,4,9] 观察到溶剂对硫氰酸钴(II)配合物的构型和稳定性均有一定影响。我们选择 $\epsilon=46.3$ 的二甲基亚砷(DMSO), 观察其体积百分比变化对溶液中硫氰酸钴(II)配合物吸光度的影响。发现随着 DMSO 体积百分比的增加, 配合物溶液的吸光度显著增加(图 3)。

混合溶剂(DMSO-丙酮)可提高硫氰酸钴(II)配合物的动力学稳定性, 使硫氰酸钴(II)配

1983 年 9 月 7 月收到。

* 通讯联系人。刘世华参加部分工作。

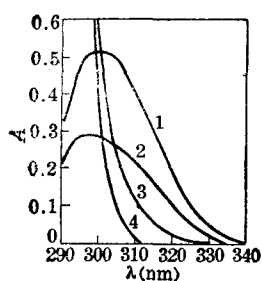


图1 硫氰酸钴(II)配合物的紫外吸收曲线

1, 2—参比液: 2:3:5(V/V) 丙酮-DMSO-水;
3, 4—参比液: 蒸馏水;
1— c_{SCN^-} : 2.628 M; 3— c_{SCN^-} : 0.263 M

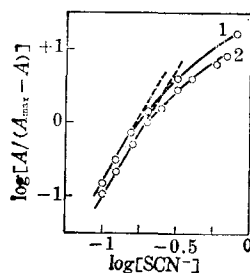


图2 $\log[A/(A_{\max} - A)]$ 与 $[\text{SCN}^-]$ 的关系

$c_{\text{Co}^{2+}}$: $4.777 \times 10^{-5} \text{ M}$, pH: 4.7, μ : 1.632,
 λ : 298 nm, 混合溶剂组成同图1.
1—13.5°C; 2—25°C

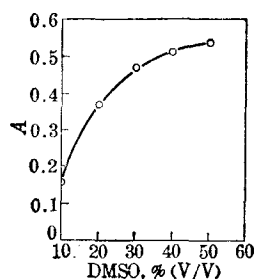


图3 DMSO对硫氰酸钴(II)配合物吸光度的影响

$c_{\text{Co}^{2+}}$: $4.777 \times 10^{-5} \text{ M}$, c_{SCN^-} : 1.314 M, 丙酮: 20% (V/V),
pH: 4.7, λ : 298 nm, 温度: 13.5°C

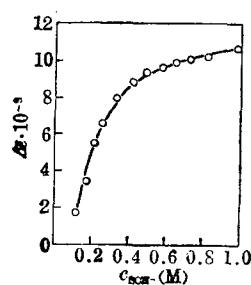


图4 硫氰酸钴(II)溶液的平均摩尔消光系数
 $\Delta\epsilon$ 与硫氰根浓度 $[\text{SCN}^-]$ 的关系

表1 在丙酮、DMSO水溶液中硫氰酸钴(II)配合物的分光光度数据

$c_{\text{Co}^{2+}}$: $4.777 \times 10^{-5} \text{ M}$, pH: 4.7, 温度: 13.5°C, 离子强度: 1.636 M,
溶剂组成: 2:3:5(V/V) 丙酮-DMSO-水 λ : 298 nm.

$[\text{L}] (\text{M})$	A	$\frac{1}{[\text{L}]}$	$\Delta\epsilon \times 10^{-4}$	$f_1 \times 10^{-4}$	$f_2 \times 10^{-4}$	$f_3 \times 10^{-4}$	$q_1 \times 10^{-3}$
0	0						
0.163	0.167	6.14	0.350				-1.45
0.204	0.268	4.90	0.561	2.75			-1.39
0.245	0.312	4.08	0.653	2.67			-1.44
0.326	0.385	3.07	0.806	2.47			-1.41
0.408	0.411	2.45	0.860	2.11	-3.41	1.69	-1.55
0.490	0.450	2.04	0.942	1.92	-3.22	1.84	-1.46
0.571	0.458	1.75	0.959	1.68	-3.19	1.59	-1.61
0.653	0.467	1.53	0.982	1.50	-3.06	1.59	-1.69
0.734	0.490	1.36	1.02	1.39	-2.87	1.68	-1.61
0.816	0.493	1.23	1.03	1.26	-2.75	1.65	-1.71
0.979	0.517	1.02	1.08	1.10	-2.45	1.69	-1.57
1.142	0.523	0.876	1.10	1.02	-2.17	1.69	-1.60

合物的吸光度至少可稳定 19 h.

硫氰酸钴(II)配合物溶液在 pH 2.9~6.3 的吸光度几无变化. pH 值超过 6.3, 硫氰酸钴(II)配合物的紫外吸收急剧下降.

硫氰酸钴(II)各级配合物的稳定常数和摩尔消光系数 硫氰酸钴(II)配合物的平均摩尔消光系数是溶液中硫氰根浓度的函数(图4)。因此,可用改善了的 Яцимирский 方法^[6,7]处理实验数据,结果列于表1。

用图解外推法,分别得到截距 $a_1=3.50 \times 10^4$, $a_2=-4.10 \times 10^4$, $a_3=1.60 \times 10^4$, $a_4=0$ 及 $b_1=1.24 \times 10^4$, $b_2=-1.50 \times 10^3$ 与 $b_3=b_4=0$ 。将 a_i , b_i 代入 Яцимирский 函数截距公式以消去各 $\Delta\epsilon_1\beta_1$, $\Delta\epsilon_2\beta_2$, $\Delta\epsilon_3\beta_3$ 与 $\Delta\epsilon_4\beta_4$ 乘积的二次项^[4,5]。用 T1-59 型计算器程序可直接求出 $\beta_1=4.23$, $\beta_2=11.6$, $\beta_3=24.7$, $\beta_4=37.9$, 代入截距方程式可分别求得 $\Delta\epsilon_1=8.27 \times 10^3$, $\Delta\epsilon_2=9.23 \times 10^3$, $\Delta\epsilon_3=1.01 \times 10^4$, $\Delta\epsilon_4=1.20 \times 10^4$ 。

把所得的各级稳定常数和摩尔消光系数代入 Яцимирский 函数,计算值与实验值符合尚好(表2)。

表2 不同浓度硫氰根浓度下硫氰酸钴(II)配合物摩尔消光系数的实验值与计算值

$c_{Co^{2+}}: 4.777 \times 10^{-5} M$, pH: 4.7, $\mu: 1.636 M$, $\lambda: 298 nm$, 混合溶剂组成同上表

[L] (M)	$\Delta\epsilon \times 10^{-4}$		[L] (M)	$\Delta\epsilon \times 10^{-4}$	
	实 验 值	计 算 值		实 验 值	计 算 值
0.163	0.350	0.459	0.571	0.959	0.948
0.204	0.560	0.567	0.653	0.982	0.983
0.245	0.653	0.627	0.734	1.02	1.01
0.326	0.806	0.801	0.816	1.03	1.03
0.408	0.860	0.836	0.979	1.08	1.06
0.490	0.942	0.900	1.142	1.10	1.08

参 考 文 献

- [1] Бабко, А. К.; Прилипенко, А. Т., "Колориметрический Анализ", Госхимиздат, Москва, 1951.
- [2] Бабко, А. К.; Драко, О. Ф., *Ж. аналит. химии*, 1949, 19, 1809; 1950, 20, 228.
- [3] Lundquist, R.; Markel, G. E.; Bolt, D. F., *Anal. Chem.*, 1955, 27, 1731.
- [4] 林謙次郎, 佐佐木義明, 田頭昭二, 伊藤和晴, 鈴木光泰, *分析化学(日)*, 1978, 27, 204.
- [5] 孙嘉彦, 刘春寿, 文爱民, *华东地质学院学报*, 1983, (1), 1.
- [6] 何鍾林, 刘祁涛, *化学学报*, 1963, 29, 58.
- [7] 陈连山, 赵洪刚, 何鍾林, 常棉, *化学学报*, 1981, 39, 371.
- [8] 無機応用比色分析編集委員会編, "无機応用比色分析", 共立, 東京, 1974, p. 33.
- [9] Lehné, M., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1951, 76.

A ULTRAVIOLET SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF $[\text{Co}(\text{SCN})_n]^{2-n}$ COMPLEXES IN THE DMSO- ACETONE- H_2O SOLUTIONS

CHEN LIAN-SHAN ZHAO HONG-GANG

(Department of Chemistry, Liaoning Normal University, Dalian)

HE ZHONG-LIN*

(Department of Chemical Engineering, Dalian Institute of Light Industry)

ABSTRACT

A series of ultraviolet absorption peaks of complex $[\text{Co}(\text{SCN})_n]^{2-n}$ at λ_{max} 298 nm have been investigated in mixed DMSO-acetone- H_2O solvents. The stability constants and molar extinction coefficients of all thiocyanate cobalt complexes in the 2:3:5 (V/V) DMSO-acetone- H_2O solution have been determined by the modified Yatsimirskii method to be: $\beta_1=4.23$, $\beta_2=11.6$, $\beta_3=24.7$, $\beta_4=37.9$, and $\Delta\bar{\epsilon}_1=8.27 \times 10^3$, $\Delta\bar{\epsilon}_2=9.23 \times 10^3$, $\Delta\bar{\epsilon}_3=1.01 \times 10^4$, $\Delta\bar{\epsilon}_4=1.20 \times 10^4$ respectively ($t=13.5^\circ\text{C}$, $\mu=1.636$).