

SPEKTROFOTOMETRYCZNE BADANIA KOMPLEKSÓW PIERWIASTKÓW ZIEM RZADKICH Z TYMOLFTALEKSONEM II. SKŁAD I BUDOWA KOMPLEKSÓW

Danuta PRAJSNAR i Tadeusz PUKAS

Katedra Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej, Gliwice

W poprzedniej pracy¹⁾ opisane zostały wyniki badań nad zastosowaniem tymolftaleksonu (TMP) (3,3'-bis/N,N-dwukarboksymetylo/-aminometylo-tymolftaleina) do spektrofotometrycznego oznaczania śladowych ilości pierwiastków ziem rzadkich.

W pracy niniejszej przedstawiono badania dotyczące ustalenia składu kompleksów TMP z pierwiastkami ziem rzadkich, zilustrowane na przykładzie kompleksu Nd^{3+} z kwasem tymolftaleksanowym^{*} (KTMP) oraz podjęto próbę wyjaśnienia budowy tych kompleksów.

Skład kompleksu Nd^{3+} z KTMP zbadano metodą zmian ciągłych Joba oraz metodą miareczkowania spektrofotometrycznego²⁾. Pomiar absorpcji światła przeprowadzono w kiuwetach szklanych względem wody przy długości fali $\lambda = 594$ nm, pH roztworów ustalano buforem octanowym.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki

Kwas tymolftaleksanowy (KTMP) otrzymano z handlowego tymolftaleksonu (TMP) f-my POCh Gliwice w następujący sposób: do 2,0 g handlowego TMP dodano ok. 10 ml wody oraz 18 ml 5%owego roztworu HCl (osad rozpuszcza się), przesączono, do przesączu wprowadzano 12 ml 5%owego roztworu NaOH i odsączono wydzielony osad. Produkt ten dwukrotnie przekryształizowano z rozcieńczonego kwasu octowego (1:3). Otrzymano jasno kremowy osad o t.t. 141°C (z rozkładem).

Analiza: dla wzoru $C_{38}H_{44}O_{12}N_2$ obliczono 3,88% N
otrzymano 3,72% N

KTMP przy dłuższym przechowywaniu zmienia swój molowy współczynnik absorpcji światła (trwała jest sól dwusodowa). Roztwory KTMP o odpowiednich stężeniach otrzymano przez rozpuszczenie odważek w roztworze buforu octanowego.

^{*}) Ze względu na niestałość składu handlowego TMP (sól dwusodowa) do badań składu kompleksów stosowano oczyszczony wolny kwas tymolftaleksanowy.

Wzorcowy roztwór Nd^{3+} o stężeniu 1 g/l sporządzono analogicznie jak w pracy¹⁾.

Bufor octanowy. Roztwory dla zakresu pH 8,5—9,5 sporządzano z 0,1 n roztworu CH_3COOH i 0,1 n roztworu NH_3 .

Destylowany kwas octowy lodowaty i amoniak.

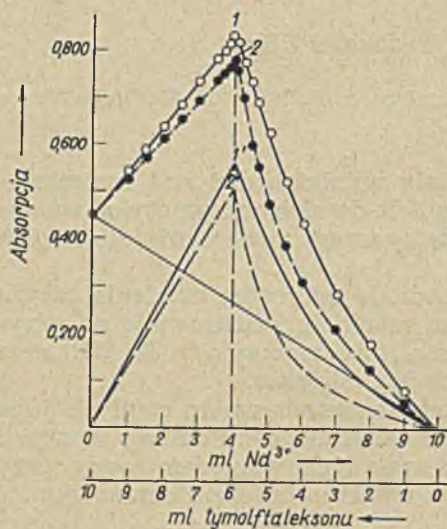
Do sporządzenia wszystkich roztworów stosowano wodę redestylowaną.

Aparatura

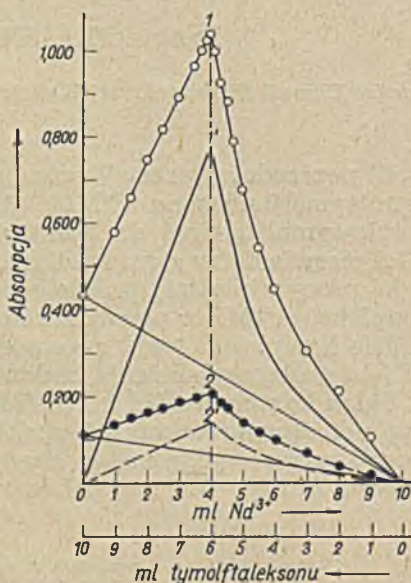
Spektrofotometr Zeiss VSU 1, kiuwety szklane 0,5 cm, 1 cm i 2 cm.

Pehameter-Radiometer typ 22.

Wyniki badań składu kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z KTMP przedstawiono na rysunkach 1, 2 i 3. Uzyskane wyniki wskazują, że KTMP tworzy z pierwiastkami ziem rzadkich w roztworze alkalicznym kompleksy o stosunku metalu do ligandu $\text{Me}^{3+} : \text{L} = 2 : 3$. Wynikający



Rys. 1. Zależność absorpcji światła od stosunku molowego KTMP do Nd^{3+} — metoda zmian ciągłych Joba. 1 — $[\text{Nd}^{3+}] + [\text{KTMP}] = 1,0 \cdot 10^{-4}$ m; kiuwety szklane 0,5 cm, $\lambda = 594$ nm, pH = 9,5; 2 — $[\text{Nd}^{3+}] + [\text{KTMP}] = 0,25 \cdot 10^{-4}$ m; kiuwety szklane 2 cm, $\lambda = 594$ nm, pH = 9,5. 1' i 2' — uwzględniono absorpcję ligandu

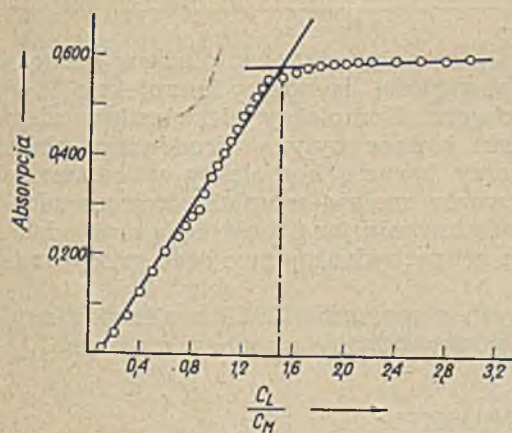


Rys. 2. Zależność absorpcji światła od stosunku molowego KTMP do Nd^{3+} — metoda zmian ciągłych Joba. 1 — $[\text{Nd}^{3+}] + [\text{KTMP}] = 1,0 \cdot 10^{-4}$ m; 2 — $[\text{Nd}^{3+}] + [\text{KTMP}] = 0,25 \cdot 10^{-4}$ m. Kiuwety szklane 1 cm, $\lambda = 594$ nm, pH = 8,6. 1' i 2' — uwzględniono absorpcję ligandu

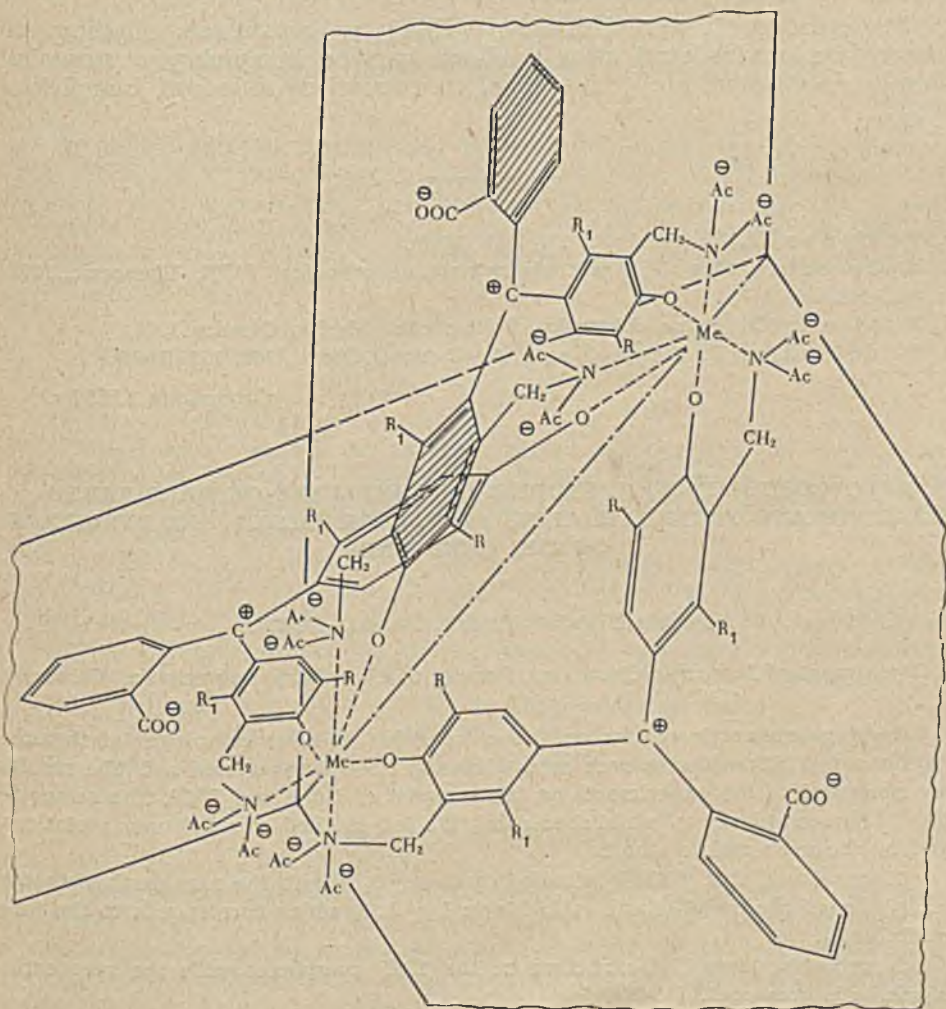
stąd skład kompleksu Me_2L_3 jest stały przy zmianie stężenia reagentów, jak również przy stosowanej zmianie pH roztworów (8,5—9,5) (rys. 1, 2).

Niewielkie przesunięcie krzywych Joba przy zmianie stężenia reagentów i zachowaniu stałej wartości $c \cdot l$ (gdzie c — stężenie ogólne reagentów, l — grubość kiuwety) wskazuje na dość znaczną trwałość kompleksu. Kształt krzywych Joba w obszarze niższych stężeń KTMP świadczyć może o powstawaniu w tych warunkach hydroksykompleksów.

Powstawanie dwurdzeniowych kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z TMP o składzie Me_2L_3 zgodne jest z wnioskiem o tworzeniu się



Rys. 3. Zależność absorpcji światła od stosunku molowego KTMP do Nd^{3+} — metoda miareczkowania spektrofotometrycznego. $C_M = 0,25 \cdot 10^{-4}$ g Nd^{3+}/l . Kiuwety szklane 0,5 cm, $\lambda = 594$ nm, pH = 9,5



Rys. 4. Uproszczony wzór kompleksów TMP z jonami Me^{3+} pierwiastków ziem rzadkich

bimerycznych kompleksów Me_2L_2 — w przypadku kompleksów pochodnych sulfoftalein^{3,4}. Zwiększenie zawartości ligandu w kompleksie TMP spowodowane jest zmianą pH roztworu. Kompleksy pierwiastków ziem rzadkich z pochodnymi sulfoftalein badane były w środowisku słabo kwaśnym, podczas gdy TMP tworzy barwne kompleksy w roztworze alkalicznym. Ze wzrostem pH roztworów maleją kompleksotwórcze własności grup karboksylowych, a w chelatowaniu jonu Me^{3+} będą brać udział silniej kompleksotwórcze fenolowe grupy hydroksylowe oraz grupy aminowe.

Przypuszczalną budowę barwnych kompleksów TMP z pierwiastkami ziem rzadkich można przedstawić w uproszczony sposób, jak na rys. 4.

WNIOSKI

Stwierdzono, że tymolftalekson (TMP) w roztworze alkalicznym tworzy z pierwiastkami ziem rzadkich barwne kompleksy o stosunku metalu do ligandu $\text{Me}^{3+} : \text{L} = 2 : 3$, co odpowiada składowi kompleksu Me_2L_3 .

LITERATURA

1. Prajsnar D., *Chem. Anal.*, 11, 1111 (1966).
2. Świętosławska J., *Spektrofotometria absorpcyjna*, PWN, Warszawa 1962, str. 448.
3. Prajsnar D., *Praca doktorska*, Politechnika Śląska, Gliwice 1964.
4. Buděšinsky B., Bezdekova A., *Z. anal. Chem.*, 196, 172 (1963).

Otrzymano 1.II.66 r.

SPECTROPHOTOMETRIC STUDIES OF COMPLEXES OF RARE EARTH ELEMENTS AND THYMOLPHTALEXONE. II. COMPOSITION AND STRUCTURE OF THE COMPLEXES

Danuta PRAJSNAR and Tadeusz PUKAS

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Politechnika, Gliwice

Spectrophotometric studies on the composition of some complexes of thymolphalexone (TMP) with the rare earth elements have been carried out. The results are presented of the experiments on the complex of Nd^{3+} and TMP. The composition of the complex was established using the Job method of continuous variations and by the mole ratio method.

It was found that TMP in alkaline medium gives with the rare earth elements complexes of the metal-ligand ratio $\text{Me}^{3+} : \text{L} = 2 : 3$, which corresponds to the formula Me_2L_3 .

A probable, simplified structure of the TMP complexes with the rare earth elements is presented.

dr Danuta Prajsnar
doc. dr inż. Tadeusz Pukas

Katedra Chemii Nieorganicznej, Politechnika Śląska, Gliwice, ul. M. Strzody 23