

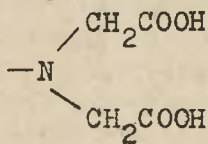
DANUTA PRAJSNAR

Katedra Chemii Nieorganicznej

SPEKTROFOTOMETRYCZNE BADANIA  
 KOMPLEKSÓW PIERWIĄTKÓW ZIEM RZADKICH  
 Z KWASAMI POLIAMINO-POLIOCTOWYMI POCHODNYMI  
 SULFOFTALEIN I FTALEIN

Kwasy poliamino-poliocetowe tworzą z jonami pierwiastków ziem rzadkich kompleksy o bardzo dużej trwałości, badaniem tych kompleksów poświęca się w ostatnich latach dużo uwagi.

Przeprowadzono spektrofotometryczne badania kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z pochodnymi sulfoftalein i ftalein, zawierającymi ugrupowanie iminodwuocetowe



odpowiedzialne za kompleksotwórcze własności kwasów poliamino-poliocetowych.

Przez kondensację odpowiednich sulfoftalein z iminodwuocetanem sodu i formaldehydem otrzymano szereg nowych kompleksonów, badaniami objęto też dostępne w handlu pochodne ftalein. Związki tego typu zachowują własności indykatorów, z licznymi metalami tworzą barwne kompleksy, z tego względu niektóre z nich zostały zastosowane w ostatnich latach jako wskaźniki metalochromowe w kompleksometrii.

Dla serii kompleksonów S zbadano zależność absorpcji światła od długości fali w zakresie 200-700 mμ, zarówno dla samych kompleksonów i ich kompleksów z pierwiastkami ziem rzadkich, jak też dla wyjściowych sulfoftalein.

Stwierdzono występowanie prawidłowości w przesunięciach charakterystycznych maksimów absorpcji, przy zachowaniu ogólnego podobieństwa widm absorpcyjnych.

Badanie zależności widma absorpcyjnego kompleksonów S i ich kompleksów z pierwiastkami ziem rzadkich od pH dowodzi występowania prostych równowag kwasowo-zasadowych pomiędzy poszczególnymi formami barwnymi. W zakresie pH 3-9 zarówno krzywe absorpcji samego ligandu, jak i kompleksu z jonem metalu przecinają się w punkcie izobestycznym, charakterystycznym dla przejścia jednej formy barwnej w drugą. Badanie zależności absorpcji światła od pH przy długości fali ok. 570 m $\mu$  wskazuje, że barwna forma związana z utworzeniem się symetrycznej struktury mezomerycznej barwnego układu pojawia się w przypadku kompleksu już przy pH ok. 3, co dowodzi chelatowania jonu metalu grupami fenolowymi wskaźnika. Dla oranżu ksylenolowego wyznaczono optymalny zakres pH, w którym nie ma prawie zróżnicowania w wartościach absorpcji światła poszczególnych jonów lantanowców, umożliwia to zastosowanie tego odczynnika do oznaczania sumy pierwiastków ziem rzadkich.

Skład kompleksów z pierwiastkami ziem rzadkich kompleksonów S badano metodą zmian ciągłych Joba oraz przez miareczkowanie spektrofotometryczne. Z przeprowadzonych pomiarów wynika stosunek reagentów 1:1. Biorąc pod uwagę względy przestrzenne, uniemożliwiające utworzenie kompleksów jednordzeniowych należy przyjąć, że kompleksy S tworzą z lantanowcami kompleksy dwurdzeniowe Me<sub>2</sub>L<sub>2</sub>.

Analogiczne badania przeprowadzono dla kompleksonów pochodnych ftalein. Stwierdzono, że tylko w przypadku tymolftaleksonu występuje zróżnicowanie absorpcji światła dla kompleksu wskaźnika z pierwiastkami ziem rzadkich w porównaniu z samym wskaźnikiem. Maksymalne zróżnicowanie absorpcji występuje w zakresie pH 9,5-11, jednak w odróżnieniu od oranżu ksylenolowego wartości ekstynkcji dla kompleksów poszczególnych pierwiastków ziem rzadkich w maksimum absorpcji przy ok. 590 m $\mu$  różnią się dość znacznie.

Z badania składu kompleksu metodą zmian ciągłych Joba i miareczkowaniem spektrofotometrycznym wynika, że tymolftalekson tworzy z pierwiastkami ziem rzadkich kompleksy

o składzie  $Me:L = 2:3$ . Stanowi to dalsze potwierdzenie założenia o tworzeniu dwurdzeniowych kompleksów z lantanowcami przez kwasy poliamino-poliocetowe pochodne ftalein i sulfoftalein.

Przeprowadzono obliczenie stałej tworzenia kompleksu tymolftaleksonu z  $Nd^{3+}$  w oparciu o graficzną metodę Schwarzenbacha, zmodyfikowaną dla kompleksów wielordzeniowych przez Buděšínskiego.

Oranż ksylenolowy i tymolftalekson zastosowano do spektrofotometrycznego oznaczania mikrogramowych ilości jonów pierwiastków ziem rzadkich w obszarze widzialnym. Oranż ksylenolowy pozwala na oznaczanie zarówno sumy pierwiastków ziem rzadkich, jak też indywidualnych jonów w zakresie pH ok. 5,5 tymolftalekson jest odpowiednim odczynnikiem jedynie do oznaczania pojedynczych pierwiastków w zakresie pH ok. 9,5. W przypadku tymolftaleksonu znacznie mniejszy jest wpływ wielu anionów na wielkość błędu oznaczenia. Żaden z badanych odczynników nie wykazuje selektywności umożliwiającej oznaczanie jonów  $Me^{3+}$  pierwiastków ziem rzadkich obok siebie.