Stanisław Grochowski

STUDIUM WŁAŚCIWOŚCI KOMPLEKSOTWÓRCZYCH 8,8'-DIHYDROKSY-5,5'-DIFUCKINOLILU Z JONAMI GALOWYMI, GLINOWYMI I ŻELAZOWYMI

Praca wykonana w Katedrze Chemii Nieorganicznej Politechniki Śląskiej i przedstawiona Radzie Wydziału Chemicznego w celu uzyskania stopnia naukowego doktora.

Promotor

Doc.dr inż. Tadeusz Pukas

Gliwice 1969

541.572.54 : 547.831/832 : 543 (043)

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Gliwice

R-315

AD 70/69

Składam serdeczne podziękowanie
Panu Docentowi Tadeuszowi Pakscowi
za życzliwe rady i cenne wskazówki
udzielane mi podczas wykonywania
niniejszej pracy

SPIS TREŚCI

		strona
Rozdział I.	Wstęp	1
Rozdział II.	Odczynniki organiczne stosowane w analizie nieorganicznej zawierające donorowy azot i soletwórczą grupę wodorotlenową	4
	1. Budowa tworzących się połączeń 8-hydroksychinoliny z kationami	7
	1.1. Zastosowanie 8-hydroksychinoliny w analizie chemicznej nieorganicznej	
	1.1.2. Metody wagowe	
	1.1.3. Metody objętościowe	
	1.1.4. Metody kolorymetryczne	
Rozdział III.	Ogólna charakterystyka 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu (DDCh)	15
	1. Metody otrzymywania DDCh	17
	2. Właściwości fizyczne i chemiczne DDCh	18
	3. Połączenia DDCh z kationami dwu- i trójwartościowymi	19
Rozdział IV.	Otrzymywanie DDCh i badanie jego właściwości	22
	1. Otrzymywanie DDCh	24
	2. Badanie czystości DDCh	27
	3. Widmo DDCh w podczerwieni	29
	4. Widmo DDCh w nadfiolecie i świetle widzialnym	31

strona

4.1. Widmo DDCh w środowisku kwaśnym i zasadowym

4.2. Badanie rozpuszczalności DDCh w rozpuszczalnikach organicznych

4.2.1. Widma DDCh w nadfiolecie i świetle widzialnym w rozpuszczalnikach organicznych

5. Porównanie widm DDCh z widmami 8-hydroksychinoliny 43

Rozdział V. Reakcje jonów galowych z DDCh 45

Rozdział VI. Reakcje jonów glinowych z DDCh 79

Rozdział VII. Reakcje jonów żelazowych z DDCh 89

Wnioski 97

Literatura 99

Streszczenie 102

R O Z D Z I A Ł I

W S T Ę P

Wyniki szeregu prac podstawowych nad połączeniami związków organicznych z kationami metali pozwoliły na ustalenie składu i właściwości fizyko-chemicznych badanych połączeń a niekiedy na praktyczne zastosowanie tych właściwości np. do oznaczeń analitycznych. Wykorzystując poznane właściwości tworzących się połączeń można zajmować się zarówno osadami otrzymanymi metodą preparatywną lub roztworami tworzących się połączeń.

Metoda preparatywna była podstawą rozwoju chemii związków kompleksowych, nie daje ona jednak dostatecznej charakterystyki tych związków w roztworach. Wiele zagadnień ważnych dla praktycznego wykorzystania kompleksów przy zastosowaniu metody preparatywnej pozostaje bez odpowiedzi. Za pomocą metody preparatywnej można wyjaśnić warunki wydzielania poszczególnych kompleksów w postaci stałej. Wydzielenie związków w postaci stałej pozwala dokładnie zbadać jego strukturę metodą np. rentgenograficzną. Badanie struktury, chociaż ma duże znaczenie dla teorii budowy, nie wyjaśnia jednak zagadnienia trwałości kompleksu ani jego własności chemicznych. Metoda preparatywna była pożyteczna w pierwszym etapie badania związków kompleksowych. Dzięki niej stwierdzono istnienie dużej ilości reakcji kompleksowania, przygotowano materiał dla systematyki kompleksów i dla rozwoju teorii ich budowy.

Jednak preparatywna metoda nie daje najczęściej nawet jakościowej charakterystyki najważniejszych właściwości kompleksów i swoistej formy przejawiania się więzi chemicznej, trwałości, właściwości chemicznych kompleksów w roztworach i ich zastosowania. Kompleksy otrzymuje się i stosuje najczęściej

w roztworach. Tymczasem w metodzie preparatywnej badanie rozpoczyna się od wydzielenia kompleksu z roztworu, w którym ten kompleks powstał i w którym reagował z innymi składnikami. W celu praktycznego wykorzystania roztworów kompleksów i ich charakterystyki konieczne było opracowanie i stosowanie metody opartej na badaniu równowag. Metoda badania równowag jest pod wieloma względami przeciwieństwem metody preparatywnej. Jednak metody te nie wykluczają się wzajemnie, chociaż nie mogą się zastępować. W zależności od charakteru badanych zjawisk należy wybierać tę lub inną metodę jako podstawową metodę badania.

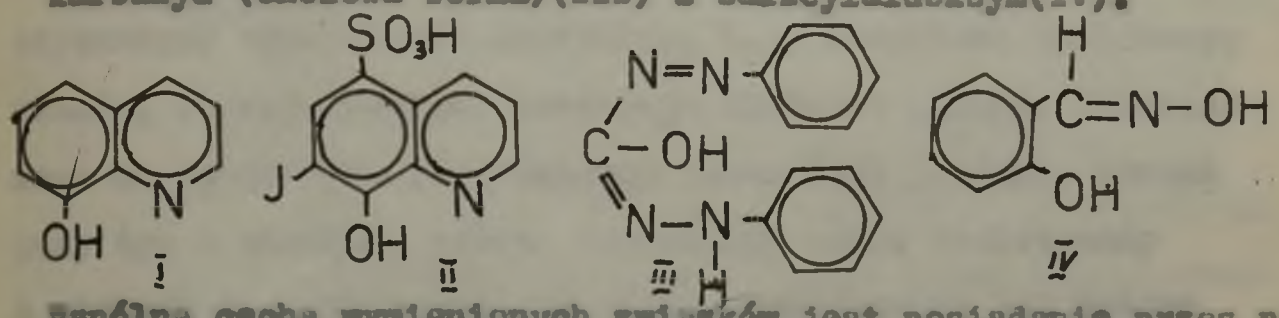
Zastosowanie fizyko-chemicznej metody analizy kompleksów w roztworze pozwoliło na rozwiązanie wielu teoretycznych i praktycznych zadań z dziedziny chemii związków kompleksowych. Metody fizyko-chemicznej analizy roztworów, w szczególności roztworów związków kompleksowych, wykorzystują różne własności kompleksów w roztworze. Najczęściej stosowane są metody optyczne i elektrometryczne.

Celem pracy było zbadanie zdolności reagowania 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu z jonami galu, glinu i żelaza(III), stwierdzenie ewentualnego powstawania kompleksów oraz zbadanie ich składu i trwałości. 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolil składa się z dwóch "członów" 8-hydroksychinoliny, odczynnika szeroko stosowanego w analizie chemicznej. To związkowanie drobiny powinnoby zwiększyć czułość użytego związku do oznaczeń w stosunku do 8-hydroksychinoliny. Należało się natomiast spodziewać znacznego zmniejszenia się rozpuszczalności powstających kompleksów.

R O Z D Z I A Ł II

ODCZYNNIKI ORGANICZNE STOSOWANE W ANALIZIE NIEORGANICZNEJ ZAWIERAJĄCE DWUKROTNY AZOT I SOLOTWÓRCZĄ GRUPĘ WODOROTLENOWĄ

Wśród odczynników organicznych stosowanych w analizie nieorganicznej duże zastosowanie posiadają takie odczynniki jak 8-hydroksychinolina i jej pochodne(I), ferron(II), difenylokarbazyd (enolowa forma)(III) i salicylaldoksym(IV).



Wspólną cechą wymienionych związków jest posiadanie przez nie donorowego azotu i solotwórczej grupy hydroksylowej.

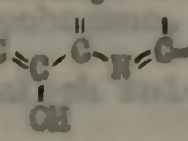
Według Kuźniecowa/1,2/ reakcje pewnych odczynników organicznych z jonami metali można przyrównać do prostych, podstawowych reakcji nieorganicznych tych jonów, jak strącanie siarczków, wodorotlenków (hydroliza) i innych. Ta t.zw. "hipoteza podobieństw" ułatwia zrozumienie wpływu pH na działanie odczynników organicznych.

Reakcje odczynników typu R-OH z jonami metali można przyrównać do reakcji wydzielania się wodorotlenków metali w wyniku hydrolizy. Wpływ pH w obu przypadkach jest podobny. Pierwiastki, których sole ulegają hydrolizie już przy małych wartościach pH (np. antymon, german, tytan) reagują z odczynnikami organicznymi zawierającymi enolowy hydroksyl w środowisku stosunkowo kwaśnym. Jony hydrolizujące trudniej (np. glin, tor) mogą reagować w roztworach mniej kwaśnych. Jony pierwiastków takich jak miedź, cynk, kobalt wymagają do reakcji środowiska obojętnego lub nawet słabo alkalicznego. Wreszcie jony takich pierwiastków jak wapń, stront, mogą reagować z odczynnikami organicznymi tego typu tylko w roztworach silnie alkalicznych. Tak więc na podstawie skłonności soli danego metalu do hydrolizy można czynić przybliżone wnioskowania na temat wartości pH odpowiedniej

dla reakcji z odczynnikami typu R-OH. Odczynniki zawierające grupę OH reagują na ogół z tymi pierwiastkami, których wodorotlenki są trudno rozpuszczalne.

Feigl /3,4/ wprowadził pojęcie specyficznego (charakterystycznego) ugrupowania atomowego, t.j. określoną kombinację atomów, której obecność warunkuje zdolność związku organicznego do reagowania z określonym jonem (lub jonami). Chodzi przy tym o reakcje, którym towarzyszy efekt analityczny a mianowicie wytrącanie się osadu, powstawanie lub zmiana zabarwienia. Grupę atomów określającą mechanizm reakcji analitycznej i warunkującą reakcję między odczynnikiem a jonem nieorganicznym nazywa się grupą funkcyjno-analityczną (inne określenia to elementarne ugrupowania atomowe lub funkcyjna grupa atomowa).

Selektywność działania odczynnika organicznego jest określona przede wszystkim przez naturę tych grup funkcyjnych - one bowiem wiążą się bezpośrednio z jonami danego pierwiastka.

Z wymienionych odczynników typu R-OH omówione dokładniej połączenia 8-hydroksychinoliny. Posiadana przez nią grupa funkcyjno-analityczna  różni się od grup funkcyjno-analitycznych pozostałych odczynników. Natomiast 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolil, będący tematem pracy posiada w drobinie dwie wyżej wymienione grupy, które w 8-hydroksychinolinie decydują o jej właściwościach analitycznych.

1. Budowa tworzących się połączeń 8-hydroksychinoliny z kationami

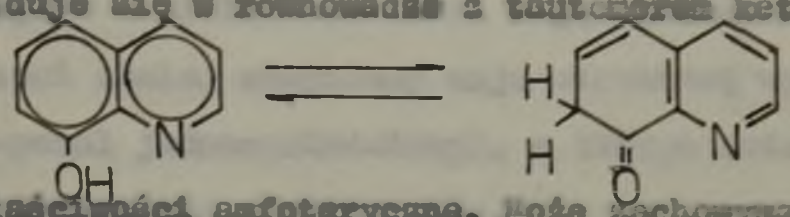
8-hydroksychinolina tworzy z metalami kompleksy chelatowe, których pierścienie chelatowe powstają w wyniku połączenia metalu z ligandem przez jedną wartościowość główną i jedną poboczną /5/. Związki dwuny z metalami należą do szczególnych przypadków kompleksów chelatowych zwanych solami wewnętrzno-kompleksowymi /6/. W wewnętrznych kompleksach ładunek jonu centralnego jest skompensowany przez ładunki wielokleszczowych ligandów i nie są one elektrolitami (jak np. oksychinolinian glinu).

Sole wewnętrzno-kompleksowe są trudno rozpuszczalne w wodzie, dobrze natomiast są rozpuszczalne w niepolarnych rozpuszczalnikach organicznych takich jak np. chloroform, czterochlorek węgla, benzen. Sole odznaczają się dużą odpornością chemiczną.

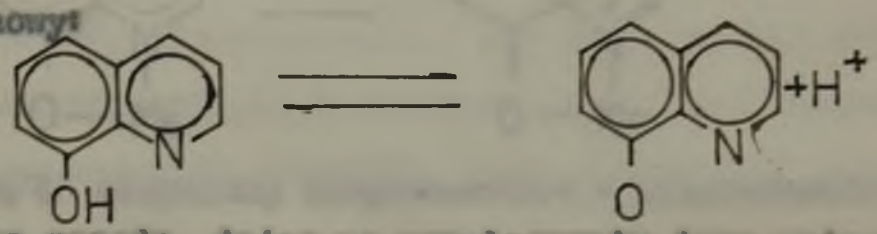
W tworzeniu wewnętrznych pierścieni kompleksów biorą udział wartościowości główne i poboczne. Możliwość utworzenia przez odczynnik organiczny trwałych związków wewnętrzno-kompleksowych związana jest z obecnością i wzajemnym położeniem w drobinie odczynnika t.zw. grupy soletwórczej i grupy koordynującej. Grupy te muszą być tak usytuowane, aby powstający pierścień zawierał nie mniej jak 4 i nie więcej jak 7 lub 8 atomów. Najtrwalsze są pierścienie 5-cio członowe, nieco mniej trwałe pierścienie 6-cio członowe /7,8,9,10/.

W oksynie grupą soletwórczą jest grupa hydroksylowa, a azot w drugim pierścieniu jest atomem koordynującym. Utworzone z metalami sole wewnętrzno-kompleksowe zawierają pierścienie 5-cio członowe.

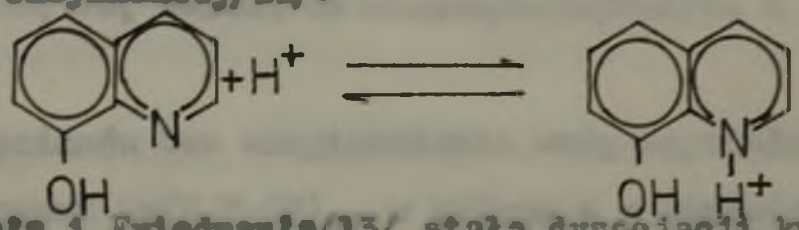
Pomiary magnetyczne Seguina/11/ dowiodły, że oksyna w postaci krystalicznej ma strukturę enolową. W roztworze forma enolowa znajduje się w równowadze z tautomerem ketonowym



Oksyna ma właściwości amfoteryczne. Może zachowywać się jak słaby kwas, dając w wyniku dysocjacji jon wodorowy i ujemny jon oksymianowy:



lub jak słaba zasada, dając po przyłączeniu jonu wodorowego dodatni jon oksyniaowy/12/:



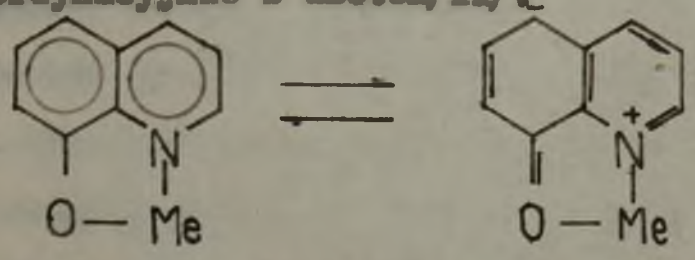
Według Stone'a i Friedman'a/13/ stała dysocjacji kwasowej oksyny wynosi $4,2 \cdot 10^{-11}$.

Roztwory odczynnika w środowisku bezwodnym są bezbarwne. Nawet małe ilości wody w roztworze powodują, że roztwory oksyny przybierają żółte zabarwienie. Jest to związane z przemianami tautomerycznymi drobin oksyny.

Roztwory oksyny w rozcieńczonym kwasie solnym i w rozcieńczonym ługu sodowym wykazują znaczną absorpcję światła w nadfiolecie/14/. Na krzywej absorpcji światła oksyny (tab.2,rys.2) w 0,1 n kwasie solnym (zależność log ε od długości fali) widać trzy maksima: 252 nm, 318 nm i 358 nm. Na prawo od trzeciego maksimum wielkość absorpcji światła wyraźnie opada i w zakresie widzialnym jest już bardzo mała. Podobnie przedstawia się krzywa absorpcji światła oksyny (tab.3,rys.3) 0,1 n wodorotlenku

sodu. Tu występują również trzy maksima absorpcji: 252 nm, 335 nm i 353 nm.

Oksyna reaguje z wieloma metalami dając trudno rozpuszczalne osady. W postaci stałej oksyniany mają strukturę wyrażoną wzorem I (Me-metal jednowartościowy), w którym metal jest związany koordynacyjnie z azotem/11/.



Według Feigla/4/ oksyniany rozpuszczalne w chloroformie mają strukturę wyrażoną wzorem II. Oksyniany, które nie mogą przechodzić w formę II, należą do nierozpuszczalnych w chloroformie /15/.

Skład oksynianów bez uwzględnienia wody krystalizacyjnej odpowiada wzorowi $Me(C_9H_6ON)_n$, w którym n = wartościowość metalu Me. Oksyniany niektórych wielowartościowych metali (Mo, Ti, V) mają wzory niezgodne z podanym wzorem ogólnym.

Oksyniany metali są trudniej rozpuszczalne niż odpowiednie wodorotlenki z wyjątkiem metali trójwartościowych/16/. Siarczki na ogół rozpuszczają się trudniej niż oksyniany.

Badania termograwimetryczne wykazały, że oksyniany zaczynają rozkładać się w temperaturze około 300°C. Przeprowadzenie oksynianów w tlenki wymaga temperatury 600-700°C.

1.1. Zastosowanie 8-hydroksychinoliny w analizie chemicznej nieorganicznej

Do analizy nieorganicznej 8-hydroksychinolinę wprowadzili Berg/17,18,19/ i Hahn/20,21/. 8-hydroksychinolina należy do bardzo znanych i szeroko stosowanych odczynników organicznych w nieorganicznej analizie ilościowej. Hollingshead/22/ wydał szczegółową monografię o oksynie i jej pochodnych i ich analitycznych zastosowaniach. W analizie ilościowej oksynę stosuje się w oznaczeniach wagowych, objętościowych i kolorymetrycznych.

1.1.1. Metoda wagowa

Metoda wagowa polega na strącaniu oksyniianu metalu, odsączeniu i przemyciu go a następnie suszeniu w temperaturze około 130°C. Oksyniany większości metali odznaczają się stałym dla danego metalu składem stechiometrycznym i są łatwe do sączenia i przemywania. Do strącania w środowisku octanowym stosuje się roztwór oksyny w rozcieńczonym kwasie octowym, a w środowisku alkalicznym stosuje się alkoholowy roztwór oksyny. Osady strąca się w temperaturze około 60°C dodając odczynnika tak, aby po zmieszaniu i opadnięciu osadu, roztwór nad osadem przybrał żółte zabarwienie, co wskazuje na pewien nadmiar odczynnika. Ciecz z osadem ogrzewa się, nie przekraczając 75°C. Osad przemywa się przeważnie wodą lub rozcieńczonym amoniakiem tak długo, aż przesącz stanie się zupełnie bezbarwny. Osad odsącza się w szklanym tyglu z porowatym dnem i suszy w temperaturze około 130°C/5/.

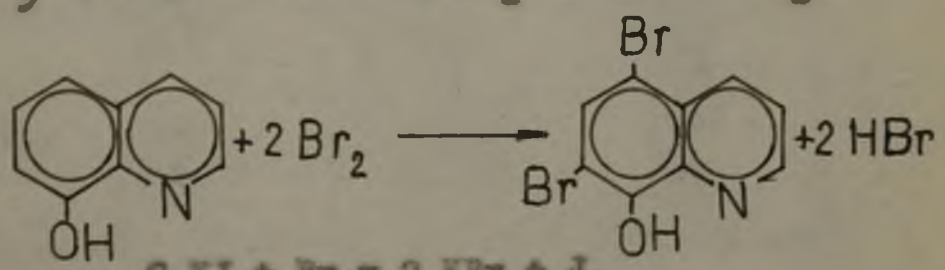
1.1.2. Metody objętościowe

Istnieje kilka metod objętościowych, opartych na różnych zasadach, oznaczania metali za pomocą 8-hydroksychinoliny. Najważniejszy jest sposób bromiano-jodometryczny, podany przez Berga/19/. Podstawą metody jest fakt, że 8-hydroksychinolina reaguje w kwaśnym roztworze ilościowo z bromem, dając 5,7-dwubromo-8-hydroksychinolinę.

Strącony, przesączony i przemyty oksynian danego metalu rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie solnym, dodaje do roztworu pewną ilość bromku potasowego i zadaje z biurety małymi porcjami mianowanego roztworu bromianu potasowego, starając się wprowadzić niewielki jego nadmiar. Bromian potasowy dodaje się do roztworu oksyny w obecności wskaźnika np. czerwieni metylowej. Następnie do badanego roztworu dodaje się jodku potasowego. Wydzielony, w ilości równoważnej do nadmiaru wprowadzonego bromianu potasowego, jod odmiareczkowuje się roztworem tiosiarczanu sodowego wobec skrobii.

Przebieg omówionych reakcji przedstawiają poniższe równania:

$$KBrO_3 + 5\ KBr + 6\ HCl = 3\ Br_2 + 6\ KCl + 3\ H_2O$$



$$2\ KJ + Br_2 = 2\ KBr + J_2$$

Z ilości zużytego mianowanego roztworu bromianu oblicza się ilość oznaczanego metalu.

1.1.3. Metody kolorymetryczne

Metody kolorymetryczne można podzielić na bezpośrednie i pośrednie.

Metody bezpośrednie

Większość oksyninanów metali rozpuszcza się w chloroformie i niektórych innych rozpuszczalnikach organicznych, nie mieszających się z wodą. Najprostszy sposób polega na ekstrakcji chloroformem i kolorymetrowaniu roztworów niektórych oksyninanów odznaczających się intensywnym zabarwieniem i rozpuszczalnością w chloroformie/30,31,32/.

Tablica 1. Długości fali maksimów absorpcji światła oksyninanów w chloroformie/33/

Metal	λ= nm	Metal	λ= nm
H	318	Co	420
Fe(III)	470 570	Ni	395
Al	390	Cu(II)	410
Ga	393	Th	378
In	400	V(V)	550 365
Tl(III)	400	Mo(VI)	370
Bi	395	U(VI)	430

Roztwór oksyninanu żelaza ma zabarwienie zielone, oksyninan wanadu brunatno-zielone. Inne oksyninany mają zabarwienie żółte (Al, Bi, Co, In, Mo, Mn, Ni, Sn).

Roztwory chloroformowe oksyninanów stosują się do prawa Beera w stężeniach do około 10 /ml.

Oksyniam magnezu rozpuszcza się w chloroformie w obecności amoniaku i cellosolwu butylowego, rozpuszczalnika mieszającego się z wodą. Zostało to wykorzystane do bezpośredniego kolorymetrycznego oznaczania magnezu/34,35,36/. Inni autorzy podają dalsze metody kolorymetrycznego oznaczania magnezu przy pomocy oksyny/37,26,27/.

Chrom(III) tworzy z oksyną zielonkawy osad. Po rozpuszczeniu absorpcję barwnego roztworu chloroformowego oksyniamu chromu mierzy się przy 410-425 nm/38/.

Oksyniam manganu daje barwny ekstrakt w chloroformie, nadający się do pomiarów kolorymetrycznych/31/.

Oksyniam miedzi można ekstrahować chloroformem i fotometrować barwny roztwór/31/.

Barwny roztwór oksyniamu molibdenu może być podstawą kolorymetrycznego oznaczania molibdenu/31/.

Westwood i Mayer/39/ oznaczają cer w żeliwie, kolorymetrując brunatny ekstrakt chloroformowy oksyniamu ceru(IV) - maksimum absorpcji światła przy 505 nm.

Oksyniam uranylu ekstrahuje się chloroformem. Żółto-brunatny roztwór wykorzystano do kolorymetrycznego oznaczania uranu. Optymalna długość fali do pomiarów 430 nm/40/.

Talwitie oznacza za pomocą oksyny wanad, kolorymetrując brunatny roztwór oksyniamu wanadu/41/.

Oksyniam akandu fotometruje się w maksimum absorpcji światła przy 370 nm/42/.

Gal, ind, tal reagują z oksyną dając żółte oksyniany, rozpuszczalne z żółtym zabarwieniem w chloroformie. Roztwory te wykorzystuje się do spektrofotometrycznego oznaczania galu, indu i talu/43,44/.

Oksyniam glinu rozpuszcza się w chloroformie z żółtym zabarwieniem, co wykorzystuje się do ekstrakcyjnego oddzielania i kolorymetrycznego oznaczania glinu/31/. Absorpcję barwnego roztworu chloroformowego mierzy się przy 390 nm na spektrofotometrze/45/.

Oksyniam żelazowy rozpuszcza się w chloroformie, dając zielony roztwór nadający się do kolorymetrycznego oznaczania żelaza/31/.

Metody pośrednie

Oksynę z rozkładu oksyniamu metalu sprzęga się z diazowanym kwasem sulfanilowym i otrzymuje się barwnik, co jest podstawą kolorymetrycznego oznaczania małych ilości metali strącanych jako oksyniany/23,24/.

Oksyna redukuje w środowisku alkalicznym niektóre heteropolikwasy - fosforowolframowe, molibdenowolframowe i fosforowolframowomolibdenowe. W wyniku tej reakcji otrzymuje się roztwory z intensywnym niebieskim zabarwieniem, zawierające wolfram lub molibden na niższym stopniu utlenienia, nadające się do pomiarów kolorymetrycznych/25/.

Pewne osady chinolinianów np. chinolinian magnezu można w środowisku mniej kwaśnym przeprowadzić w trwały intensywnie zabarwiony oksyniam żelazowy, który następnie ekstrahuje się chloroformem i mierzy absorpcję światła barwnego roztworu/26,27/. Można też odsączony oksyniam żelazowy rozpuścić w alkoholu i ten roztwór kolorymetrować/28/.

Davidson/29/ oznacza metale spektrofotometrycznie, roztwarzając oksyniany w kwasie i wykorzystując widmo absorpcyjne w nadfiolecie samej oksyny. Pomiar absorpcji światła wykonuje przy 358 nm.

R O Z D Z I A Ł III

OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA

8,8'-DIHYDROKSY-5,5'-DICHINOLILU (DDCH)

Szczególnie cenne własności analityczne mają takie związki jak 2,2'-dwupirydyl, 2,2'-dwuchinolil, fenantrolina oraz kwas 2,2'-dwucynchoninowy /46/. W powyższych związkach powtarza się sprzężenie pierścieni heterocyklicznych w położeniu dwa i dwa prim. Z tego względu początkowo próbowano otrzymać 8,8'-dwuhydroksy-2,2'-dwuchinolil, który to związek łączyłby opisane własności analityczne 8-hydroksychinoliny z własnościami analitycznymi wymienionych związków. W literaturze nie znaleziono żadnej wzmianki o otrzymaniu tego związku.

Próby syntezy 8,8'-dwuhydroksy-2,2'-dwuchinolilu przeprowadzono dwiema metodami:

1. Na drodze dehydrokondensacji 8-hydroksychinoliny analogicznie do syntezy 2,2'-dwuchinolilu z chinoliny.
   Do kolbki okrągłodennej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną wprowadzono 85 g 8-hydroksychinoliny i 20 g katalizatora niklowego typu W-4ka i zawartość kolbki ogrzewano 1 godzinę pod ciśnieniem 15-20 mm Hg do wrzenia. (Temperatura mieszaniny reakcyjnej wynosiła około 140°C).
2. Na drodze syntezy Friedländera przez kondensację dwuacetylu z 2-amino-3-metoksy-benzaldehydem (syntetyzowanym przeze mnie), według przepisu na kondensację o-aminobenzaldehydu z dwuacetylem /47/.

Obie próby, mimo kilkakrotnego powtarzania, dały negatywne wyniki.

Z teoretycznie możliwych 21 dwuchinolili podstawionych grupami hydroksylowymi w położeniach osiem i osiem prim najłatwiej preparatywnie dostępny okazał się 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolil.

1. Metody otrzymywania DDCh

Dotychczas opisano w literaturze dwie metody otrzymywania 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu:

1. Na drodze syntezy Skraupa.
2. Przez kondensację dwóch drobin 8-hydroksychinoliny do układu dwuchinolilowego.

Bratz i Niementowski/48/ otrzymali 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolil wyżej wymienionymi metodami, a Phillips i współpracownicy/49/ zmodyfikowali drugą metodą.

Produktem wyjściowym do syntezy Skraupa jest 4,4'-dwuhydroksy-3,3'-dwuaminodwufenyl. Otrzymuje się go przez nitrowanie 4,4'-dwuhydroksy-dwufenylu a następnie redukcję otrzymanego związku dwunitrowego. Preperatykę otrzymania 4,4'-dwuhydroksydwufenylu opisał Hirsch/50/. Kunze/51/ podał wskazówki otrzymania 3,3'-dwunitro-4,4'dwuhydroksydwufenylu. Poleca on działać na roztwór dwuhydroksydwufenylu w kwasie octowym potrzebną ilością kwasu azotowego o gęstości 1,45 w temperaturze 20-100°C. J.van Alphen/52/ przeprowadza nitrowanie przez działanie 100% kwasem azotowym na roztwór 4,4'-dwuhydroksydwufenylu w bezwodniku octowym.

Brak dokładnego przepisu preparatywnego otrzymywania 3,3'-dwunitro-4,4'-dwuhydroksydwufenylu skłonił mnie do podjęcia prób, w wyniku których opracowano szczegółowy sposób postępowania.

Wzmianki literaturowe polecają następujący tok postępowania przy redukcji 3,3'-dwunitro-4,4'-dwuhydroksydwufenylu. Kunze/51/ poleca redukcję cyną metaliczną wyżej wymienionego związku w ośrodku kwasu solnego, a po usunięciu cyny (bez podania sposobu) zadanie gorącego wodnego roztworu chlorowodorku amino-

związku amoniakiem, co powoduje wypadanie z roztworu 3,3'-dwuamino-4,4'-dwuhydroksydwufenylu w postaci bezbarwnych igieł. Schütz/53/ proponuje redukcję chlorkiem cynawym. Po wielu próbach opracowano tok postępowania przy redukcji.
Syntezę Skraupa przeprowadzono według przepisu podanego przez Bratsa i Niementowskiego /48/.

Druga metoda polega na kondensacji dwóch drobin 8-hydroksychinoliny w obecności siarczanu żelazowego jako utleniacza. W czasie reakcji utrzymuje się pH w granicach 5-7 wkraplając roztwór wodorotlenku sodu (5%). Próby przeprowadzone drugą metodą dawały bardzo małe wydajności.

2. Właściwości fizyczne i chemiczne DDCh

Właściwości fizyczne i chemiczne dwuhydroksydwuchinolilu są następujące/48/: dwuhydroksydwuchinolil jest substancją stałą, krystalizuje w postaci jasno brązowych igiełek. Mięknie w kapilarze przy 310°C i topi się przy 320-322°C. W wodzie nierozpuszczalny, bardzo trudno rozpuszczalny w alkoholu i benzenie, nieco łatwiej rozpuszcza się we wrzącym kaylenie, z którego przy ochłodzeniu krystalizuje w jasno brązowawo-żółtych kryształach. Łatwo rozpuszczalny w nitrobenzenie. W kwasie octowym 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolil rozpuszcza się z żółtym zabarwieniem, po dodaniu wody związek nie wypada z roztworu, wydziela się dopiero przy ostrożnym zobojętnianiu amoniakiem. 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolil jest łatwo rozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach mineralnych i ługach.

Dwuchlorowodorek 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu $C_{18}H_{12}O_2N_2 \cdot 2\ HCl \cdot 2\ H_2O$ krystalizuje w postaci błyszczących, żółtych kryształów, łatwo rozpuszczalnych w rozcieńczonych

kwasach. Związek ten traci przy ogrzewaniu wodę krystalizacyjną i chlorowodór.

Wodny roztwór chlorowodorku 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu daje z chlorkiem cynawym i chlorkiem rtęciowym żółte, z chlorkiem miedziawym zielonkawo-brązowe osady, z chlorkiem żelazawym intensywne zielone zabarwienie, a po zagotowaniu lub dłuższym staniu czarny osad. Roztwór azotanu 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu daje z azotanem srebra żółty, bardzo trudno rozpuszczalny w wodzie osad.

Autorzy pierwszej syntezy/48/ zanotowali powyższe właściwości otrzymanej substancji, nie badając właściwości i charakteru powstających związków 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu z solami nieorganicznymi.

3. Połączenia DDCh z dwu- i trójwartościowymi kationami

Phillips i współpracownicy/49/ powtórzyli syntezę 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu drugą metodą oraz zsyntetyzowali cztery inne związki, w których istotnym elementem budowy były dwie reszty 8-hydroksychinolinowe. Wyżej wymienieni autorzy zbadali stałe dysocjacji trzech otrzymanych związków oraz widma pięciu związków w nadfiolecie i zakresie widzialnym w 0,1 n alkoholowym roztworze kwasu solnego i dla tych widm podali maksima absorpcji światła. Widma w podczerwieni podali dla czterech otrzymanych związków, fotometrowanych w stanie stałym (pastylkowanych z KBr). Podają oni również krzywe absorpcji światła trzech związków w ich maksimach w nadfiolecie w zależności od pH.

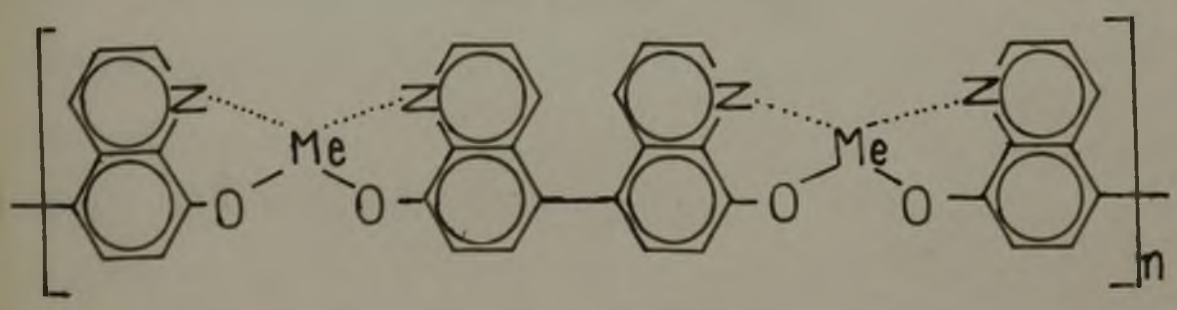
Jeśli chodzi o chelaty 8,8'dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu z jonami metali, to autorzy zbadali chelaty z jonem glinu

stwierdzając stosunek odczynnika do metalu jako 3:1 a stosunek 1:1 w związkach z jonami miedzi, niklu i cynku.

Praca E.Berga i A.Alama/54/ dotyczyła tylko chelatów 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu. Syntezę odczynnika przeprowadzono drugą metodą. Otrzymali oni w stanie stałym sześć chelatów DDCh: z jonami miedzi, cynku, kobaltu, niklu, manganu i kadmu i podali wyniki badań ilościowego składu otrzymanych związków.

Badania termicznej stabilności chelatów wykazały utratę masy od 3-16% i zakres rozkładów od 250-350°C. Badania promieniami X dowiodły, że chelaty zawierające kobalt i nikiel są bezpostaciowe, a z miedzią, cynkiem, manganem i kadmem są krystaliczne/54/.

Widma w podczerwieni potwierdziły budowę chelatową otrzymanych związków. Przypuszczalnie dwuwartościowe metale dają polimery chelatowe o poniższym wzorze:



Potwierdzeniem tej struktury jest zbadany stosunek 1:1 odczynnika do metalu/54/.

8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolil dawał barwne osady z 14 pospolitymi jonami (Au, Al, Co, Cd, Fe(II), Fe(III), Ga, Pb, Mn, Hg, Zn, Cu, U, Ni). Czułość tych reakcji może go kwalifikować jako odczynnik do wykrywania tych jonów. Najbardziej czułą okazała się reakcja z galem. Podobnie do 8-hydroksychinoliny odczynnik ten nie jest specyficzny. Autorzy podają

również, że otrzymane chelaty są bardzo trudno rozpuszczalne w pospolitych rozpuszczalnikach organicznych/54/.

Te dwie prace/49,54/ skłoniły mnie do szukania odpowiednich rozpuszczalników dla DDCh, by można przeprowadzić badania w roztworach i zbadania składu chelatów metali trójwartościowych.

R O Z D Z I A Ł IV.

OTRZYMYWANIE DDCb I BADANIE JEGO WŁAŚCIWOŚCI

W niniejszej pracy korzystano z następujących aparatów i odczynników.

Aparaty:

1. Spektrofotometr firmy Zeiss typ VSU-1
2. Spektrofotometr firmy Zeiss typ UR-10 z optyką z chlorku sodu i chlorku litu
3. Zestaw do chromatografii cienkowarstwowej firmy Chandon

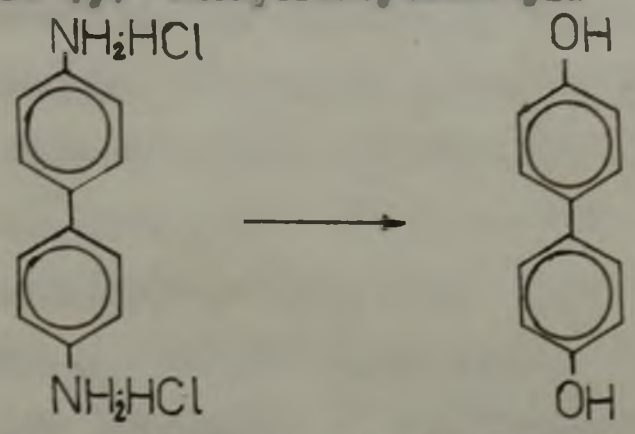
Odczynniki i roztwory:

1. 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolil - syntezowano. Badania na czystość otrzymanego związku przeprowadzono na drodze chromatografii cienkowarstwowej.
2. gal metaliczny 99,9999 % (produkcji węgierskiej)
3. glinu azotan cz.d.a. (firmy POCh Gliwice)
4. żelazowy azotan cz.d.a. (firmy POCh Gliwice)
5. dwumetyloformamid cz. (produkcji NRD)
6. 1,4-dioksan cz.d.a. (firmy Lenon - Łódź)
7. Rw I DDCh - Odważkę 0,1440 g DDCh rozpuszczono w dwumetyloformamidzie i uzupełniono dwumetyloformamidem do objętości 500 ml.
8. Rw II DDCh - Odważkę 0,1440 g DDCh rozpuszczono w dioksanie i uzupełniono dioksanem do objętości 500 ml.
9. Rw I Ga(III) - Odważkę 0,0697 g metalicznego galu roztworzono w 3 ml stężonego kwasu azotowego i rozcieńczono w kolbie miarowej wodą destylowaną do objętości 1 litra.
10. Rw I Al(III) - Odważkę 0,3752 g azotanu glinu rozpuszczono w wodzie destylowanej i uzupełniono wodą do objętości 1 litra.
11. Rw I Fe(III) - Odważkę 0,4040 g azotanu żelazowego rozpuszczono w wodzie destylowanej i uzupełniono wodą do objętości 1 litra.

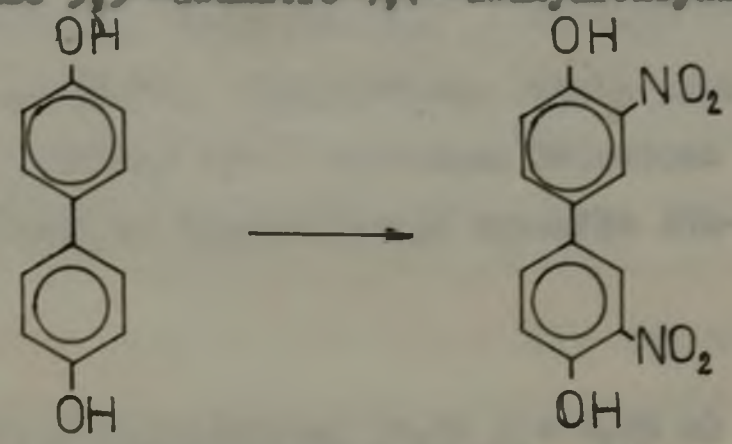
1. Otrzymywanie DDCh

Używany w dalej opisanych badaniach 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolil otrzymywano w następujących czterech syntezach:

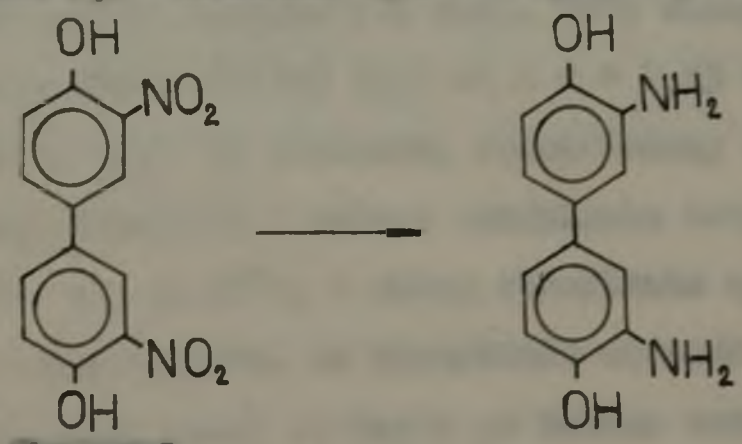
1. Otrzymanie 4,4'-dwuhydroksydwufenylu



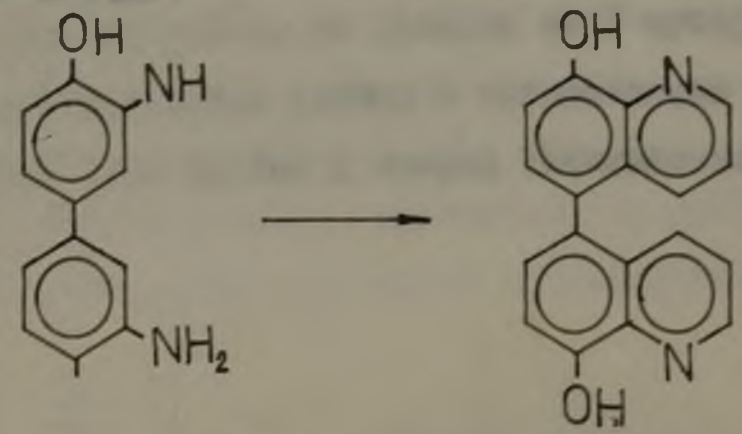
2. Otrzymanie 3,3'-dwunitro-4,4'-dwuhydroksydwufenylu



3. Otrzymanie 3,3'-dwuamino-4,4'-dwuhydroksydwufenylu



4. Synteza Skrauppa



ad 1.

Dwochlorowodorek benzydyny (35 g = 0,135 m) rozpuszczono w 500 ml wody. Otrzymany roztwór rozcieńczono wodą do 2,5 l i zadano stęż. kwasem siarkowym (100 g = 1,02 m). Wytrącił się biały osad siarczanu benzydyny. Następnie wkraplano przy ciągłym mieszaniu, w ciągu 40 minut, roztwór wodny azotynu sodu (20 g = 0,29 m) w temp. 0-10°C. Osad siarczanu benzydyny rozpuścił się całkowicie. Klarowną ciecz doprowadzono do wrzenia przez wprowadzenie żywej pary. Po 20 minutach gotowania, wobec ustania wydzielania azotu uznano, że rozkład soli dwuazoniowej jest całkowity. Po ostygnięciu odsączono surowy 4,4'-dwuhydrodwufenyl. Otrzymano 23,9 g surowego produktu, co stanowi 95 % wydajności teoretycznej. Surowy produkt przekrystalizowano z lodowatego kwasu octowego. Zmierzona temperatura topnienia produktu po krystalizacji wynosiła 274-276°C.

ad 2.

4,4'-dwuhydroksydwufenyl (5,58 g = 0,03 m) rozpuszczono w lodowatym kwasie octowym i w temp. 35°C wkraplano przy ciągłym mieszaniu kwas azotowy (3,5 ml o d = 1,45 t.j. 3,92 g HNO_3 = 0,062 m, t.j. 3% nadmiaru, rozcieńczony do 20 ml lodowatym kwasem octowym). W czasie wkraplania temperatura roztworu podniosła się do 40°C. W miarę wkraplania wypadał pomarańczowy osad nitrozwiązku. Po wkroplaniu mieszano godzinę, następnie odsączono osad i przemyto go kwasem octowym. Otrzymano 7,6 g surowego produktu, co stanowi 92 % wydajności teoretycznej. Przekrystalizowana próbka z nitrobenzenu wykazywała t.t. 279-282°C, co jest zgodne z danymi literaturowymi.

ad 3.

W kolbie z chłodnicą zwrotną ogrzano do wrzenia zawiesinę 3,3'-dwunitro-4,4'-dwuhydroksydwufenylu (2,76 g = 0,01 m) w lodowatym kwasie octowym (30 ml) i dodano wiórki metalicznej cyny (3,6 g = 0,03 m). Następnie do wrzącego roztworu wkraplano stęż.kwas solny (15 ml) w ciągu godziny. W czasie reakcji ilość zawiesiny stopniowo zmniejszała się. Pod koniec redukcji zaczął wypadać addycyjny związek z chlorkiem cynowym. Zanik pomarańczowej barwy roztworu nad osadem pochodzącej od dwunitrozwiązku uznano za koniec redukcji. Po redukcji odsączono powstały osad, roztwór poredukcyjny podgęszczono pod próżnią i razem z osadem rozpuszczono w małej ilości wody i wysycano siarkowodorem do całkowitego wytrącenia cyny w postaci siarczku. Odwirowane osady siarczków cyny ekstrahowano kilkakrotnie gorącą wodą. Ekstrakty wodne ponownie wysycano siarkowodorem i po odwirowaniu osadów połączono z głównym przesączem. Wodny roztwór dwuminodwuhydroksydwufenylu zagęszczono pod próżnią do początku wypadania osadu, a następnie wytrącono chlorowodorek aminozwiązku stężonym kwasem solnym. Odsączony osad rozpuszczono w małej ilości wody na gorąco i również na gorąco wytrącono wolny aminozwiązek roztworem amoniaku (1:1). Osad suszono w eksikatorze próżniowym.

ad 4.

3,3'-dwuamino-4,4'-dwuhydroksydwufenyl (4,53 g = 0,02 m) roztarto w moździerzu porcelanowym z pięciotlenkiem arsenu (5,6g= 0,024 m) i gliceryną (15 g). Roztartą masę przeniesiono do kolby okrągłodennej (poj.250 ml) i dodano stęż.kwasu siarkowego (25g). Zawartość kolby ściemniała i rozgrzała się. Tę półpłynną masę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną na łaźni ze stopu Wooda w temp. 140-180°C przez 2,5 godz. W czasie reakcji zachodziło

silne pienienie. Po reakcji zawartość kolby rozcieńczono wodą (200 ml) i na ciepło odsączono. Przesącz koloru brązowego zobojętniono 10 % roztworem wodorotlenku sodu do pH 7. Wypadł osad surowego produktu koloru jasno brązowego. Otrzymano 2,4 g surowego produktu, co stanowi 41 % wydajności teoretycznej. Surowy 8,8'-dwuhydroksy-5,5'dwuchinolil krystalizowano z dwumetyloformamidu. Po krystalizacji otrzymano związek w postaci drobnych jasno brązowych igieł.

2. Badanie czystości DDCh

Badanie czystości 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu przeprowadzono na drodze chromatografii cienkowarstwowej. Na tej drodze były badane podobne związki jak 2,2'-dwuchinolil i 4,4'-dwumetylo-2,2'-dwuchinolil /55/.

Płytki szklane o wymiarach 20x20 cm pokrywano odpowiednimi zawiesinami w sposób standartowy. W badaniach korzystano z zestawu do chromatografii cienkowarstwowej firmy Shandon.

W trakcie badań przeprowadzono szereg następujących doświadczeń nad ustaleniem optymalnych warunków rozdziału 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu od zanieczyszczeń.

1) adsorbent - żel krzemionkowy G (Kieselgel G) - E.Merck)

rozpuszczalniki: czterochlorek węgla : alkohol izopropylowy (50:3)

benzen : metanol (50:5)

benzen : metanol : kwas octowy (50:5:1)

benzen : metanol : pirydyna (50:5:1)

benzen : aceton (40:20)

benzen : aceton : dioksan (40:20:20)

2) adsorbent - żel krzemionkowy H (Kieselgel H - E.Merck)

rozpuszczalniki: benzen : metanol (50:5)

metanol : benzen (40:10)

benzen

dioksan

3) adsorbent - ziemia okrzemkowa G (Kieselgur G - E.Merck)

rozpuszczalnik: benzen

4) adsorbent - poliamid (Polyamid Pulver - E.Merck)

rozpuszczalniki: benzen : metanol (50:5)

etanol : woda (30:20)

benzen : metanol : kwas octowy (45:8:4)

benzen : dioksan (25:25)

benzen : dioksan (35:15)

benzen : dioksan (20:30)

benzen : dioksan : metanol (25:25:5)

benzen : etanol : dioksan (50:5:5)

benzen : metanol : dioksan (50:5:2)

benzen : metanol : dioksan (50:5:3)

Z przebadanych układów adsorbent-rozpuszczalniki najlepsze warunki rozdziału uzyskano na adsorbencie poliamidowym stosując jako rozpuszczalniki benzen : metanol : dioksan (50:5:3). Chromatogramy wywoływano odczynnikiem na fenole. Odczynnik ten stanowiły dwa roztwory mieszane przed użyciem w stosunku 1:1.

a) 1 %-owy roztwór $K_3Fe(CN)_6$ w mieszaninie metanolu i wody (1:1)

b) 1 %-owy roztwór $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ w metanolu.

Roztwór 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu w dioksanie - kw II DDCh - naniesiono na płytki w 3-4 godziny po ich sporządzeniu. Naniesienie roztworu na płytki sporządzone poprzedniego

dnia dawały gorsze rozdzielenie. Roztwory do chromatografii cienkowarstwowej o podanym wyżej stężeniu sporządzono z 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu po I, II i III-ej krystalizacji z dwumetyloformamidu.

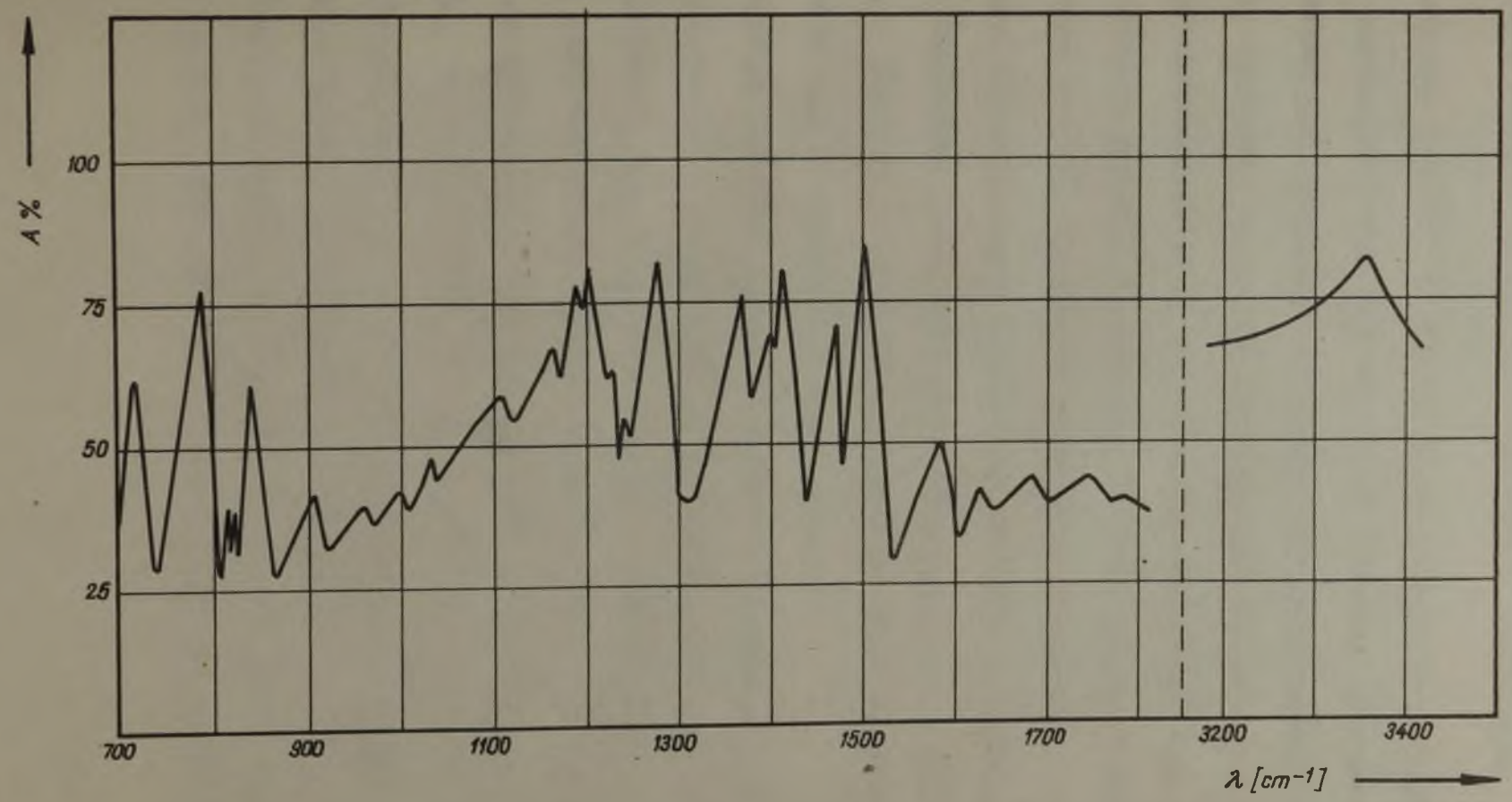
Wywołane chromatogramy roztworu 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu po trzeciej krystalizacji nie zawierały już plam pochodzących od zanieczyszczenia substancją wyjściową do syntezy 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu.

3. Widmo DDCh w podczerwieni

W badaniach nad identyfikacją otrzymanego związku zastosowano metodę badania widma w podczerwieni. Absorpcję światła związku w stanie stałym, w postaci pastylki z bromkiem potasu, (2 mg związku/0,8 g KBr) zmierzono w zakresie 700-3400 cm^{-1}. Widmo związku w podczerwieni przedstawiono na rys.1. Analizując otrzymane widmo stwierdzono, że główne pasma występują przy następujących długościach fal (cm^{-1}):

714	1037	3344
791	1114	
814	1153	
827	1188	
843	1203	
906	1245	
	1279	
	1372	
	1399	
	1418	
	1471	
	1508	
	1587	
	1628	

Otrzymane wyniki są zgodne z danymi literaturowymi /49/.



Rys.1. Widmo absorpcji DDCh w podczerwieni

4. Widma DDCh w nadfiolecie i świetle widzialnym

4.1. Widma DDCh w środowisku kwaśnym i zasadowym

Absorpcję światła roztworu 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu w środowisku kwaśnym od kwasu solnego mierzono w zakresie 220-440 nm. Roztwory do badań przygotowywano następująco: Do kolby miarowej poj. 200 ml odważono 0,0576 g 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu i uzupełniono do kreski 0,1 m roztworem kwasu solnego uzyskując roztwór o stężeniu $c_1 = 1.10^{-3}$m. Z roztworu o stęż. c_1 przez 10-krotne rozcieńczenie 0,1 m roztworem kwasu solnego otrzymano roztwór o stęż. $c_2=1.10^{-4}$ m, a przez następne 10-krotne rozcieńczenie 0,1 m roztworem kwasu solnego - roztwór o stęż. $c_3= 1.10^{-5}$m. Jako roztwór odnośnikowy używano 0,1 m roztwór kwasu solnego.

Absorpcję światła roztworu 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu w środowisku zasadowym od wodorotlenku sodu mierzono w zakresie 220-440 nm. Roztwory zasadowe otrzymywano w analogiczny sposób, rozpuszczając 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolil w 0,1 m roztworze wodorotlenku sodu. Otrzymano roztwory o stęż. $c_4= 1.10^{-3}$ m, $c_5 = 1.10^{-4}$ m i $c_6 = 1.10^{-5}$ m. Jako roztwór odnośnikowy używano 0,1 m roztwór wodorotlenku sodu.

Wyniki pomiarów roztworów o stężeniach c_2 i c_3 (dla środowiska kwaśnego) podano w tabl.4, rys.2, a dla roztworów o stężeniach c_5 i c_6 (dla środowiska zasadowego) w tabl.5, rys.3.

Tablica 2. Widmo absorpcji światła oksyny w 0,1 m roztworze kwasu solnego/14/

λ = nm	ε	log ε	λ = nm	ε	log ε
220	4631	3,6657	310	1536	3,1864
5	3566	3,5520	12	1484	3,1714
30	3796	3,5792	18	1590	3,2014
5	7054	3,8484	20	1542	3,1881
40	15230	4,1826	5	1171	3,0686
5	31490	4,4981	30	1149	3,0603
50	44162	4,6450	40	1390	3,1430
52	44261	4,6460	50	1579	3,1984
58	20563	4,3131	58	1658	3,2196
60	9306	3,9688	60	1658	3,2196
64	1783	3,2512	70	1537	3,1867
66	673	2,8280	77	1341	3,1274
70	293	2,4669	80	1273	3,1048
75	325	2,5119	90	892	2,9504
80	442	2,6454	400	545	2,7364
85	580	2,7634	10	282	2,4502
90	808	2,9074	20	122	2,0864
95	1023	3,0099	30	43	1,6335
300	1206	3,0813	440	14	1,1461

Tablica 3. Widmo absorpcji światła okszyny w 0,1 n roztworze wodorotlenku sodu /14/

λ= nm	ε	log ε	λ= nm	ε	log ε
220	6698	3,8259	310	1470	3,1673
5	6556	3,8166	20	1943	3,2885
30	7926	3,8990	30	2579	3,4114
3	10970	4,0402	5	2713	3,4335
40	15127	4,1798	40	2678	3,4278
5	22512	4,3524	50	2684	3,4288
50	29393	4,4682	3	2702	3,4317
2	30936	4,4906	60	2638	3,4213
5	29458	4,4692	70	2334	3,3681
60	19972	4,3004	4	2130	3,3284
5	8736	3,9413	80	1811	3,2579
70	3438	3,5363	90	1203	3,0803
4	1967	3,2938	400	646	2,8102
80	1103	3,0426	10	318	2,5024
5	858	2,9335	20	134	2,1271
90	805	2,9058	30	50	1,6990
5	875	2,9420	440	20	1,3010
300	1015	3,0065			

Tablica 4. Widmo absorpcji światła DDCh w 0,1 m roztworze kwasu solnego

λ= nm	A	ε	log ε	λ= nm	A	ε	log ε
	c_3				c_2		
220	0,216	21600	4,3345	315	0,268	2680	3,4281
30	0,236	23600	4,3729	20	0,259	2590	3,4150
40	0,262	26200	4,4183	30	0,248	2480	3,3945
5	0,335	33500	4,5250	5	0,262	2620	3,4183
50	0,475	47500	4,6767	40	0,305	3050	3,4843
5	0,640	64000	4,8062	50	0,408	4080	3,6107
7	0,655	65500	4,8162	5	0,457	4570	3,6599
8	0,652	65200	4,8142	60	0,501	5010	3,6998
9	0,648	64800	4,8116	5	0,535	5350	3,7284
60	0,645	64500	4,8096	70	0,543	5430	3,7348
5	0,390	39000	4,5911	5	0,552	5520	3,7419
70	0,134	13400	4,1271	6	0,552	5520	3,7419
				7	0,552	5520	3,7419
	c_2			80	0,546	5460	3,7372
75	0,351	3510	3,5453	5	0,524	5240	3,7193
80	0,191	1910	3,2810	90	0,485	4850	3,6857
5	0,174	1740	3,2405	400	0,383	3830	3,5832
90	0,182	1820	3,2601	5	0,326	3260	3,5132
5	0,204	2040	3,3096	10	0,268	2680	3,4281
300	0,225	2250	3,3522	20	0,168	1680	3,2253
5	0,242	2420	3,3838	30	0,090	900	2,9542
10	0,270	2700	3,4314	440	0,046	460	2,6628
2	0,273	2730	3,4362				
313	0,273	2730	3,4362				

Stężenia roztworów: $c_2 = 1.10^{-4}$ m
$c_3 = 1.10^{-5}$ m

Grubość kuwety 1 cm

Odnośnik 0,1 m roztwór kwasu solnego

Tablica 5. Widmo absorpcji światła DDCh w 0,1 m roztworze wodorotlenku sodowego

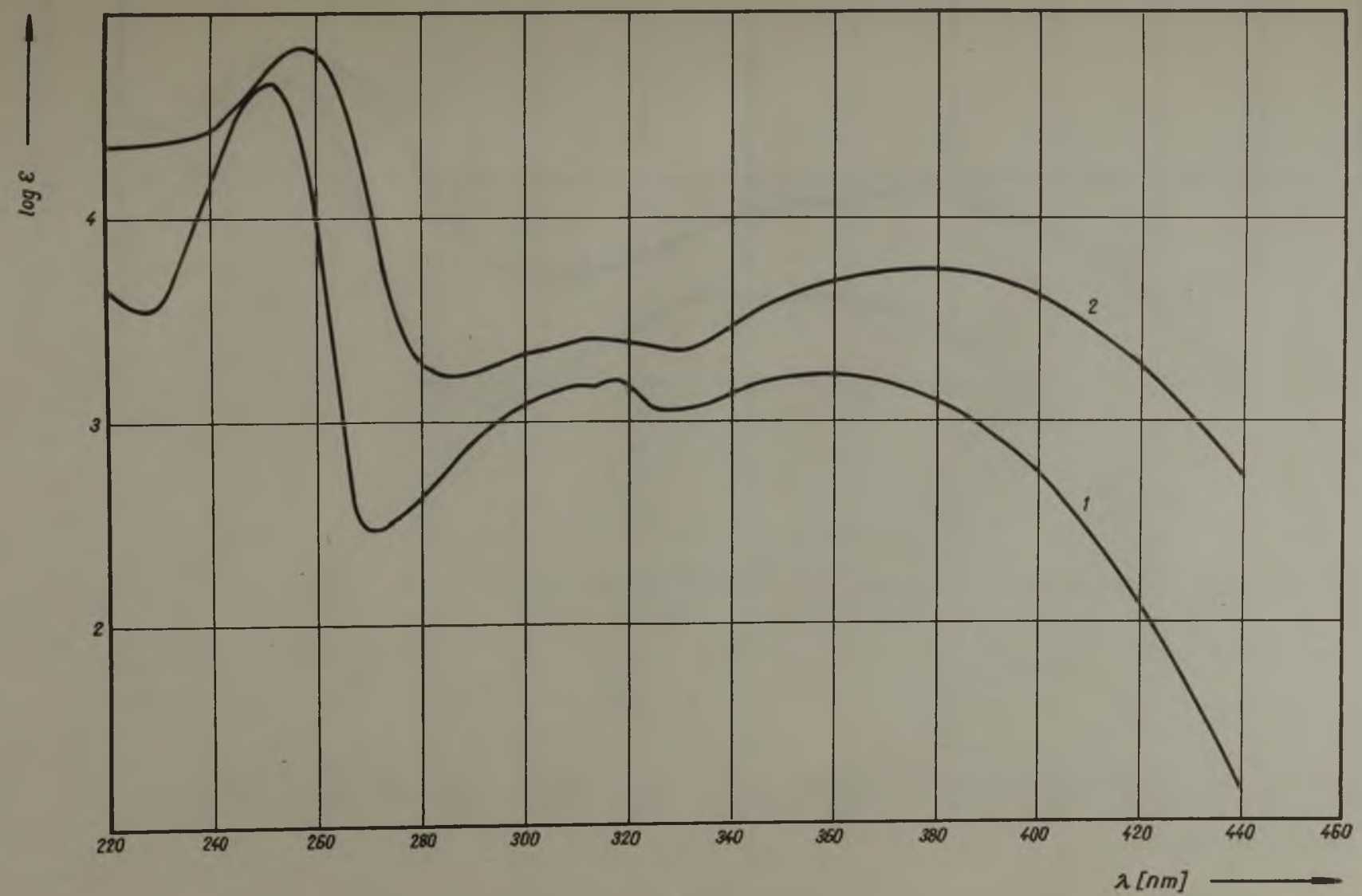
λ: nm	A	ε	log ε	λ: nm	A	ε	log ε
	c_6				c_5		
220	0,200	20000	4,3010	310	0,340	3400	3,5315
30	0,176	17600	4,2455	20	0,425	4250	3,6284
40	0,284	28400	4,4553	30	0,545	5450	3,7364
50	0,385	38500	4,5855	40	0,690	6900	3,8388
3	0,402	40200	4,6042	50	0,755	7550	3,8779
5	0,405	40500	4,6075	60	0,790	7900	3,8976
7	0,398	39800	4,5990	70	0,830	8300	3,9191
60	0,374	37400	4,5729	2	0,838	8380	3,9232
5	0,312	31200	4,4942	4	0,845	8450	3,9269
70	0,235	23500	4,3711	6	0,845	8450	3,9269
				8	0,838	8380	3,9232
	c_5			80	0,825	8250	3,9165
80	0,885	8850	3,9469	5	0,770	7700	3,8865
5	0,578	5780	3,7619	90	0,718	7180	3,8561
90	0,410	4100	3,6128	400	0,552	5520	3,7419
5	0,338	3380	3,5289	5	0,465	4650	3,6675
300	0,314	3140	3,4969	10	0,380	3800	3,5798
				20	0,236	2360	3,3729
				30	0,135	1350	3,1303
				440	0,074	740	2,8692

Stężenia roztworów: $c_5 = 1.10^{-4}$ m

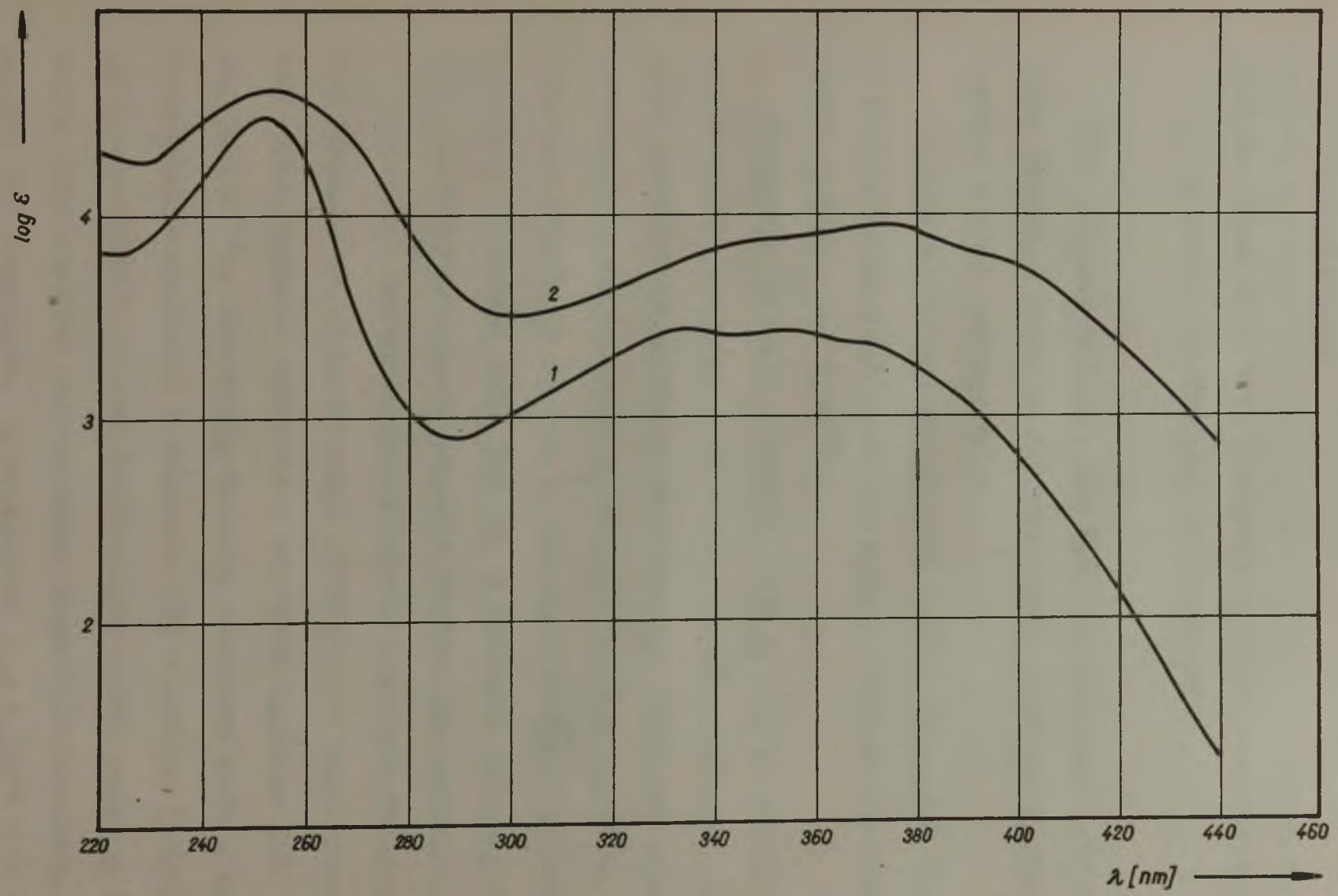
$c_6 = 1.10^{-5}$ m

Grubość kuwety: 1 cm

Odnośnik: 0,1 m roztwór wodorotlenku sodu



Rys.2. Elektronowe widmo absorpcji 8-hydroksychinoliny w 0,1m roztworze HCl /1/
-"- -"- -"- DDCh w 0,1m roztworze HCl /2/



Rys.3. Elektronowe widmo absorpcji 8-hydroksychinoliny w 0,1m roztworze NaOH /1/
-"- -"- -"- DDCh w 0,1m roztworze NaOH /2/

4.2. Badanie rozpuszczalności DDCh w rozpuszczalnikach organicznych

4.2.1. Widma DDCh w nadfiolecie i świetle widzialnym w rozpuszczalnikach organicznych

Jako rozpuszczalniki dla 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu (zwanego dalej w skrócie DDCh) cytowano w literaturze ksylen i kwas octowy/48/.

Zbadana rozpuszczalność DDCh w ksylenie jest bardzo mała. W temperaturze pokojowej nie można otrzymać roztworu o stężeniu wyższym jak 2.10^{-4}m.

Absorpcję światła roztworu DDCh w kwasie octowym mierzono na spektrofotometrze w zakresie od 270 - 440 nm, stosując jako roztwór odnośnikowy kwas octowy. Uzyskane wyniki dla roztworów o stężeniach: $c_1 = 5.10^{-4}$m, $c_2 = 1.10^{-4}$m, $c_3 = 2.10^{-5}$m zebrano w tablicy 6, rys.4. Krzywa absorpcji wykazuje maksimum przy długości fali 303 nm. W kierunku większych długości fal wielkość absorpcji światła szybko się zmniejsza.

Następnie badano rozpuszczalnik dwumetyloformamid, który był używany do krystalizacji DDCh/54/. W temperaturze pokojowej nie można uzyskać roztworu o stężeniu wyższym jak 0,1 % t.j. ok. $3,5.10^{-3}$m. Absorpcję światła roztworu DDCh w dwumetyloformamidzie mierzono w zakresie 275 - 440 nm (poniżej 275 nm przepuszczalność dwumetyloformamidu spada poniżej 50 %), stosując jako roztwór odnośnikowy dwumetyloformamid. Uzyskane wyniki dla roztworów o stężeniach $c_2 = 1.10^{-4}$ m i $c_3 = 5.10^{-5}$m podano w tablicy 7, rys.4. Roztwory te uzyskano przez odpowiednie rozcieńczenie roztworów Nr I DDCh. Krzywa absorpcji

światła wykazuje jedno maksimum przy długości fali 334 nm molarny współczynnik absorpcji $= \frac{A}{b.c} = 8360$, c=stężenie molowe, b = grubość warstwy absorbującej). W kierunku większych długości fal absorpcja światła zmniejsza się.

Kolejnym badanym rozpuszczalnikiem był 1,4-dioksan. Rozpuszczalność DDCh w dioksanie jest również mała, pozwala jednak na sporządzenie roztworu o stężeniu 1.10^{-3}m. Absorpcję światła roztworu DDCh w dioksanie mierzono w zakresie 255 - 440 nm, stosując jako roztwór odnośnikowy dioksan. Uzyskane wyniki dla roztworów o stężeniach: Rw II DDCh = 1.10^{-3}m, $c_2 = 1.10^{-4}$m i $c_3 = 1.10^{-5}$m podano w tablicy 8, rys.4. Roztwory o stężeniach c_2 i c_3 uzyskano przez odpowiednie rozcieńczenie roztworu Rw II DDCh. Krzywa absorpcji światła wykazuje jedno maksimum przy 335 nm. Molarny współczynnik absorpcji dla tego maksimum jest nieznacznie większy (o 4 %) od dla maksimum absorpcji DDCh w dwumetyloformamidzie. Od 360 nm w kierunku fal dłuższych mierzona wielkość absorpcji DDCh w dioksanie zmniejsza się znacznie w stosunku do absorpcji światła roztworu DDCh w dwumetyloformamidzie.

Tablica 6. Widmo absorpcji światła DDCh w kwasie octowym

λ=nm	A	ε	log ε	λ=nm	A	ε	log ε
	c_3				c_2		
270	0,113	5650	3,7634	330	0,423	4230	3,6263
5	0,133	6650	3,8228	5	0,275	2750	3,4393
80	0,160	8000	3,9031	40	0,177	1770	3,2480
5	0,190	9500	3,9777	5	0,112	1120	3,0492
90	0,220	11000	4,0414				
5	0,244	12200	4,0864		c_1		
300	0,251	12550	4,0986				
3	0,258	12900	4,1106	350	0,378	756	2,8785
5	0,256	12800	4,1072	5	0,265	530	2,7243
6	0,251	12550	4,0986	60	0,200	400	2,6021
8	0,246	12300	4,0899	70	0,127	254	2,4048
10	0,235	11750	4,0701	80	0,083	166	2,2201
5	0,222	11100	4,0492	90	0,054	108	2,0334
20	0,190	9500	3,9777	400	0,031	62	1,7924
25	0,128	6400	3,8062	10	0,020	40	1,6021
				20	0,013	26	1,4150
				30	0,008	16	1,2041
				440	0,007	14	1,1461

Stężenie roztworów: $c_1 = 5.10^{-4}$ m

$c_2 = 1.10^{-4}$ m

$c_3 = 2.10^{-5}$ m

Grubość kuwety: 1 cm

Roztwór odnośnikowy: kwas octowy

Tablica 7. Widmo absorpcji światła DDCh w dwumetyloformamidzie

λ nm	A	ε	log ε	λ nm	A	ε	log ε
	c_3				c_3		
275	0,296	5920	3,7723	350	0,326	6520	3,8142
80	0,241	4820	3,6830	5	0,267	5340	3,7275
5	0,216	4320	3,6355				
90	0,217	4340	3,6375		c_2		
5	0,228	4560	3,6590	60	0,395	3950	3,5966
300	0,247	4940	3,6937	70	0,200	2000	3,3010
10	0,307	6140	3,7882	80	0,088	880	2,9445
20	0,362	7240	3,8597	90	0,046	460	2,6628
30	0,412	8240	3,9159	400	0,030	300	2,4771
2	0,418	8360	3,9222	5	0,026	260	2,4150
4	0,418	8360	3,9222	10	0,024	240	2,3802
6	0,418	8360	3,9222	20	0,023	230	2,3617
8	0,413	8260	3,9170	30	0,023	230	2,3617
40	0,406	8120	3,9096	440	0,019	190	2,2788
345	0,375	7500	3,8751				

Stężenia roztworów: $c_2 = 1.10^{-4}$ m

$c_3 = 5.10^{-4}$ m

Grubość kuwety: 1 cm

Roztwór odnośnikowy: dwumetyloformamid

Tablica 8. Widmo absorpcji światła DDCh w 1,4-dioksanie

λnm	A	ε	log ε	λnm	A	ε	log ε
	c_3				c_2		
255	0,718	35900	4,5551	340	0,841	8410	3,9248
60	0,358	17900	4,2529	50	0,663	6630	3,8215
				60	0,378	3780	3,5775
	c_2			70	0,166	1660	3,2201
265	0,745	7450	3,8722				
70	0,460	4600	3,6628		c_1		
5	0,368	3680	3,5658	80	0,546	546	2,7372
80	0,325	3250	3,5119	90	0,152	152	2,1818
5	0,313	3130	3,4955	400	0,044	44	1,6435
90	0,329	3290	3,5172	5	0,028	28	1,4472
300	0,430	4300	3,6335	10	0,020	20	1,3010
10	0,584	5840	3,7664	20	0,016	16	1,2041
20	0,718	7180	3,8561	30	0,013	13	1,1139
30	0,841	8410	3,9248	440	0,010	10	1,0000
335	0,870	8700	3,9395				

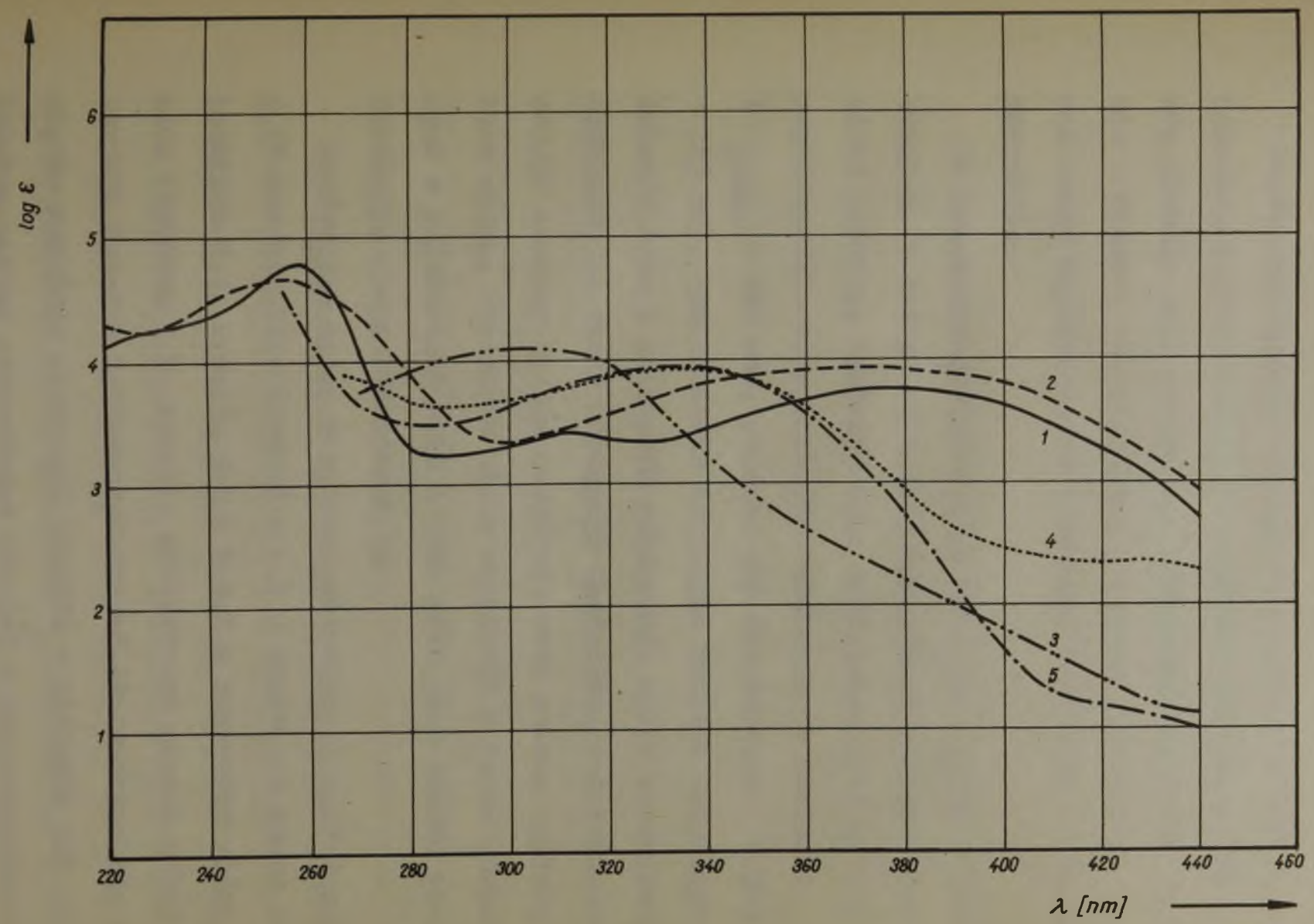
Stężenia roztworów: Rw II DDCh = 1.10^{-3} m

c_2 = 1.10^{-4} m

c_3 = 1.10^{-5} m

Grubość kuwety: 1 cm

Roztwór odnośnikowy: 1,4-dioksan



Rys.4. Elektronowe widmo absorpcji DDCh w 0,1m roztworze HCl /1/
- " - - " - - " - DDCh w 0,1m roztworze NaOH /2/
- " - - " - - " - DDCh w kwasie octowym /3/
- " - - " - - " - DDCh w dwumetyloformamidzie /4/
- " - - " - - " - DDCh w 1,4-dioksanie /5/

5. Porównanie widm DDCh z widmami 8-hydroksychinoliny

Porównując budowę 8-hydroksychinoliny z budową 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu należało oczekiwać, że zwiększenie drobiny przy zachowaniu sprzężenia znajdzie swoje odbicie w widmach obu związków, w kierunku znacznego zwiększenia molarnego współczynnika absorpcji 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu.

Te przewidywania oparto na analogii między benzenem a dwufenylem, w którym następuje sprzężenie pomiędzy dwoma częściami drobiny. Wynikiem tego sprzężenia jest wzrost molarnego współczynnika absorpcji dla dwufenylu do wartości = 13524 ($_{maks.}$ = 247 nm), podczas gdy dla benzenu = 302 ($_{maks.}$ = 255 nm). Podstawienie dwufenylu grupami metylowymi w położeniu orto i orto prim uwidacznia wpływ przeszkody przestrzennej na widmo absorpcji dwufenylu. Podstawienie to powoduje znaczny spadek natężenia oraz zmianę ogólnego charakteru widma. Natomiast widmo absorpcji z dwoma grupami metylowymi w położeniach meta i meta prim jest bardzo podobne do dwufenylu niepodstawionego/56/.

Porównując widma 8-hydroksychinoliny i 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu zarówno w 0,1 m roztworze kwasu solnego (tablica 2,4, rys.2), jak i w 0,1 m roztworze wodorotlenku sodu (tablice 3,5, rys.3), stwierdzono wzrost natężenia absorpcji światła 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu i przesunięcie maksimum absorpcji światła w kierunku fal dłuższych. Podobne zmiany stwierdzono również w rozpuszczalnikach organicznych: w dwumetyloformamidzie i 1,4-dioksanie.

Wielkości te wynoszą:

8-hydroksychinolina 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolil

w 0,1 m roztworze kwasu solnego			
λ nm	ε	λ nm	ε
252	44261	258	66600
318	1590	312	2580
358	1658	377	5650

w 0,1 m roztworze wodorotlenku sodowego			
λ nm	ε	λ nm	ε
252	30936	255	44900
335	2713	-	-
353	2702	375	6340

w dwumetyloformamidzie			
λ nm	ε	λ nm	ε
315	2660	334	8360

w 1,4-dioksanie			
λ nm	ε	λ nm	ε
315	2605	335	8700

Obserwowany wzrost molarnego współczynnika absorpcji światła jest jednak mniejszy od wartości, którą możnaby teoretycznie przewidywać dla układu o tak znacznie rozbudowanym szkielecie, dającym możliwość sprzężenia między obu rdzeniami chinolilowymi. Wskazuje to na istnienie w 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu przeszkody przestrzennej uniemożliwiającej ułożenie obu części drobiny w jednej płaszczyźnie, a co za tym idzie brak pełnego sprzężenia między obu rdzeniami aromatycznymi.

R O Z D Z I A Ł V

REAKCJE JONÓW GALOWYCH Z DDCh

Jak już podano na stronie 20 jakościowe próby przeprowadzone przez Berga i Alana/54/ reakcji DDCh z dwu i trój-wartościowymi kationami wykazały, że najbardziej czuła jest reakcja z jonem galowym (minimum wykrywalne 2 ng).

W oparciu o te dane literaturowe rozpoczęto badania reakcji DDCh z jonem galowym w roztworach wodnych przy zastosowaniu szeregu rozpuszczalników organicznych dla tego odczynnika. Celem tych badań było stworzenie właściwego środowiska do reakcji DDCh z jonem metalu.

Jako pierwszy rozpuszczalnik dla DDCh zastosowano kwylen. Roztwór DDCh w kwylenie wprowadzano do wodnego roztworu zawierającego jony galu. Po wytrząśnięciu okazało się, że na granicy faz kwylen-woda wytrąca się osad, co przekreśliło możliwość zastosowania kwylenu jako rozpuszczalnika dla DDCh w tej reakcji.

Następnym badanym rozpuszczalnikiem był kwas octowy. Badania prowadzono analogicznie jak przy kwylenie. Po zmieszaniu roztworu DDCh w kwasie octowym z wodnym roztworem zawierającym jony galowe stwierdzono, że osad nie wytrąca się, jak również nie obserwowano zmiany barwy roztworu. Mierzono wartość absorpcji światła tego roztworu w zakresie 280 - 440 nm, a zebrane w tablicy 9, rys.5 wyniki wskazują, że zaszła reakcja między DDCh a jonem galowym, gdyż kształt krzywej absorpcji światła badanego roztworu różni się znacznie od krzywej absorpcji światła samego DDCh w kwasie octowym (rys.5). Wielkość absorpcji

światła powstałego związku są większe od absorpcji światła DDCh w kwasie octowym tylko w zakresie 335 - 390 nm. Ale nawet w podanym zakresie różnice wielkości absorpcji światła są za małe, by można wykorzystać związek DDCh z jonem galowym w kwasie octowym do badań nad składem tworzących się połączeń.

Pflaum i współpracownicy /57/ zastosowali roztwory 2,2'-dwuchinolilu w dwumetyloformamidzie do oznaczania jonów miedzi bez stosowania ekstrakcji analizowanych roztworów. Wprowadzali oni roztwory odczynnika w dwumetyloformamidzie do wodnych roztworów jonów miedzi. Roztwory zawierające od 40-60 % wody wykazywały największą wartość absorpcji światła kompleksu miedzi z 2,2'-dwuchinolilem. Z tego względu zastosowanie dwumetyloformamidu jako rozpuszczalnika dla 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu i wprowadzenie tego roztworu do wodnego roztworu jonów galu wydawało się najbardziej korzystne dla otrzymania kompleksu DDCh z jonem galu w roztworze wodnym.

Próby przeprowadzano analogicznie jak przy poprzednio badanych rozpuszczalnikach, wprowadzając do wodnego roztworu jonów galowych (4 ml roztworu jonów galu o stężeniu metalu $c = 1.10^{-4}$m) roztwór 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu w dwumetyloformamidzie (6 ml roztworu DDCh o stężeniu $c = 1.10^{-4}$m). Powyższy stosunek objętości roztworów i stężeń DDCh i jonów galu zastosowano, biorąc pod uwagę budowę DDCh i analogię w budowie kompleksów DDCh z jonami dwuwartościowych metali. Roztwory mieszano przez 15 sekundowe wytrząsanie. Natychmiast występowała

zmiana barwy roztworu na żółto-zieloną, co wskazywałoby na reagowanie składników w roztworze. Wielkość absorpcji światła tego roztworu mierzono w zakresie 275 - 440 nm, a wyniki zebrano w tablicy 10, rys.6.

Kilkakrotnie przeprowadzone badania dawały powtarzalne wyniki zarówno kształtu otrzymanej krzywej absorpcji światła jak i wielkości absorpcji światła.
Z kolei należało wybrać długość fali, przy której można by przeprowadzać dalsze badania. Przy doborze długości fali kierowano się takimi kryteriami jakie są stawiane analitycznej długości fali.

Najodpowiedniejsza jest analityczna długość fali o możliwie dużym współczynniku absorpcji światła, a maksimum winne być wtedy wysokie i raczej szerokie. Długości fal występujących na zboczach pasm można stosować tylko w wyjątkowych przypadkach, gdy maksima są bardzo płaskie i rozmyte, gdyż w przeciwnym przypadku ze zmianą długości fali intensywnie zmienia się współczynnik absorpcji i nawet małe błędy ustawienia przyrządu na analityczną długość fali powodują duże błędy oznaczeń.

Rozpatrując widmo związku DDCh z jonem galu - rys.6, krzywa 3 - stwierdzono, że widmo to wykazuje jedno szerokie maksimum przy 405 nm. Ze względu na to, że przy tej długości fali absorpcja światła DDCh jest bardzo mała (rys.6, krzywa 1) długość tę - 405 nm - wybrano jako analityczną. Jest ona zgodna z wyżej wymienionymi wymaganiami i wszystkie dalsze badania związku DDCh z jonem galowym przeprowadzano przy tej długości fali.

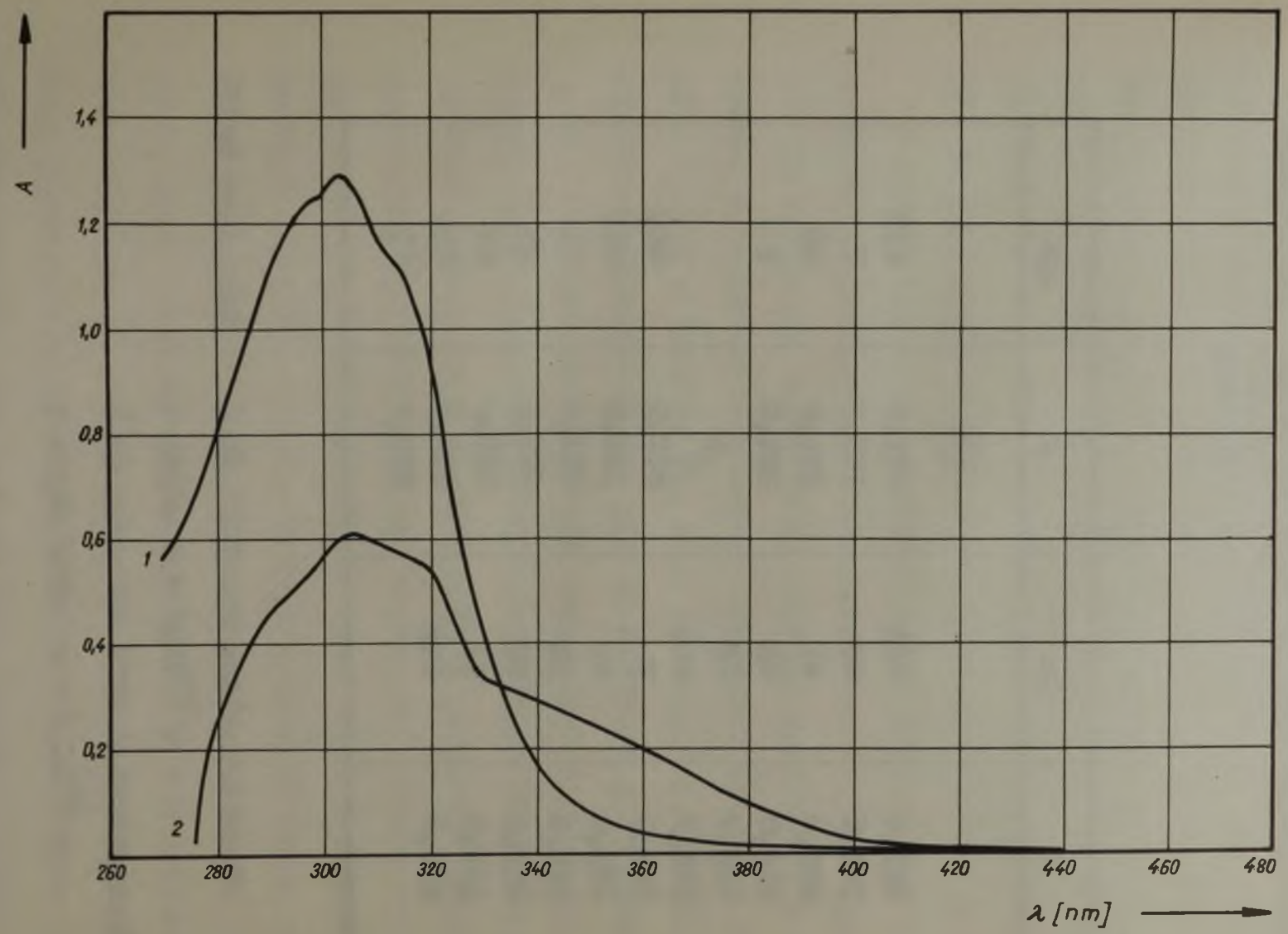
Tablica 9. Widmo absorpcji światła związku DDCh z jonem galowym

λ nm	A	λ nm	A
275	0,019	340	0,291
7	0,088	50	0,256
80	0,247	60	0,202
5	0,375	70	0,143
90	0,462	80	0,094
300	0,565	90	0,059
2	0,595	400	0,030
6	0,610	10	0,020
10	0,595	20	0,010
20	0,546	30	0,007
30	0,350	440	0,005

Skład roztworu: 4 ml roztworu galu o stęż. $c = 1.10^{-4}$ m
6 ml roztworu DDCh w kwasie octowym
o stężeniu DDCh $c = 1.10^{-4}$ m

Grubość kuwety: 1 cm

Roztwór odnośnikowy: kwas octowy



Rys.5. Elektronowe widmo absorpcji DDCh w kwasie octowym /1/
-"- -"- -"- związku DDCh z jonem galowym /2/

Tablica 10. Widmo absorpcji światła związku DDCh z jonem galowym

λ nm	A	λ nm	A
	d_2		
275	0,740	350	0,239
7	0,624	60	0,267
80	0,436	70	0,306
5	0,228	80	0,365
		90	0,420
	d_1	400	0,454
290	0,184	5	0,458
300	0,124	10	0,436
10	0,153	20	0,394
20	0,190	30	0,320
30	0,220	40	0,228
35	0,236	480	0,024
40	0,252		

Skład roztworu: 4 ml roztworu jonów galowych o stęż. $c = 1.10^{-4}$ m

6 ml roztworu DDCh w dwumetyloformamidzie o stęż. DDCh $c = 1.10^{-4}$ m

Grubość kuwety: $d_1 = 1$ cm

$d_2 = 0,5$ cm

Roztwór odnośnikowy: dwumetyloformamid

Równolegle wykonano próby porównawcze zlewając zamiast roztworu jonów galu tę samą ilość mililitrów wody destylowanej z roztworem DDCh, by przekonać się czy sama woda nie daje zwiększenia absorpcji światła. Wyniki absorpcji światła rozcieńczonego wodą roztworu DDCh (tabl.11,rys.6, krzywa 2) wskazują, że nie następuje zwiększenie absorpcji światła. Wielkość absorpcji światła DDCh w maksimum przy 334 nm jest proporcjonalna do wprowadzonej ilości DDCh.

Z powodu uzyskania w czasie kilku prób różnic między wielkością absorpcji światła kompleksu DDCh-gal przy 405 nm wynoszącą około 10 %, badania powtórzono i stwierdzono, że różnice te powoduje kolejność zlewania roztworów. Wyniki w tablicy 12, rys. 6, krzywa 4. Wyniki wyższe uzyskiwano zawsze wtedy, gdy do roztworu galu wlewano roztwór odczynnika. Fakt ten można wytłumaczyć tym, że w przypadku wlewania roztworu związku do roztworu galu, na skutek dużej ilości jonów galu w pierwszym momencie w stosunku do ilości związku następuje szybsze tworzenie się kompleksu. Mniejsza ilość dużych drobin odczynnika zostaje związana szybciej z odpowiednią ilością mniejszych jonów galowych. Równocześnie na rysunku 6, krzywa 4, widać zwiększenie absorpcji światła w zakresie 300 - 360 nm, co wskazywałoby na pewną ilość niezwiązanego jeszcze w kompleks DDCh. Różnica w maksimum absorpcji związku przy 334 nm odpowiada ilościowo różnicy w maksimum absorpcji kompleksu przy 405 nm. Po 24 godzinach różnice zmniejszają się.

Tablica 11. Widmo absorpcji światła 40 %-go wodnego roztworu DDCh

λ nm	A	λ nm	A
280	0,043	350	0,372
90	0,100	60	0,222
300	0,202	70	0,118
10	0,324	80	0,063
20	0,418	90	0,041
30	0,494	400	0,034
4	0,506	5	0,032
40	0,486	10	0,030

Skład roztworu: 4 ml wody

6 ml roztworu DDCh w dwumetyloformamidzie

o stężeniu DDCh $c = 1.10^{-4}$ m

Grubość kuwety: 1 cm

Rozpuszczalnik odniesienia: dwumetyloformamid

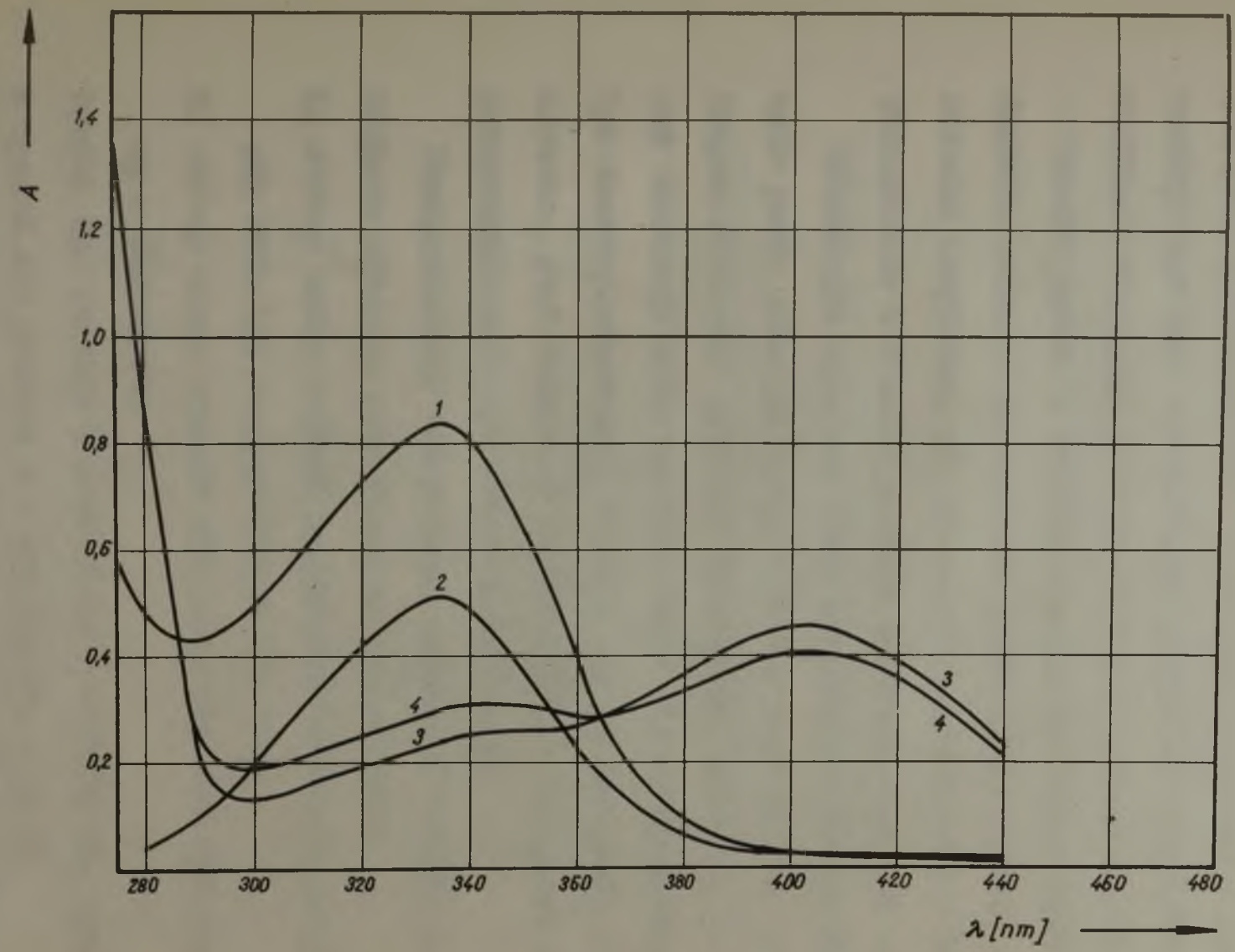
Tablica 12. Widmo absorpcji światła związku DDCh z jonem galowym

λ nm	A	λ nm	A
280	0,880	360	0,284
90	0,238	70	0,303
300	0,184	80	0,339
10	0,215	90	0,380
20	0,250	400	0,405
30	0,284	5	0,408
35	0,296	10	0,402
40	0,309	20	0,365
45	0,311	30	0,285
50	0,304	40	0,201

Skład roztworu: 6 ml roztworu DDCh w dwumetyloformamidzie o stęż. $c = 1.10^{-4}$ m
4 ml roztworu jonów galowych o stężeniu $c = 1.10^{-4}$ m

Grubość kuwety: 1 cm

Roztwór odniesienia: dwumetyloformamid



Rys.6. Elektronowe widmo absorpcji DDCh w dwumetyloformamidzie /1/
- " - - " - - " - 40 % roztworu wodnego DDCh /2/
- " - - " - - " - kompleksu DDCh z jonem galowym /3/, /4/

Kolejnym badanym rozpuszczalnikiem dla DDCh był 1,4-dioksan. Próby przeprowadzono w analogiczny sposób jak przy rozpuszczalniku dwumetyloformamidzie. Przebieg reakcji był taki sam jak przy poprzednim rozpuszczalniku. Wielkość absorpcji światła mierzono w zakresie 270-440 nm.

Wyniki podano w tablicy 13, rys.7. Krzywa absorpcji światła wykazuje analogiczny przebieg do krzywej absorpcji światła kompleksu, gdy stosowano roztwór DDCh w dwumetyloformamidzie i również posiada maksimum przy 405 nm.

Równolegle wykonano próby porównawcze zastępując roztwór jonów galowych wodą. Wyniki w tablicy 14, rys.7. Krzywa absorpcji wykazuje analogiczny przebieg do krzywej absorpcji próby porównawczej, gdy rozpuszczalnikiem był dwumetyloformamid. Poniżej 280 nm absorpcja światła wzrasta, gdyż dioksan w zakresie 260 - 280 nm ma większą przepuszczalność niż dwumetyloformamid.

Przeprowadzono też pomiary absorpcji światła kompleksu DDCh-Ga stosując jako roztwory odnośnikowe:

1. 40%-ny wodny roztwór dwumetyloformamidu w przypadku gdy DDCh był rozpuszczony w DMF oraz
2. 40%-ny wodny roztwór dioksanu, gdy DDCh był rozpuszczony w dioksanie.

Wyniki dla pomiaru 1 zestawiono w tablicy 15, rys.8, a wyniki dla pomiaru 2 w tablicy 16, rys. 9.

Równolegle wykonano próby porównawcze zastępując roztwór galu wodą i stosując odpowiednie roztwory odnośnikowe. Uzyskane wyniki podano w tablicy 15a, rys.8 i w tablicy 16a, rys. 9.

Zgodnie z przewidywaniami istotne różnice widać tylko dla zakresu 275 - 310 nm, w przypadku zastosowania dwumetyloformamidu, gdyż użyty rozcieńczony wodą odnośnik ma większą przepuszczalność w podanym zakresie niż czysty dwumetyloformamid. W przypadku zastosowania dioksanu nie obserwuje się zwiększenia absorpcji światła w podanym zakresie.

Tablica 13. Widmo absorpcji światła związku DDCh z jonem galowym

λ nm	A	λ nm	A
	d_2		d_1
270	0,950	350	0,252
5	0,775	60	0,253
80	0,485	70	0,290
		80	0,344
	d_1	90	0,398
85	0,475	400	0,435
90	0,256	5	0,440
300	0,165	10	0,438
10	0,172	20	0,400
20	0,182	30	0,330
30	0,216	440	0,246
40	0,244		

Skład roztworu: 4 ml roztworu jonów galowych o stężeniu $c = 1.10^{-4}$ m

6 ml roztworu DDCh w dioksanie o stężeniu DDCh $c = 1.10^{-4}$ m

Grubość kuwety: $d_1 = 1$ cm $d_2 = 0,5$ cm

Roztwór odnośnikowy: dioksan

Tablica 14. Widmo absorpcji światła 40 %-go wodnego roztworu DDCh

λ nm	A	λ nm	A
260	0,635	340	0,475
265	0,340	50	0,378
70	0,204	60	0,205
5	0,158	70	0,104
80	0,162	80	0,054
5	0,168	90	0,039
90	0,196	400	0,035
300	0,274	5	0,032
10	0,367	10	0,032
20	0,437	20	0,029
30	0,495	30	0,022
5	0,500	440	0,020

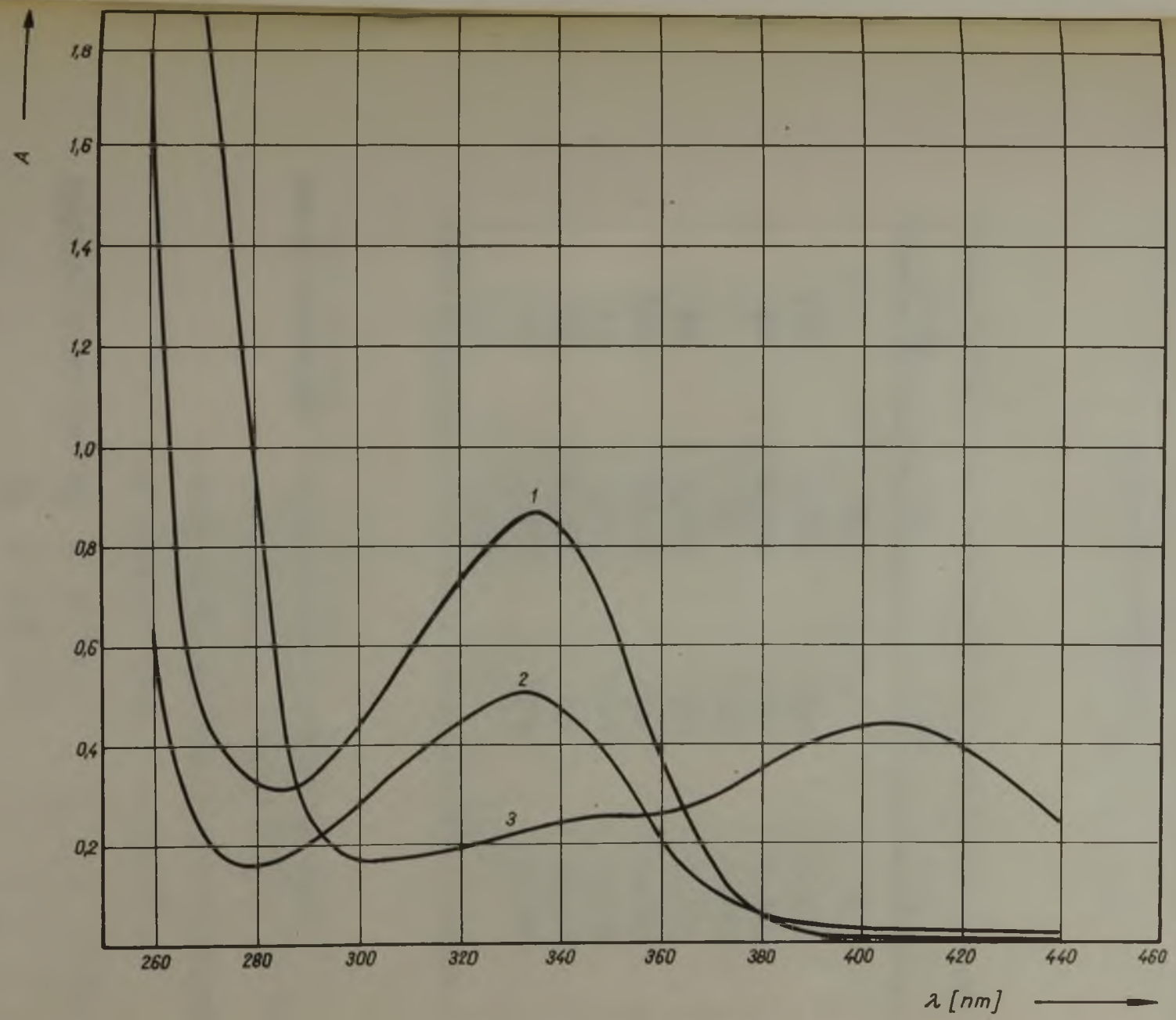
Skład roztworu: 4 ml wody

6 ml roztworu DDCh w dioksanie

o stężeniu $c = 1.10^{-4}$ m

Grubość kuwety: 1 cm

Roztwór odnośnikowy: dioksan



Rys.7. Elektronowe widmo absorpcji DDCh w dioksanie /1/
-"- -"- -"- 40 % wodnego roztworu DDCh /2/
-"- -"- -"- kompleksu DDCh z jonem galowym /3/

Tablica 15. Widmo absorpcji światła związku DDCh z jonami galowymi

λ nm	A	λ nm	A
	d_2		d_1
276	0,810	350	0,262
80	0,535	60	0,264
	d_1	70	0,300
90	0,288	80	0,355
300	0,187	90	0,409
10	0,191	400	0,445
20	0,210	5	0,450
30	0,230	410	0,444
40	0,255		

Skład roztworu: 4 ml roztworu jonów galowych o stężeniu $c = 1.10^{-4}$ m
6 ml roztworu DDCh w dimetyloformamidzie o stężeniu DDCh $c = 1.10^{-4}$ m

Grubość kuwety: $d_1 = 1$ cm
$d_2 = 0,5$ cm

Roztwór odniesienia: 40 %-wy roztwór wodny dimetyloformamidu.

Tablica 15a. Widmo absorpcji światła
40 %-go wodnego roztworu DDCh

λ nm	A	λ nm	A
265	0,802	356	0,545
70	0,535	40	0,520
80	0,391	50	0,401
90	0,360	60	0,250
300	0,390	70	0,142
10	0,457	80	0,084
20	0,510	90	0,060
30	0,550	400	0,052
32	0,554	5	0,049
34	0,550	410	0,048

Skład roztworu: 4 ml wody
6 ml roztworu DDCh o stężeniu DDCh
$c = 1.10^{-4}$ m

Grubość kuwety: 1 cm

Roztwór odniesienia: 40 %-wy roztwór wodny dimetylo-
formamidu

Tablica 16. Widmo absorpcji światła związku DDCh z jonem galowym

λ nm	A	λ nm	A
	d_2		d_1
275	0,850	350	0,242
80	0,515	60	0,246
	d_1	70	0,290
		80	0,351
285	0,505	90	0,410
90	0,272	400	0,452
300	0,169	5	0,460
10	0,168	10	0,457
20	0,188	20	0,422
30	0,208	30	0,345
40	0,255	440	0,255

Skład roztworu: 4 ml roztworu jonów galowych o stężeniu $c = 1.10^{-4}$ m

6 ml roztworu DDCh w dioksanie o stężeniu DDCh $c = 1.10^{-4}$ m

Grubość kuwety: $d_1 = 1$ cm

$d_2 = 0,5$ cm

Roztwór odniesienia: 40 %-wy roztwór wody dioksanu.

Tablica 16a. Widmo absorpcji światła 40%-go wodnego roztworu DDCh

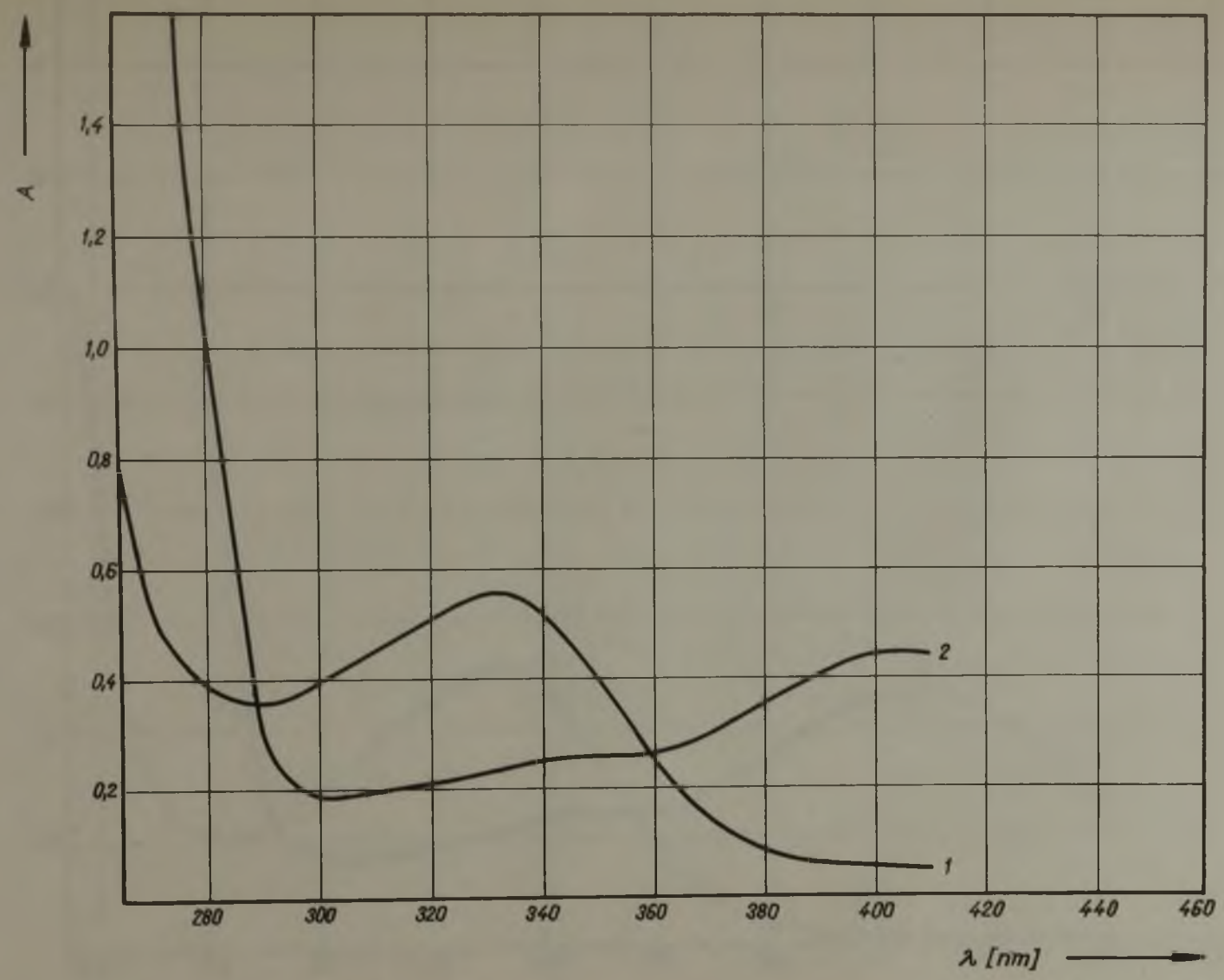
λ nm	A	λ nm	A
260	0,880	340	0,480
65	0,467	50	0,350
70	0,312	60	0,198
75	0,240	70	0,093
80	0,210	80	0,043
85	0,206	90	0,021
90	0,224	400	0,014
300	0,292	5	0,013
10	0,386	10	0,012
20	0,457	20	0,012
30	0,510	30	0,009
35	0,512	40	0,008

Skład roztworu: 4 ml wody

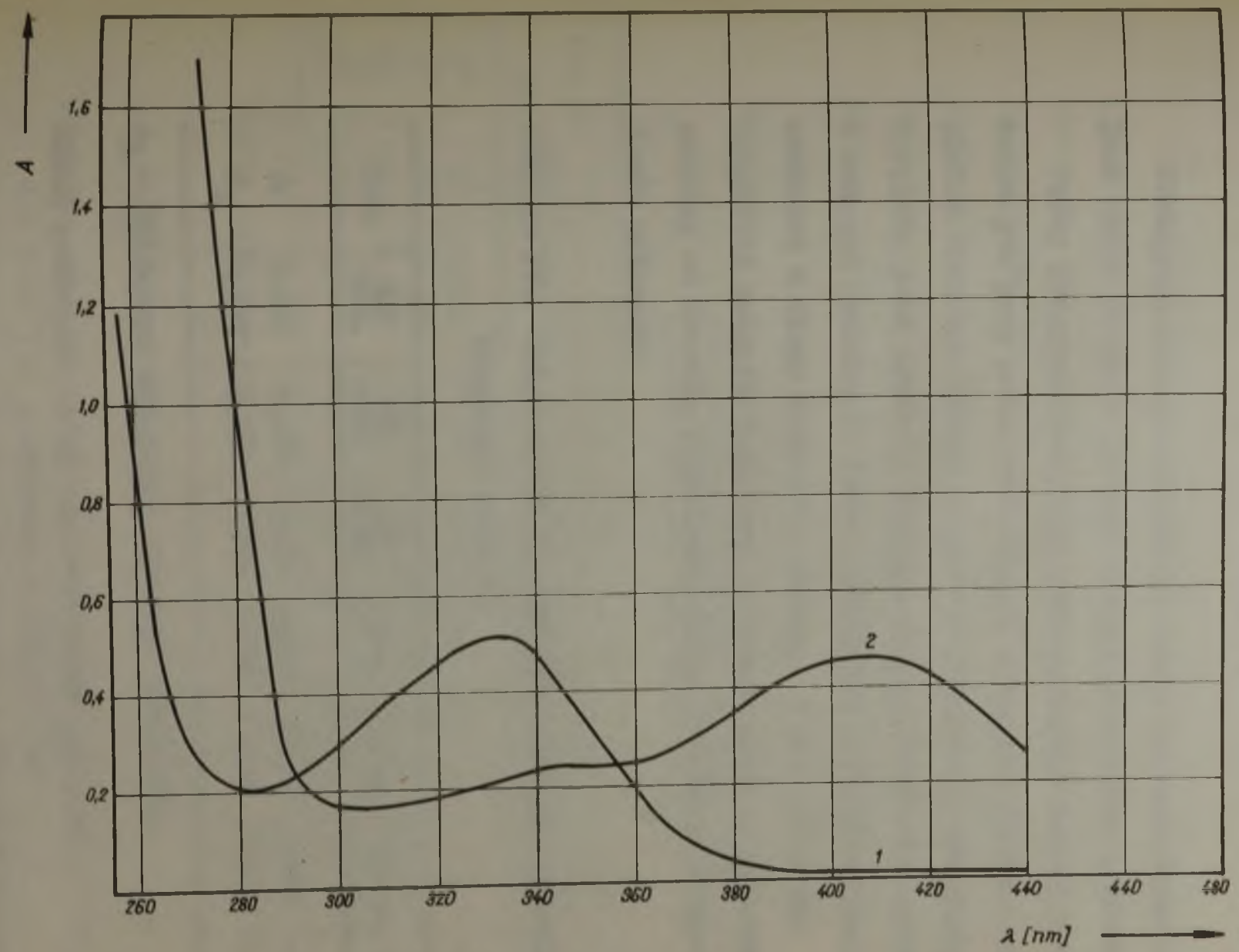
6 ml roztworu DDCh o stęż. DDCh $c = 1.10^{-4}$ m

Grubość kuwety: 1 cm

Roztwór odniesienia: 40 %-wy roztwór wodny dioksanu.



Rys.8. Elektronowe widmo absorpcji 40 % roztworu wodnego DDCh /1/
— " — — " — — " — kompleksu DDCh z jonem galowym /2/



Rys.9. Elektronowe widmo absorpcji 40 % roztworu wodnego DDCh /1/
- " - - " - - " - kompleksu DDCh z jonem galowym /2/

Wpływ czasu na wartość absorpcji światła kompleksu DDCh-Ga

Następnym ważnym czynnikiem, który należało ustalić, jest wpływ czasu na wartość absorpcji światła kompleksów.

Próby przeprowadzono dla takiego samego składu roztworu jak przy pomiarach krzywej absorpcji światła kompleksu DDCh-Ga. Wyniki zebrane w tablicy 17 wykazują, że kompleks jest trwały w badanym okresie czasu (48 godzin). W badanym przedziale czasu największe procentowo zmiany zachodzą w ciągu pierwszej godziny. W związku z tym wszystkie badania kompleksu przeprowadzano po upływie godziny od momentu zmieszania roztworu DDCh z roztworem jonów galowych.

Tablica 17. Wpływ czasu na wartość absorpcji światła kompleksu DDCh-Ga

Czas	10 min.	20 min.	30 min.	1 g.	4 g.	24 g.	48 g.
A	0,421	0,426	0,426	0,434	0,436	0,441	0,448
A_1	0,387	0,391	0,392	0,396	0,405	0,425	0,429

A_1 - Zmieniona kolejność zlewania roztworów.

Skład roztworu: 4 ml roztworu jonów galowych o stężeniu $c = 1.10^{-4}$ m
6 ml roztworu DDCh w dwumetyloformamidzie o stężeniu DDCh $c = 1.10^{-4}$ m

Grubość kuwety: 1 cm

Roztwór odnośnikowy: dwumetyloformamid

Długość fali λ = 405 nm.

Wpływ stosunku objętości roztworu galu do objętości roztworu DDCh na wielkość absorpcji światła kompleksu DDCh-Ga

Z kolei zbadano wpływ stosunku objętości roztworu jonów galowych do objętości roztworu 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu w dwumetyloformamidzie na wielkość absorpcji światła kompleksu. Badania przeprowadzono w ten sposób, że ilości jonów galowych i DDCh były zawsze takie same, zmieniano tylko objętość w jakiej była zawarta stała ilość jonów galowych, a w jednym przypadku zmieniano stężenie DDCh.

Tablica 18. Wielkość absorpcji światła przy różnych stosunkach objętość roztworu jonów galowych do roztworu DDCh w dwumetyloformamidzie

R-r Ga ml	R-r DDCh ml	A po 30 min.	A po 1 g	A po 4 g	A po 24 g	A po 48 g	Obj. końc. ml	Przel. A na 10 ml końc.
4[a]	6[e]	0,431	0,441	0,446	0,457	0,459	10	0,441
2[b]	6[e]	0,526	0,534	0,547	0,562	0,566	8	0,427
8[c]	6[e]	0,294	0,296	0,298	0,300	0,300	14	0,414
6[d]	4[f]	0,421	0,424	0,429	0,433	0,435	10	0,424

0,534 przy 8 ml
x " 10 ml

$x = \frac{0.534 \cdot 8}{10} = 0,427$

0,296 przy 14
x " 10

$x = \frac{0.296 \cdot 14}{10} = 0,414$

Stężenia jonów galowych:

$a = 1.10^{-4}$ m
$b = 2.10^{-4}$ m
$c = 0,5.10^{-4}$ m
$d = 1,5.10^{-4}$ m

Stężenia DDCh w dwumetyloformamidzie:

$e = 1.10^{-4}$ m
$f = 1,5.10^{-4}$ m

Grubość kuwety: 1 cm Roztwór odnośnikowy: dwumetyloformamid

Długość fali: $\lambda = 405$ nm

W tablicy 18 podano wielkości absorpcji światła kompleksu DDCh-Ga gdy roztwór jonów galowych stanowił:

1) 40 % objętości końcowej
2) 25 % " "
3) 57,1 % " "
4) 60 % " "

W przypadku, gdy roztwór jonów galowych stanowił 25 % objętości końcowej absorpcja światła kompleksu jest większa, to jednak po przeliczeniu na końcową objętość 10 ml wartość ta jest mniejsza, niż w wypadku gdy roztwór stanowił 40 % objętości końcowej.

Otrzymane wyniki dowodzą, że optymalnym składem roztworu jest 40 % roztworu jonów galowych i 60 % roztworu DDCh w dimetyloformamidzie.

W tablicy 18 podano również wyniki wielkości absorpcji światła kompleksu dla poszczególnych stężeń roztworów w różnych czasach. Wyniki te wykazują, że również przy różnych stosunkach objętości roztworu gal. do roztworu DDCh największe zmiany absorpcji obserwuje się w ciągu pierwszej godziny.

Ustalanie składu kompleksu jonów galowych z DDCh

Stosowanie się roztworów barwnych kompleksów DDCh z kationami metali trójwartościowych (Ga, Al, Fe) do prawa Lamberta-Beera oraz duże współczynniki absorpcji tych kompleksów pozwalają na zastosowanie metod optycznych do

ustalenia składu tworzących się kompleksów.

Najstarszą i najczęściej stosowaną metodą wyznaczania stosunków reagujących składników jest metoda zmian ciągłych Joba/58/. Wyznaczanie składu kompleksu na podstawie interpretacji krzywej Joba jest możliwe tylko wtedy, gdy w danych warunkach tworzy się tylko jeden trwały kompleks i gdy nie zachodzą równoległe lub wtórne reakcje hydrolizy kompleksu, tworzenia kompleksu z anionami buforu czy reakcje podstawiania ligandów. Konkurencyjne równowagi reakcji wtórnych lub równoległych deformują kształt krzywej Joba i często wpływają również na położenie jej maksimum. Już z kształtu krzywej Joba można jakościowo ocenić właściwości tworzącego się kompleksu, przede wszystkim jego trwałość. Wyraźnie przecinające się proste są dowodem znacznej trwałości powstającego kompleksu. W metodzie zmian ciągłych wykonuje się serie roztworów o stałej objętości a zmiennych zawartościach dwóch reagujących składników, przy czym stężenie molarne obu składników musi być jednakowe. W serii roztworów utrzymuje się stałą, określoną siłę jonową przez wprowadzenie odpowiedniej ilości roztworu nadchloranu sodu lub azotanu potasu. Roztworów buforowych należy używać z wielką ostrożnością i w małych ilościach, ponieważ zmiany buforów wiążą większość kationów w kompleksy, co wpływa na przebieg krzywej Joba. Wpływ zmian pH w roztworach serii izomolowych przy ligandach mocniejszych kwasów jest nieznaczny. Dla każdego roztworu danej serii wykonuje się pomiary dowolnej właściwości fizycznej, spełniającej warunek addytywności (najczęściej dokonuje

się pomiarów absorpcji światła). Następnie wykreśla się zależność wielkości pomiarowej od składu roztworu. Maksymalna ilość kompleksu o wzorze ML_n (dla kompleksów jednorzędowych) powstaje przy dodaniu określonej objętości ligandu, która zależy jedynie od liczby przyłączonych ligandów n. Najprościej można oznaczyć stosunek reagujących składników w przypadku gdy n = 1. Można wtedy ustalić skład nawet w przypadku nietrwałych kompleksów. Dla większych wartości n, poza trudniejszą interpretacją krzywej Joba, trzeba mieć pod uwagę fakt, że w roztworze będą istniały bardziej skomplikowane równowagi. Konieczne jest wtedy stosowanie pomiarów absorpcji światła przynajmniej przy dwóch różnych długościach fali i ostrożność w interpretacji wyników. Dla kompleksów z liczbą ligandów n 4, lub dla kompleksów silnie zdysocjowanych już dla wartości n = 1, graficzna interpretacja i wyznaczanie maksimum krzywej Joba stają się w zasadzie niemożliwością. Jeżeli w roztworze tworzy się tylko jeden związek kompleksowy, to pomiary absorpcji światła przy różnych długościach fali nie wpływają na położenie maksimum na wykresie zależności absorpcji światła od składu roztworu. Natomiast w przypadku współistnienia kilku kompleksów, pomiary przy różnych długościach fali mogą dawać różny przebieg krzywej Joba, co pozwala wyznaczyć kilka wartości n.

Drugą, często stosowaną do oznaczania stosunków reagujących metodą, jest metoda stosunków molarnych /59/, nazywana również metodą miareczkowania spektrofotometrycznego. Dużą zaletą tej metody jest jej prostota, która cechuje zarówno

przeprowadzenie oznaczeń jak i interpretacja wyników. Metoda ta jest szczególnie korzystna w przypadku pracy z trwałymi kompleksami, przy czym w przeciwieństwie do metody zmian ciągłych nadaje się do układów o dużych liczbach koordynacyjnych/60/. W metodzie stosunków molarnych dokonuje się pomiarów absorpcji światła przy odpowiedniej długości fali serii roztworów o stałym stężeniu jednego składnika, najczęściej jonu metalu i zmiennym stężeniu drugiego składnika. Charakterystycznym dla danego wykresu jest punkt załamania, który odpowiada stosunkowi reagujących składników. Charakter przebiegu krzywej koło punktu załamania zależy od wielkości stałej nietrwałości. W przypadku bezbarwnych substratów i małej stałej nietrwałości wykres zależności absorpcji światła od stosunku molarnego metal/ligand przebiega początkowo prostoliniowo, wzrost stężenia kompleksu jest proporcjonalny do wzrostu stężenia liganda. W punkcie odpowiadającym składowi stechiometrycznemu badanego kompleksu występuje wyraźny punkt załamania i dalszy wzrost stężenia liganda prawie nie wpływa na zmianę stężenia kompleksu i wzrost absorpcji światła. W przypadku dużych różnic współczynników absorpcji pomiędzy kilku tworzącymi się kompleksami a także dużych różnic w ich stałych nietrwałości, wykres przebiega w postaci linii łamanej o różnym pochyleniu poszczególnych odcinków względem osi x i można wtedy wykryć stosunki reagujących składników dla kilku kompleksów. Na trudności w zastosowaniu tej metody napotyka się podczas badania kompleksów silnie zdysocjowanych. Wykres ma wtedy kształt krzywej wypukłej bez wyraźnego punktu załamania.

W literaturze opisane są również inne metody optyczne ustalania składu trwałych kompleksów tworzących się w roztworze. Są to zwykle bardziej złożone warianty metod wyżej opisanych. Do nich należy metoda Hollanda/61/, metoda stosunku nachyleń Harvey'a i Manninga/62/, metoda logarytmiczna Benta i Frencha/63/ oraz inne.

Ustalenie składu kompleksu 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu z galem(III) metodą zmian ciągłych Joba przeprowadzono dla stężenia roztworów jonów metalu i związku równą 1.10^{-4} m. Pomiarów absorpcji światła dokonywano przy długości fali 405 nm. W seriach roztworów utrzymywano stałą siłę jonową (u = 0,1), przez stosowanie roztworu azotanu potasu.

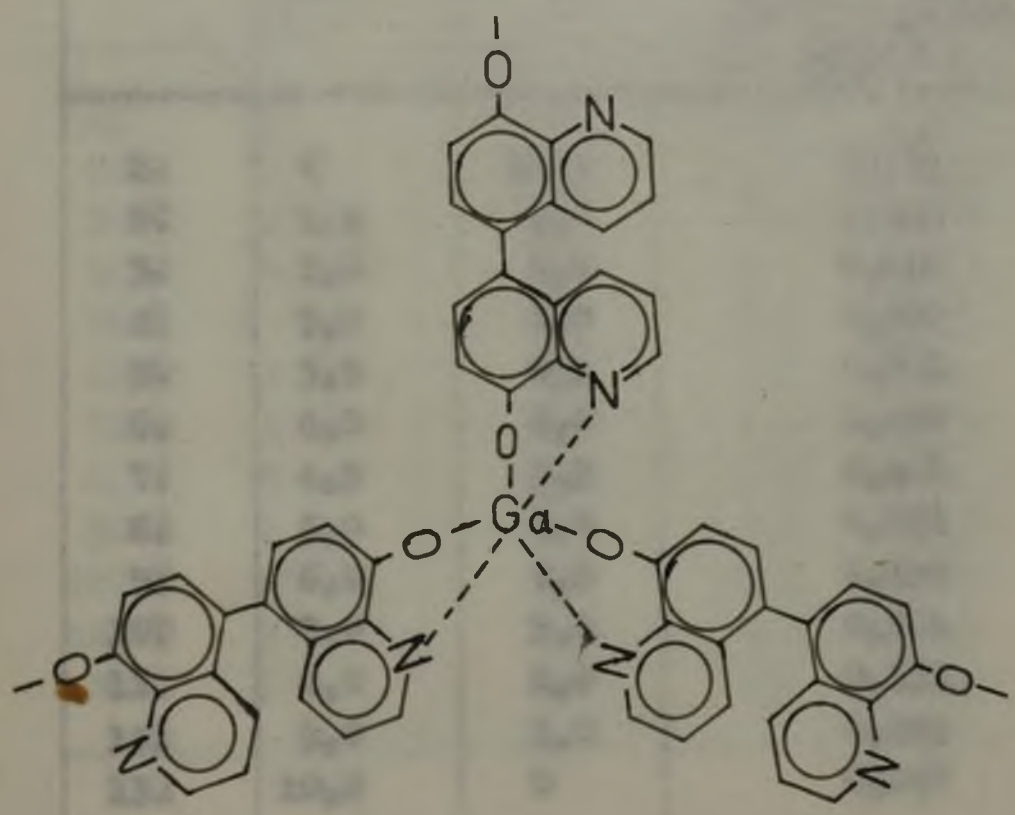
W przypadku ustalania składu kompleksu metodą stosunków molarnych sporządzono serię roztworów o stałym stężeniu metalu i zmiennym stężeniu odczynnika, przy czym 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolil rozpuszczono dla jednej serii w dwumetyloformamidzie, dla drugiej w dioksanie. Pomiarów absorpcji światła dokonywano przy długościach fali 380 i 405 nm. Również w tej metodzie zachowywano stałą siłę jonową roztworów (u = 0,1) przez stosowanie roztworu azotanu potasu.

Wyniki badań przedstawiono w tablicach 19,20 i 21 i na rys. 10,11,12.

Ustalone stosunki reagujących składników pozwalają na przyjęcie następującego składu dla kompleksu:

$$Ga_2(C_{18}H_{10}N_2O_2)_3$$

Na podstawie budowy 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu i składu kompleksu można przypuszczać, że struktura badanego kompleksu jest analogiczna do struktury kompleksów czwartościowych metali z 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilem(str. 20) i jego budowę można przedstawić poniższym wzorem



Tablica 19. Zależność absorpcji światła od stosunku molowego DDCh do Ga^{3+}

Metoda serii ciągłych

L.p.	Ga^{3+} ml	DDCh ml	Absorpcja światła λ = 405 nm $(Ga^{3+}) + (DDCh) = 1.10^{-4}$ m
1.	0	10,0	0,037
2.	1,0	9,0	0,126
3.	2,0	8,0	0,224
4.	3,0	7,0	0,322
5.	3,5	6,5	0,372
6.	4,0	6,0	0,422
7.	4,5	5,5	0,401
8.	5,0	5,0	0,381
9.	6,0	4,0	0,282
10.	7,0	3,0	0,201
11.	8,0	2,0	0,133
12.	9,0	1,0	0,065
13.	10,0	0	0,007

Grubość kuwety: 1 cm

Rozpuszczalnik: dimetyloformamid

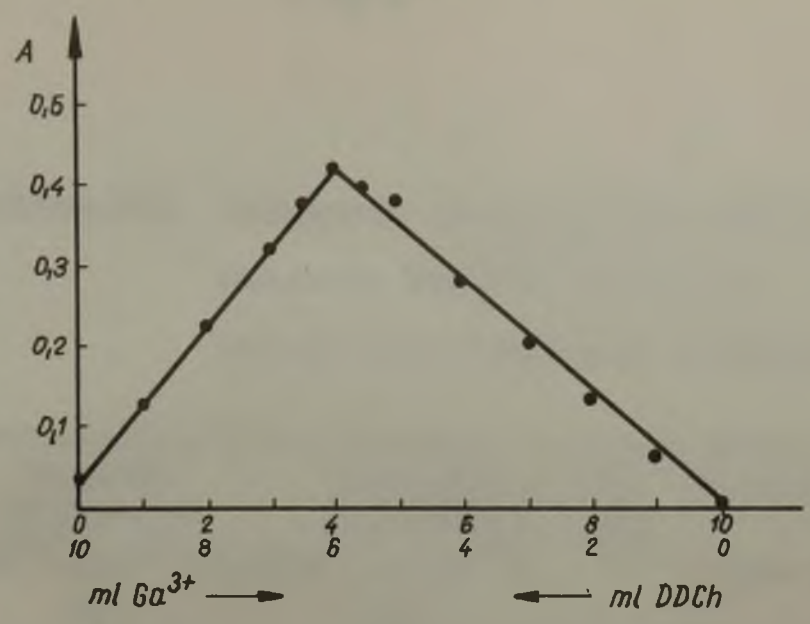
Tablica 20. Zależność absorpcji światła od stosunku molowego ligandu do metalu

Metoda miareczkowania spektrofotometrycznego

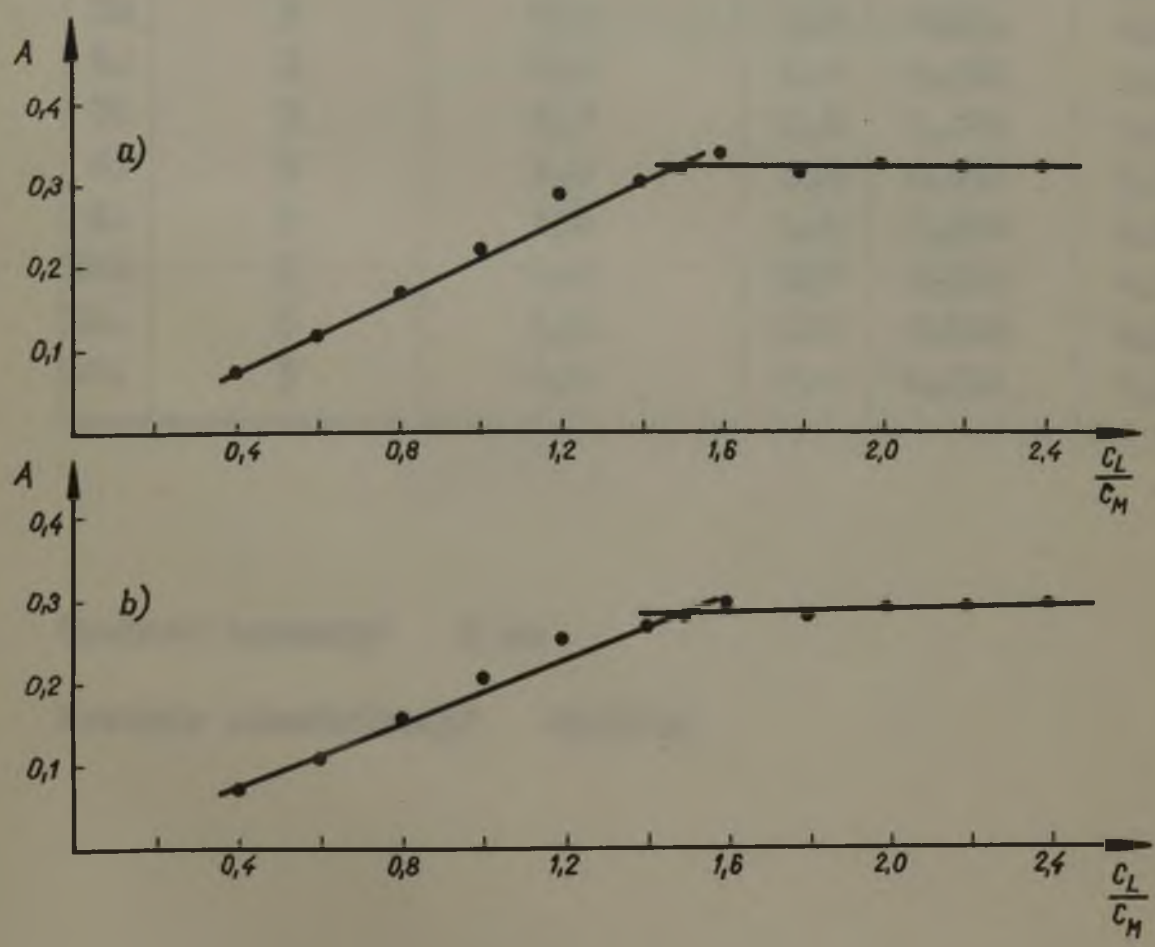
Lp.	Roztwór wyjściowy Cu^{2+} 1.10^{-4} m ml	Roztwór wyjściowy DDCa $1,5.10^{-4}$ m ml	$\frac{C_L}{C_M}$	Absorpcja światła	
				λ =380nm	λ =405nm
1.	3	0,8	0,4	0,070	0,074
2.	3	1,2	0,6	0,111	0,120
3.	3	1,6	0,8	0,155	0,170
4.	3	2,0	1,0	0,202	0,226
5.	3	2,4	1,2	0,251	0,292
6.	3	2,8	1,4	0,264	0,307
7.	3	3,0	1,5	0,274	0,321
8.	3	3,2	1,6	0,298	0,340
9.	3	3,6	1,8	0,274	0,318
10.	3	4,0	2,0	0,286	0,326
11.	3	4,4	2,2	0,290	0,324
12.	3	4,8	2,4	0,290	0,322

Grubość kuwety: 1 cm

Roztwór odniesienia: dimetyloformamid



Rys.10. Zależność absorpcji światła od stosunku molowego DDCh do Ga^{3+}
Metoda zmian ciągłych



Rys.11. Zależność absorpcji światła od stosunku molowego DDCh do Ga^{3+}
Metoda miareczkowania spektrofotometrycznego
a/ dla λ=405 nm
b/ dla λ=390 nm

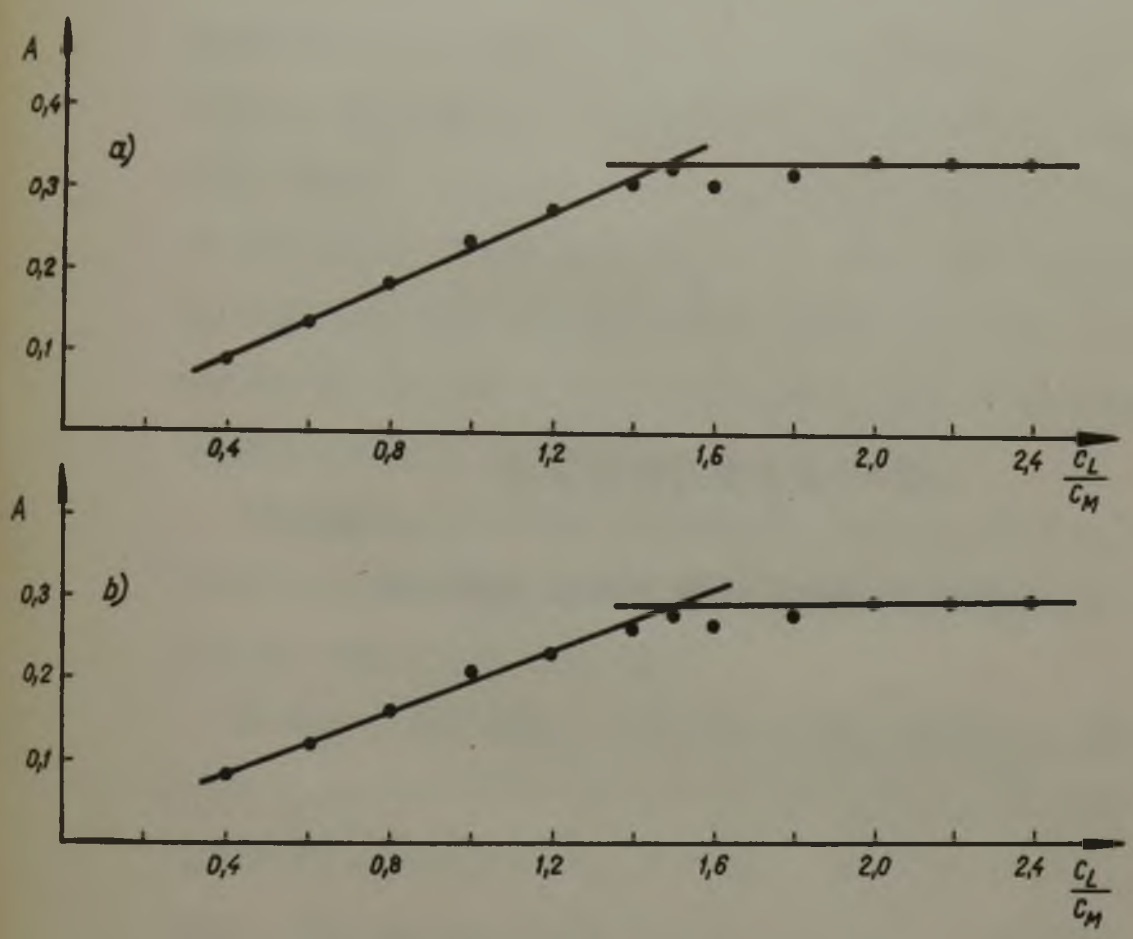
Tablica 21. Zależność absorpcji światła od stosunku molowego ligandu do metalu

Metoda miareczkowania spektrofotometrycznego

Lp.	Roztwór wyjściowy Sc^{3+} 1.10^{-4} m ml	Roztwór wyjściowy DBCh $1,5.10^{-4}$m ml	$\frac{C_L}{C_M}$	Absorpcja światła	
				λ =380 nm	λ =405 nm
1.	3	0,8	0,4	0,081	0,088
2.	3	1,2	0,6	0,122	0,132
3.	3	1,6	0,8	0,162	0,182
4.	3	2,0	1,0	0,210	0,238
5.	3	2,4	1,2	0,234	0,274
6.	3	2,8	1,4	0,261	0,308
7.	3	3,0	1,5	0,285	0,325
8.	3	3,2	1,6	0,264	0,304
9.	3	3,6	1,8	0,267	0,318
10.	3	4,0	2,0	0,295	0,334
11.	3	4,4	2,2	0,293	0,335
12.	3	4,8	2,4	0,294	0,335

Grubość kuwety: 1 cm

Roztwór odmodnikowy: dioksan



Rys.12. Zależność absorpcji światła od stosunku molowego DDCh do Ga^{3+}
Metoda miareczkowania spektrofotometrycznego
a/ dla $\lambda = 405$ nm
b/ dla $\lambda = 380$ nm

R O Z D Z I A Ł VI

REAKCJE JONÓW GLINOWYCH Z DDCh

Następnym badanym jonem był kation glinu(III). Badania przeprowadzono w analogiczny sposób jak z galem. Do wodnego roztworu jonów glinowych (4 ml o stężeniu metalu c = 1.10^{-4} m) dodano roztwór 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu w dwumetyloformamidzie (6 ml roztworu DDCh o stężeniu c = 1.10^{-4} m). Roztwory zmieszano przez 15 sekundowe wytrząsanie. Wystąpiła zmiana barwy roztworu na jasno żółto-zieloną, co wskazywało na reagowanie składników w roztworze. Po 1 godzinie zmierzono wielkość absorpcji światła tego roztworu w zakresie 275-450 nm. Wyniki zebrano w tablicy 22, rys. 13.

Rozpatrując widmo kompleksu DDCh z glinem(III) rys.13, stwierdzono, że widmo to wykazuje dwa maksima przy 341 nm oraz przy 390 nm.

Zbadano również widmo absorpcji światła kompleksu DDCh z glinem(III) stosując roztwór 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu w dioksanie. Warunki i ilości związku były analogiczne jak w badaniach gdy rozpuszczalnikiem dla DDCh był dwumetyloformamid. Wyniki pomiarów absorpcji tego roztworu w zakresie 275-450 nm zebrano w tablicy 23, rys. 14.

Widmo kompleksu DDCh z glinem(III) w dioksanie wykazuje wyraźne maksimum przy 340 nm oraz przegięcie krzywej przy 390 nm.

Z porównania tych dwóch widm kompleksów DDCh-Al w różnych rozpuszczalnikach widać, że w dwumetyloformamidzie tworzenie kompleksu przebiega lepiej niż w dioksanie. Pomiary absorpcji światła dla obu rozpuszczalników były

dokonywane w takich samych warunkach, a wielkość absorpcji światła przy stosowaniu dwumetyloformamidu była nieco większa (o 10 %) niż w przypadku stosowania dioksanu. Natomiast wielkość absorpcji światła w maksimum przy 340 nm jest w wypadku stosowania dioksanu większa niż przy zastosowaniu DMF. Ponieważ maksimum to (przy 340 nm) występuje bardzo blisko maksimum samego 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu, wskazywałoby to na wolniejsze reagowanie jonów glinowych z DDCh w dioksanie.

Jako analityczną długość fali wybrano 390 nm i przy tej długości fali dokonywano dalszych badań.

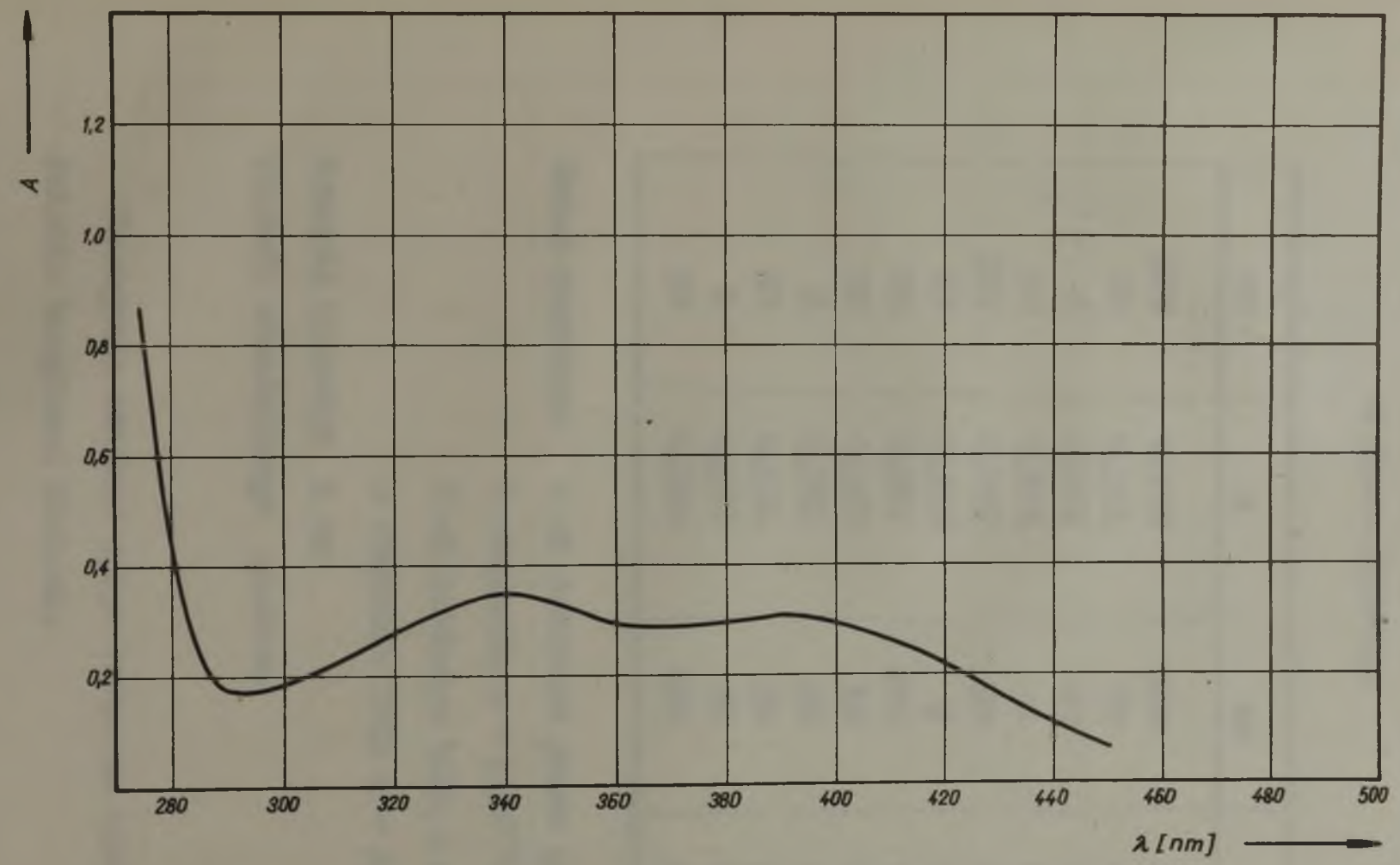
Tablica 22. Widmo absorpcji światła związku DDCh z jonem glinowym

nm	A	nm	A
275	0,865	360	0,296
80	0,458	70	0,290
5	0,242	80	0,298
90	0,174	4	0,302
300	0,184	8	0,304
10	0,230	90	0,305
20	0,278	2	0,305
30	0,316	6	0,302
5	0,333	400	0,296
8	0,341	10	0,266
40	0,345	20	0,218
2	0,345	30	0,160
5	0,340	40	0,110
50	0,324	450	0,070

Skład roztworu: 4 ml roztworu jonów glinowych o stężeniu $c = 1.10^{-4}$ m

6 ml roztworu DDCh w dwumetyloformamidzie o stężeniu DDCh $c = 1.10^{-4}$ m

Grubość warstwy: 1 cm Roztw.odnośnikowy dwumetyloformamid



Rys.13. Elektronowe widmo absorpcji kompleksu DDCh z jonem glinowym

Tablica 23. Widmo absorpcji światła związku DDCh z jonem glinowym

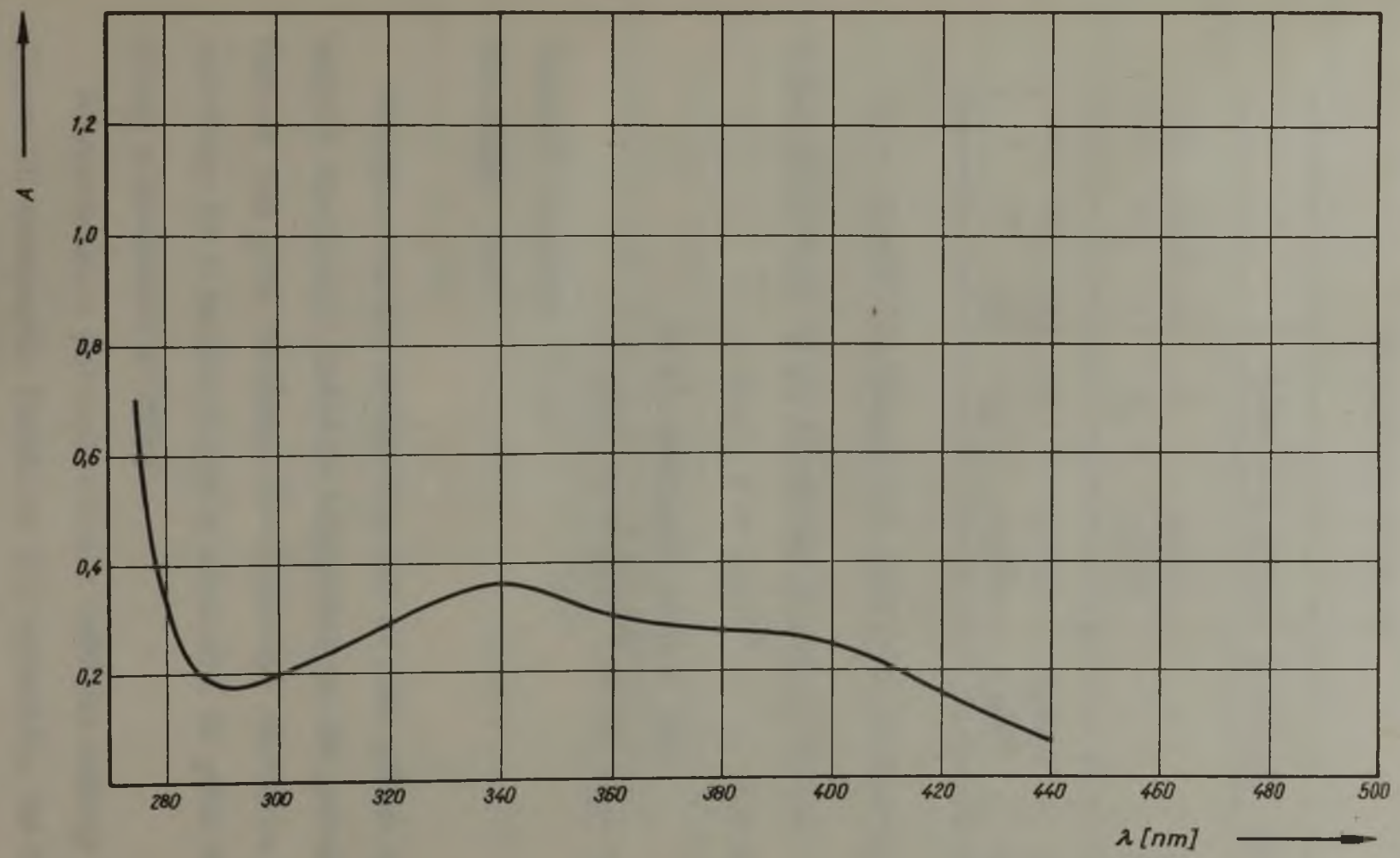
nm	A	nm	A
275	0,709	360	0,307
80	0,341	70	0,284
5	0,206	80	0,278
90	0,176	8	0,272
300	0,197	90	0,270
10	0,246	2	0,268
20	0,294	400	0,250
30	0,332	10	0,212
5	0,351	20	0,164
40	0,361	30	0,112
2	0,360	40	0,071
50	0,338	450	0,040

Skład roztworu: 4 ml roztworu jonów glinowych o stężeniu $c = 1.10^{-4}$ m
6 ml roztworu DDCh w dioksanie o stężeniu DDCh $c = 1.10^{-4}$ m

Grubość kuwety: 1 cm

Roztwór odnośnikowy: dioksan

Następnie zbadano wpływ czasu na wielkość absorpcji światła kompleksu DDCh-Al.



Rys.14. Elektronowe widmo absorpcji kompleksu DDCh z jonem glinowym

Tablica 24. Wpływ czasu na wartość absorpcji światła kompleksu DDCh-Al

	Czas	1 godz.	7 godz.	24 godz.
Dla stęż. c	A	0,276	-	0,338
" " c	A_1	0,271	-	0,330
" " c_1	A	0,558	0,594	0,660
" " c_1	A_1	0,555	0,596	0,645

A_1 - zmieniona kolejność zlewania roztworów

Skład roztworu: 4 ml roztworu jonów glinowych o stęż. $c = 1.10^{-4}$ m i $c_1 = 2.10^{-4}$ m

6 ml roztworu DDCh w DMF o stęż. $c = 1.10^{-4}$ m i $c_1 = 2.10^{-4}$ m

Grubość kuwety: 1 cm

Odnośnik: DMF

Przeprowadzone próby dla dwu stężeń glinu wykazują wzrost absorpcji światła kompleksu po 24 godzinach. Wzrost ten jest większy dla wyższego stężenia glinu. Świadczy to o wolniejszym w stosunku do galu wiązaniu glinu w kompleks z DDCh.

Równocześnie przeprowadzone badania zmiany kolejności zlewania roztworów (tablica 24) wykazały, że zmiana tej kolejności nie wpływa na wielkość absorpcji światła kompleksu DDCh-Al.

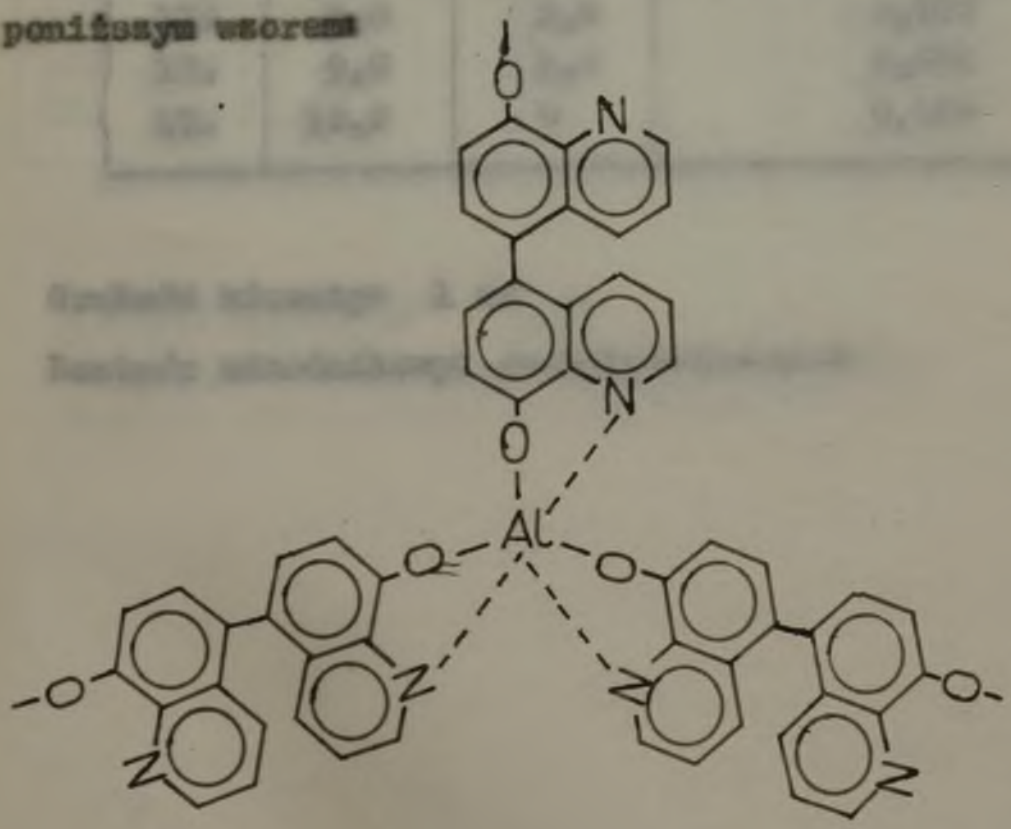
Ustalenie składu kompleksu 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu z glinem(III) przeprowadzono metodą zmian ciągłych Joba dla dwu stężeń roztworów metalu i związku: 1.10^{-4}m i 2.10^{-4}m. Pomiarów absorpcji światła dokonano przy długości fali 390 nm. W seriach roztworów utrzymywano stałą siłę jonową (μ = 0,1) przez stosowanie roztworu azotanu potasu.

W przypadku ustalenia składu kompleksu metodą stosunków molarnych sporządzono serię roztworów o stałym stężeniu metalu i zmiennym stężeniu odczynnika w dwumetyloformamidzie. Pomiarów absorpcji światła dokonywano przy długościach fali 370 i 390 nm. Również w tej metodzie zachowywano stałą siłę jonową roztworów (μ = 0,1) przez stosowanie roztworu azotanu potasu. Wyniki badań przedstawiono w tablicach 25, 26, 27 i na rys. 15 i 16.

Ustalone stosunki reagujących składników pozwalają na przyjęcie następującego składu dla kompleksu:

$$Al_2(C_{18}H_{10}N_2O_2)_3$$

a jego budowę można przedstawić analogicznym jak dla galu poniższym wzorem



Tablica 25. Zależność absorpcji światła od stosunku molowego DDCh do Al^{3+}

Metoda serii ciągłych

L.p.	Al^{3+} ml	DDCh ml	Absorpcja światła λ = 390 nm (Al^{3+}) + (DDCh) = = $1 \cdot 10^{-4}$ m kuweta 1 cm
1.	0	10,0	0,057
2.	1,0	9,0	0,086
3.	2,0	8,0	0,141
4.	3,0	7,0	0,246
5.	3,5	6,5	0,261
6.	4,0	6,0	0,265
7.	4,5	5,5	0,242
8.	5,0	5,0	0,219
9.	6,0	4,0	0,215
10.	7,0	3,0	0,155
11.	8,0	2,0	0,092
12.	9,0	1,0	0,035
13.	10,0	0	0,000

Grubość kuwety: 1 cm

Rozpuszczalnik odniesienia: dwumetyloformamid

Tablica 26. Zależność absorpcji światła od stosunku molowego DDCh do Al^{3+}.
Metoda zmian ciągłych

L.p.	Al^{3+} ml	DDCh ml	Absorpcja światła λ = 390 nm $(Al^{3+}) + (DDCh) = 2.10^{-4}$ M kuweta 1 cm
1.	0	10,0	0,076
2.	1,0	9,0	0,240
3.	2,0	8,0	0,385
4.	3,0	7,0	0,482
5.	3,5	6,5	0,516
6.	4,0	6,0	0,550
7.	4,5	5,5	0,541
8.	5,0	5,0	0,542
9.	6,0	4,0	0,460
10.	7,0	3,0	0,350
11.	8,0	2,0	0,230
12.	9,0	1,0	0,110
13.	10,0	0	0,000

Grubość kuwety: 1 cm

Roztwór odnośnikowy: dwumetyloformamid

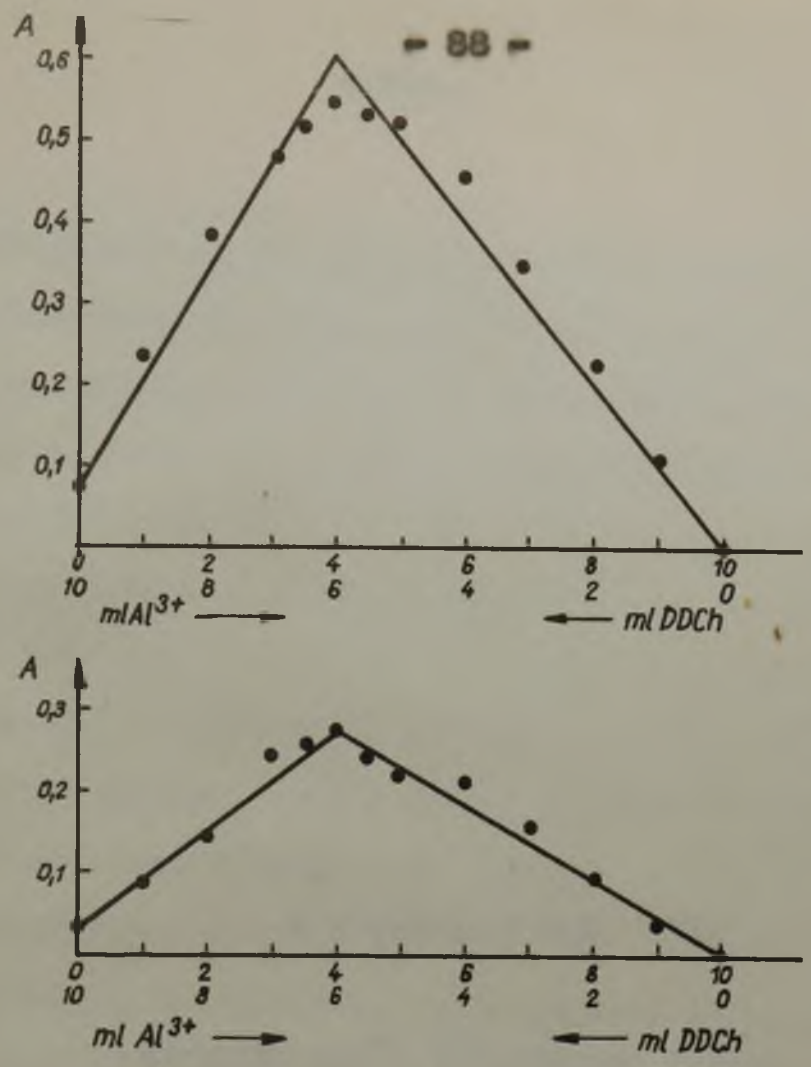
Tablica 27. Zależność absorpcji światła od stosunku molowego liganda do metalu

Metoda miareczkowania spektrofotometrycznego

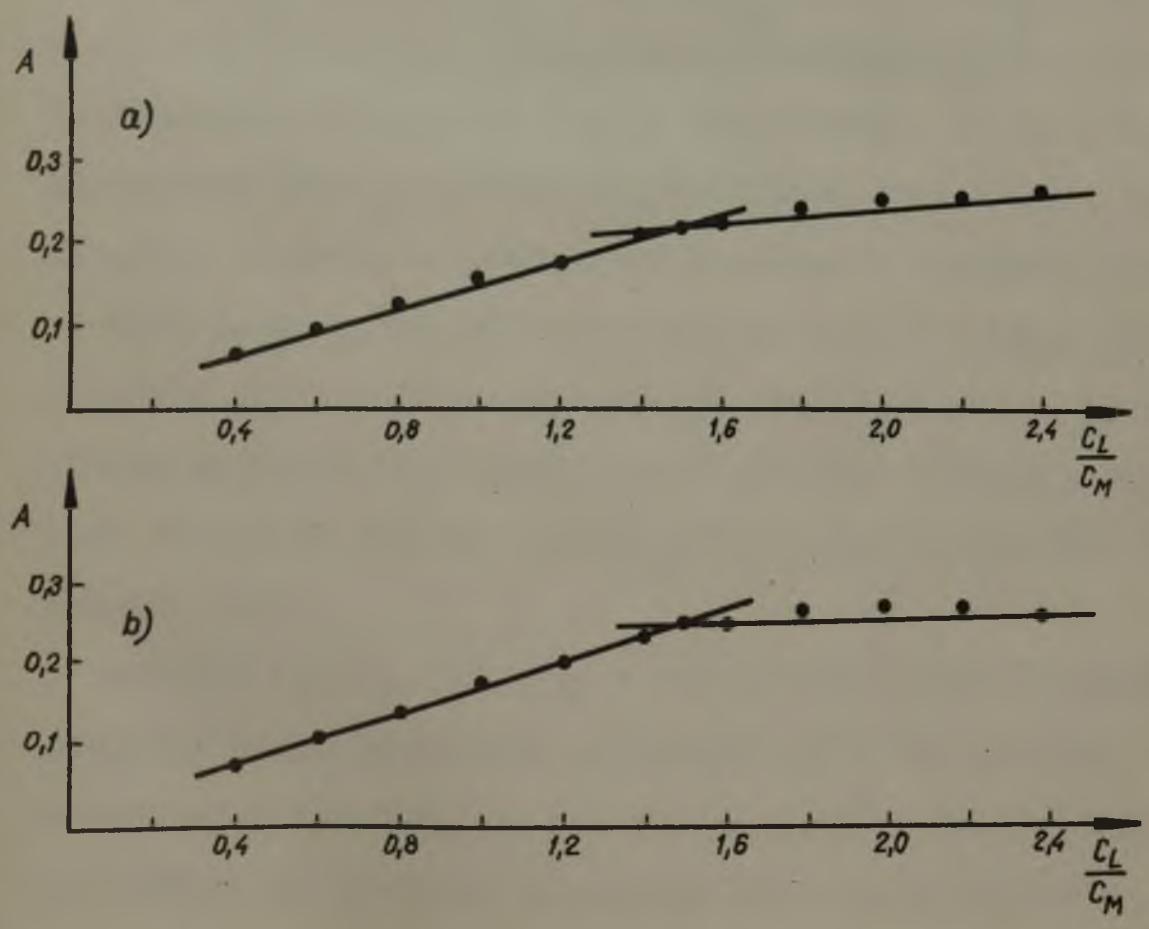
Lp.	Roztwór wyjściowy Al^{3+} 1.10^{-4} m ml	Roztwór wyjściowy DDCh $1,5.10^{-4}$ m ml	$\frac{C_L}{C_M}$	Absorpcja światła λ =370 nm	λ =390 nm
1.	3	0,8	0,4	0,064	0,074
2.	3	1,2	0,6	0,096	0,107
3.	3	1,6	0,8	0,123	0,135
4.	3	2,0	1,0	0,154	0,171
5.	3	2,4	1,2	0,176	0,198
6.	3	2,8	1,4	0,210	0,227
7.	3	3,0	1,5	0,220	0,239
8.	3	3,2	1,6	0,224	0,238
9.	3	3,6	1,8	0,246	0,254
10.	3	4,0	2,0	0,258	0,258
11.	3	4,4	2,2	0,260	0,256
12.	3	4,8	2,4	0,264	0,250

Grubość kuwety: 1 cm

Roztwór odniesienia: dimetyloformamid



Rys.15. Zależność absorpcji światła od stosunku molowego DDCh do Al^{3+}
Metoda zmian ciągłych



Rys.16. Zależność absorpcji światła od stosunku molowego DDCh do Al^{3+}
Metoda miareczkowania spektrofotometrycznego
a/ dla $\lambda = 370$ nm
b/ dla $\lambda = 390$ nm

ROZDZIAŁ VII

REAKCJE JONÓW ŻELAZOWYCH Z DDCh

Kolejnym badanym jonem był kation żelaza(III). Badania przeprowadzono w analogiczny sposób jak z galem. Do wodnego roztworu jonów żelazowych (4 ml o stęż. metalu c = 1.10^{-4}m) dodano roztwór 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu w dwumetyloformamidzie (6 ml DDCh o stężeniu c = 1.10^{-4} m). Roztwory mieszano wstrząsając kolbką. Wystąpiła zmiana barwy roztworu na oliwkowo-zieloną, co wskazywało na utworzenie się kompleksu. Po jednej godzinie zmierzono wielkość absorpcji światła tego roztworu w zakresie 275-500 nm. Wyniki zebrano w tablicy 28 rys. 17.

Rozpatrując widmo kompleksu DDCh z żelazem(III) rys.17. stwierdzono, że widmo to wykazuje dwa maksimum przy 380 nm oraz przy 480 nm.

W czasie badania widma absorpcji światła kompleksu DDCh z żelazem(III) przy zastosowaniu roztworu 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu w dioksanie stwierdzono, że po godzinie od momentu zlania obu roztworów wypada osad. Stąd wniosek, że wodny roztwór dioksanu nie rozpuszcza kompleksu DDCh-Fe.

Jako analityczną długość fali wybrano 480 nm i przy tej długości fali dokonywano dalszych badań. W maksimum przy 380 nm wielkość absorpcji kompleksu jest większa, ale wielkość absorpcji światła samego DDCh dla tej długości fali jest jeszcze duża.

Badania wpływu czasu na wielkość absorpcji światła nie wykazały zmian wielkości absorpcji po 24 godzinach. Stwierdzono również, że zmiana kolejności zlewania roztworów nie wpływa na wielkość absorpcji światła kompleksu.

Tablica 28. Widmo absorpcji światła związku DDCh z jonami żelazowymi

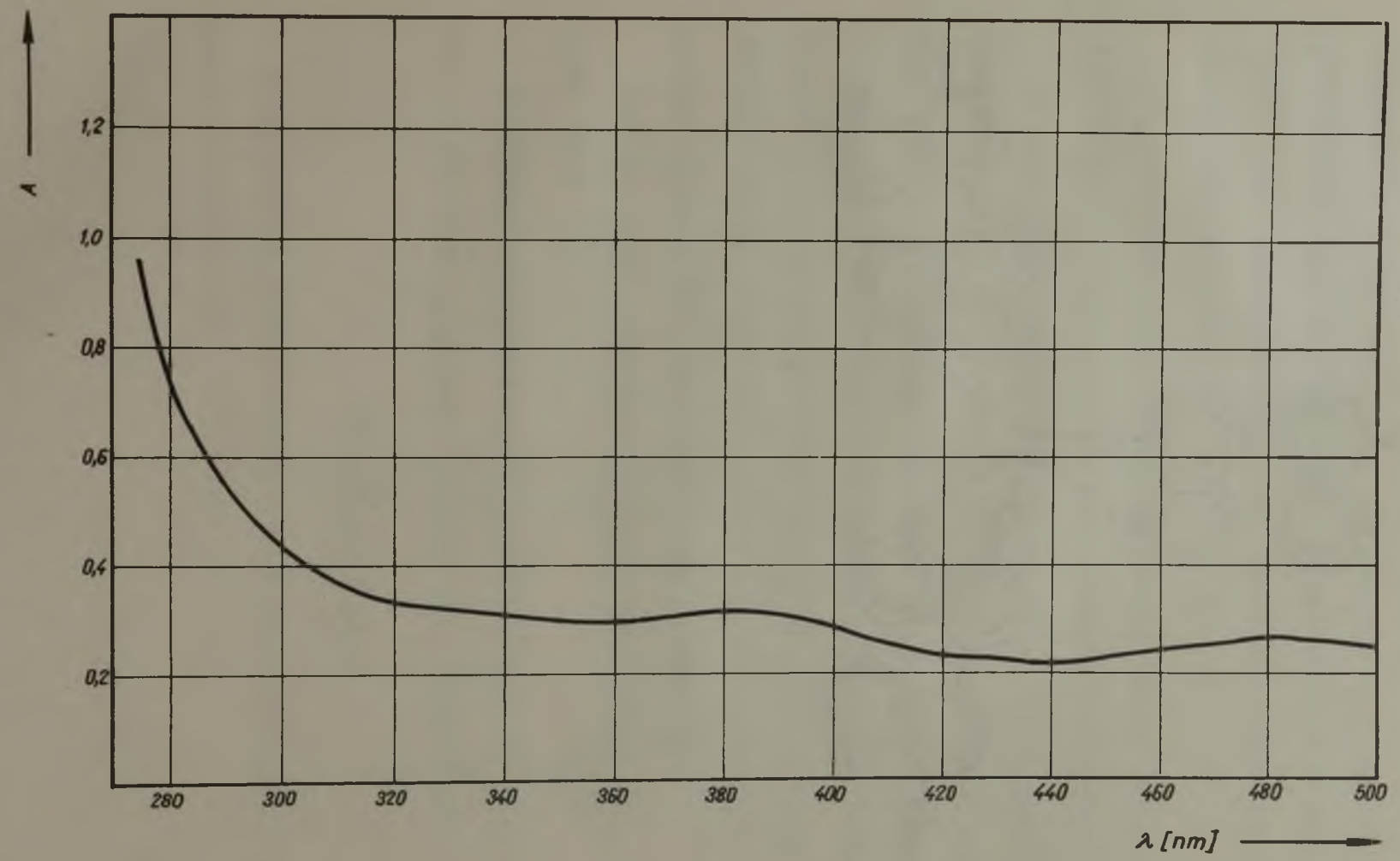
nm	A	nm	A
275	0,955	380	0,314
80	0,720	90	0,304
90	0,555	400	0,285
300	0,434	10	0,257
10	0,368	20	0,231
20	0,330	30	0,223
25	0,323	40	0,215
30	0,318	60	0,239
35	0,313	70	0,250
40	0,304	75	0,257
50	0,300	80	0,263
60	0,294	90	0,256
70	0,308	500	0,245

Skład roztworu: 4 ml roztworu jonów żelazowych o stężeniu $c = 1.10^{-4}$ m

6 ml roztworu DDCh w dwumetyloformamidzie o stężeniu DDCh $c = 1.10^{-4}$ m

Grubość kuwety: 1 cm

Roztwór odnośnikowy: dwumetyloformamid



Rys.17. Elektronowe widmo absorpcji kompleksu DDCh z jonem żelazowym

Ustalenie składu kompleksu 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu z żelazem(III) metodą zmian ciągłych Joba przeprowadzono dla stężenia roztworów metalu i związku równą 1.10^{-4} m. Pomiarów absorpcji światła dokonywano przy długości fali 480 nm.

W seriach roztworów utrzymywano stałą siłę jonową (u = 0,1), przez stosowanie roztworu azotanu potasu.

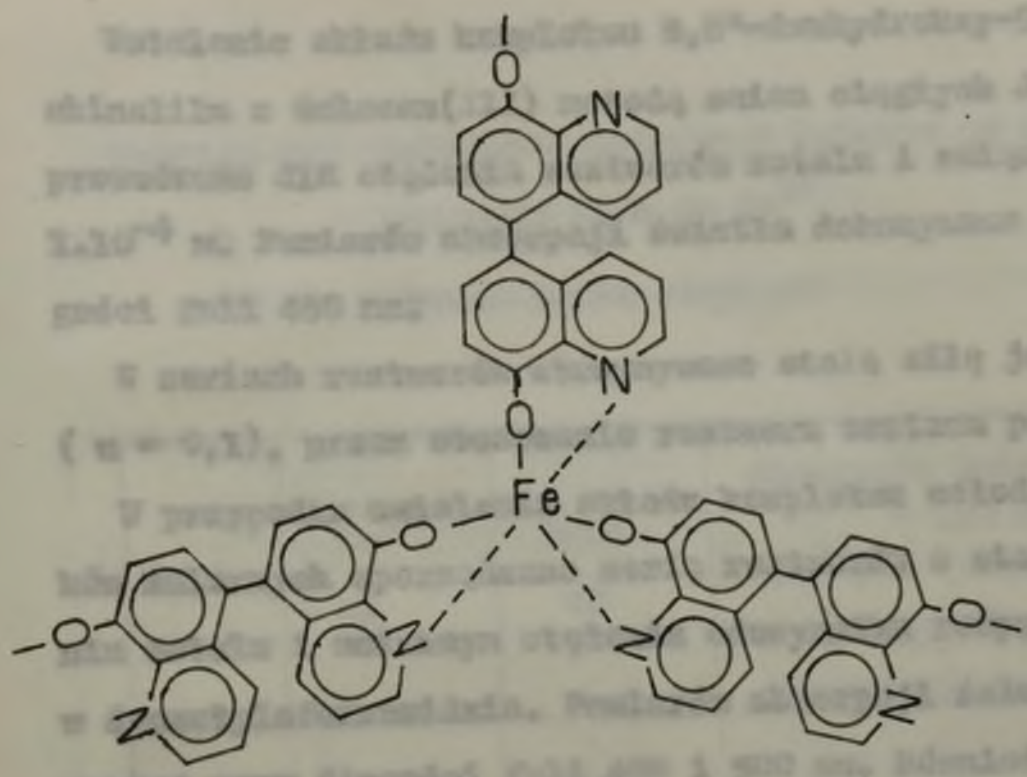
W przypadku ustalania składu kompleksu metodą stosunków molarnych sporządzono serię roztworów o stałym stężeniu metalu i zmiennym stężeniu odczynnika rozpuszczonego w dwumetyloformamidzie. Pomiarów absorpcji światła dokonywano przy długości fali 480 i 500 nm. Również w tej metodzie zachowywano stałą siłę jonową roztworów (u = 0,1) przez stosowanie roztworu azotanu potasu.

Wyniki badań przedstawiono w tablicach 29, 30 i na rys. 18 i 19.

Ustalone stosunki reagujących składników pozwalają na przyjęcie następującego składu dla kompleksu:

$$Fe_2(C_{18}H_{10}N_2O_2)_3$$

a jego budowę można przedstawić analogicznym jak dla galu poniższym wzorem:


O
N
N
O
Fe
O
O
O
O
N
N
N
N

Tablica 29. Zależność absorpcji światła od stosunku molowego DDCh do Fe^{3+}

Metoda serii ciągłych

L.p.	Fe^{3+} ml	DDCh ml	Absorpcja światła = 480 nm $(Fe^{3+}) + (DDCh) = 2.10^{-4}$ m Kuweta 1 cm
1.	0	10,0	0,020
2.	1,0	9,0	0,168
3.	2,0	8,0	0,340
4.	3,0	7,0	0,448
5.	3,5	6,5	0,492
6.	4,0	6,0	0,540
7.	4,5	5,5	0,488
8.	5,0	5,0	0,440
9.	6,0	4,0	0,333
10.	7,0	3,0	0,251
11.	8,0	2,0	0,169
12.	9,0	1,0	0,096
13.	10,0	0	0,029

Roztwór odnośnikowy: dwumetyloformamid

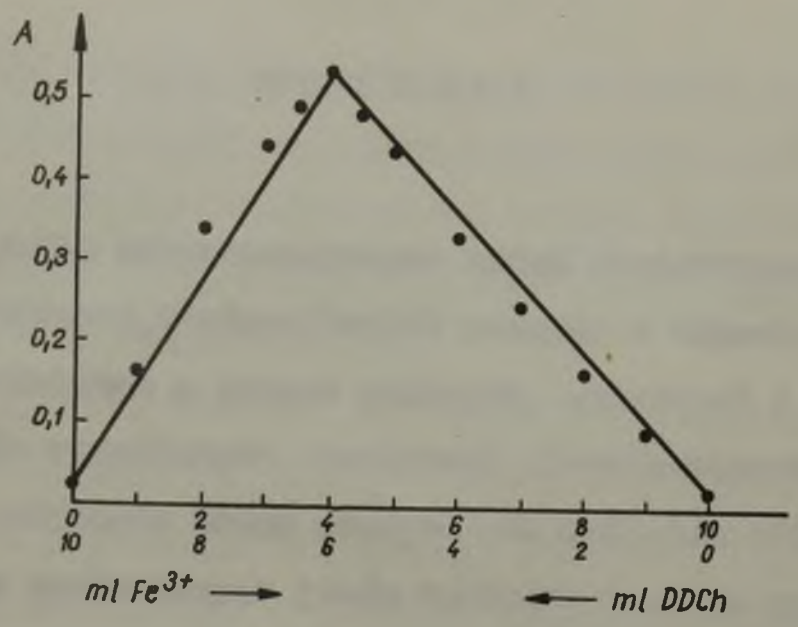
Tablica 30. Zależność absorpcji światła od stosunku molowego ligandu do metalu.

Metoda miareczkowania spektrofotometrycznego

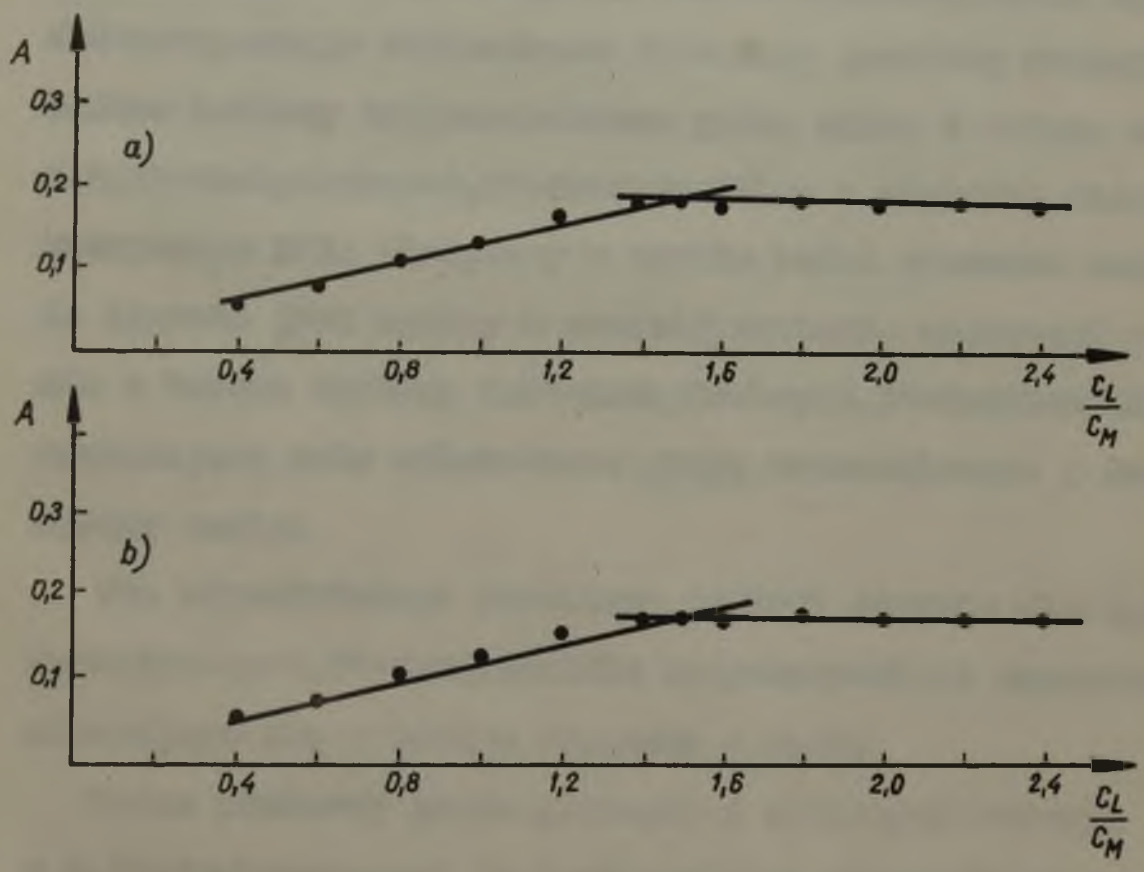
Lp.	Roztwór wyjściowy Fe^{3+} 1.10^{-4} m ml	Roztwór wyjściowy DDCh $1,5.10^{-4}$ m ml	$\frac{C_L}{C_M}$	Absorpcja światła λ=480nm	λ=500nm
1.	3	0,8	0,4	0,055	0,052
2.	3	1,2	0,6	0,080	0,074
3.	3	1,6	0,8	0,110	0,104
4.	3	2,0	1,0	0,136	0,129
5.	3	2,4	1,2	0,168	0,158
6.	3	2,8	1,4	0,183	0,173
7.	3	3,0	1,5	0,186	0,178
8.	3	3,2	1,6	0,179	0,171
9.	3	3,6	1,8	0,188	0,182
10.	3	4,0	2,0	0,181	0,176
11.	3	4,4	2,2	0,183	0,176
12.	3	4,8	2,4	0,184	0,176

Grubość kuwety: 1 cm

Roztwór odnośnikowy: dwumetyloformamid



Rys.18. Zależność absorpcji światła od stosunku molowego DDCh do Fe^{3+}
Metoda zmian ciągłych



Rys.19. Zależność absorpcji światła od stosunku molowego DDCh do Fe^{3+}
Metoda miareczkowania spektrofotometrycznego
a/ dla λ = 480 nm
b/ dla λ = 500 nm

W N I O S K I

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolil reaguje w odpowiednich rozpuszczalnikach z jonami galowymi, glinowymi i żelazowymi w ściśle określonych stosunkach stechiometrycznych.

Na podstawie badań otrzymanych związków stwierdzono, że reakcje wymienionych jonów zachodzą w ciągu godziny.

Zbadano również, że otrzymane połączenia 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu z jonami glinowymi i żelazowymi są trwałe w ciągu 24 godzin, a z jonami galowymi 48 godzin.

Metodami zmian ciągłych Joba i miareczkowania spektrofotometrycznego stwierdzono ilościowy przebieg reakcji. Badane kationy trójwartościowe galu, glinu i żelaza reagują z 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilem z stosunku stechiometrycznym 2:3. Otrzymany w wyniku badań stosunek metalu do ligandu jest zgodny z przewidywaniami, wynikającymi z oparciu o budowę drobiny 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu, zawierającej dwie solotwórcze grupy wodorotlenowe i dwa donorowe azoty.

Dla odpowiedniego przebiegu reakcji dobrano dla 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu rozpuszczalniki organiczne mieszające się w każdym stosunku z wodą.

Wodne roztwory jonów galowych i glinowych reagują z 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilem wprowadzonym zarówno w dwumetyloformamidzie jak i w dioksanie. Jakościowy przebieg tych reakcji jest analogiczny przy zachowaniu takich samych

warunków reakcji, bez względu na stosowany rozpuszczalnik.

Kształt krzywej absorpcji światła jak i wielkość absorpcji światła w maksimum dla związku 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu z jonem galowym są analogiczne dla obu zbadanych rozpuszczalników.

Stwierdzono również, że badane w roztworach związki 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu z jonami galowymi, glinowymi i żelazowymi wykazywały największą wartość absorpcji światła w maksimach w 40%-wych roztworach wodnych.

Roztwory zawierające badane kompleksy spełniają prawo Lamberta-Beera dla jonów galowych, glinowych i żelazowych od kilku do kilkunastu γ, w przeliczeniu na metal, w objętości 10 ml.

L I T E R A T U R A

1. Kuźniecow W.J., Ż.A.Ch., 2, 67 (1947).
2. Kuźniecow W.J., Trudy Komisji Analiticzeskoj Chimji, 6, 249 (1955).
3. Feigl F., Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions, New York 1949.
4. Feigl F., Anal.Chem. 21, 1298 (1949).
5. Marczenko Z., Odczynniki organiczne w analizie nieorganicznej, Warszawa 1959.
6. Ley H., Z.Elektrochem., 10, 954 (1904).
7. Woznieszeńskij S.A., Wnutrikomplekanyje sojedinienija i ich znaczenije dla analiticzeskoj chimji, Moskwa 1938.
8. Mahr C., Angew.Chem., 62, 251 (1950).
9. Martell A.E., Calvin M., Chemistry of the Metal Chelate Compounds, New York 1953.
10. Irving H., Williams R.J., Ferrett D.J., Williams A.E., J.Chem.Soc., 3494 (1954).
11. Seguin M., Compt.rend., 222, 952 (1946).
12. Berg R., Die analitische Verwendung von o-oxychinolin ("oxin") und seiner Derivate, Stuttgart 1938.
13. Stone K.G., Friedman L., J.Am.Chem.Soc., 69,209 (1947).
14. Lang L., Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible, t.2, Budapest 1964.
15. Laskowski D.E., Mc Crone W.C., Anal.Chem.,23, 1579 (1951).
16. Phillips J.P., Prince H.P., J.Am.Chem.Soc. 73, 4414 (1951)
17. Berg R., J.prakt.Chem. 115, 178 (1927).
18. Berg R., Z.anal.Chem. 70, 341 (1927); 71, 23, 171, 321, 369 (1927).
19. Berg R., Z.anal.Chem. 76, 191 (1929).

20. Hahn F.L., Viewegh K., Z.anal.Chem. 71, 122 (1927).

21. Hahn F.L., Hartleb E., Z.anal.Chem., 71, 225 (1927).

22. Hollingshead R.G., Oxine and its Derivatives, t. I-III, London 1954-55.

23. Altem F., Weiland H., Loofmann H., Angew.Chem. 46, 668 (1933).

24. Willson A.E., Anal.Chem. 23, 754 (1951).

25. Teitelbaum M., Z.anal.Chem. 82, 366 (1930).

26. Gerber L., Claassen H.I., Boruff C.S., Ind.Eng.Chem., Anal.Ed. 14, 658 (1942).

27. Weeks M.E., Todd J.R., Ind.Eng.Chem., Anal.Ed. 15, 297 (1943).

28. Levollay J., Bull.soc.chim.biol. 17, 432 (1935).

29. Davidson I., Analyst, 77, 263 (1952).

30. Moeller T., Ind.Eng.Chem.,Anal.Ed. 15, 346 (1943).

31. Gentry C.H., Sherrington L.G., Analyst 75, 17 (1950).

32. Margerum D.W., Sprain W., Banks C.V., Anal.Chem. 25, 249 (1953).

33. Sandell E.B., Colorimetric Determination of Traces of Metals, New York 1959.

34. Luke C.L., Campbell M.E., Anal.Chem. 26, 1778 (1954).

35. Luke C.L., Anal.Chem. 28, 1443 (1956).

36. Umland F., Hoffmann W., Anal.Chim.Acta 17, 234 (1957).

37. Sideris C.P., Ind Eng.Chem., Anal.Ed.12, 252 (1940).

38. Blair A.J., Pantony D.A., Anal.Chem.Acta 14, 545 (1956).

39. Westwood W., Mayer A., Analyst 73, 275 (1940).

40. Rülfs C.L., De A.K., Lakritz J., Elving P.J., Anal.Chem. 27, 1802 (1955).

41. Talvitie N.A., Anal.Chem. 25, 604 (1953).

42. Umland F., Puchelt H., Anal.Chim.Acta 16, 334 (1957).

43. Moeller T., Ind.Eng.Chem.,Anal.Ed.,15, 270 (1943).
44. Moeller T.. Cohen A.J., Anal.Chem.,22, 686 (1950).
45. Kassner I.L., Ozier M.A., Anal.Chem., 23, 1453 (1951).
46. Momoński T., Karmiński W., Goszczyńska H., Zesz.Nauk. Pol.Śl. Chemia, 13, 63 (1963).
47. Smirnoff, Helv.Chim.Acta 4, 802 (1921).
48. Bretz L.T., Mismentowski S., Ber., 52 B, 189 (1919).
49. Phillips J.P., Deye J.F., Leach T., Anal.Chim.Acta, 23, 131 (1960).
50. Hirsch R., Ber., 22, 335 (1889).
51. Kunze E., Ber., 21, 3331 (1888).
52. Van Alphen J., Rec.trav.Chim., 49, 769 (1930).
53. Schütz H., Ber. 21, 3530 (1888).
54. Berg E.W., Alam A., Anal.Chim.Acta 27, 454 (1962).
55. Kulicka J., Gregorowicz Z., Karmiński W., Chem.Anal., 10, 1347 (1965).
56. Świętosławska J., Spektrofotometria absorpcyjna, Warszawa 1962.
57. Pflaum R.T., Popov A.I., Goodspeed E.C., Anal.Chem., 27, 253 (1955).
58. Job P., Ann.Chim., 9, 113 (1928).
59. Joe J.H., Jones A.L., Ind.Eng.Chem.Anal.Ed.,16,111 (1944).
60. Meyer A.S., Ayres G.H., J.Am.Chem.Soc., 79, 49 (1957).
61. Mellmd J., ibid., 62, 541 (1940).
62. Harvey A.E., Manning D.L., ibid., 72, 4488 (1950).
63. Bent H., French C., ibid., 63, 568 (1941).

S T R E S Z C Z E N I E

Na podstawie danych literaturowych omówiono stosowane w analizie nieorganicznej odczynniki organiczne zawierające donorowy azot i solotwórczą grupę wodorotlenową. Bardzo duże znaczenie w analizie posiadają odczynniki tworzące z kationami połączenia typu soli wewnątrz kompleksowych. Możliwość utworzenia przez związek organiczny soli wewnątrz kompleksowej uwarunkowana jest posiadaniem przez odczynnik chelatującej grupy donorowej i grupy solotwórczej.

Własności połączeń typu soli wewnątrz kompleksowych wykorzystywane są często w analizie kolorymetrycznej.

Ze znanych i stosowanych w analizie nieorganicznej odczynników organicznych zawierających donorowy azot i solotwórczą grupę wodorotlenową omówiono szczegółowo 8-hydroksychinolinę. Przedstawiono budowę połączeń 8-hydroksychinoliny z kationami metali oraz zasady jej stosowania w nieorganicznej analizie wagowej, objętościowej i kolorymetrycznej.

Następnie omówiono metody otrzymywania 8,8'-dwuhydroksy-5,5'-dwuchinolilu (DDCh), jego właściwości fizyczne i chemiczne. Związek ten zawiera w drobinie dwa donorowe azoty i dwie solotwórcze grupy hydroksylowe. Na podstawie literatury omówiono dotychczas otrzymane w stanie stałym związki DDCh z kationami dwu- i trójwartościowymi. Zbadane własności tych związków dowodzą, że połączenia te należą do grupy połączeń wewnątrz kompleksowych.

Użyczony w dalszych badaniach DDCh otrzymano jedną z opisanych w literaturze metod. W tej metodzie DDCh otrzymuje się

jako produkt końcowy czterech następujących syntez:

1. Otrzymanie 4,4'-dwuhydroksydwufenylu z dwuchlorowodorku benzydyny
2. Nitrowanie 4,4'-dwuhydroksydwufenylu
3. Redukcję 3,3'-dwunitro-4,4'-dwuhydroksydwufenylu
4. Syntezę Skraupa

Wobec braku w literaturze przepisu preparatywnego dla drugiej i trzeciej syntezy opracowano szczegółowy tok postępowania nitrowania 4,4'-dwuhydroksydwufenylu oraz redukcji otrzymanego 3,3'-dwunitro-4,4'-dwuhydroksydwufenylu.

Badanie czystości otrzymanego związku przeprowadzono na drodze chromatografii cienkowarstwowej dobierając odpowiedni adsorbent i rozpuszczalniki. Identyfikację DDCh przeprowadzono przez porównanie głównych pasm otrzymanego w podczerwieni widma absorpcji światła DDCh z danymi literaturowymi.

Otrzymano widma absorpcji światła DDCh w nadfiolecie i świetle widzialnym w środowisku kwaśnym i zasadowym.

Po dobraniu rozpuszczalników organicznych otrzymano widma absorpcji światła DDCh w nadfiolecie i świetle widzialnym w tych rozpuszczalnikach. Uzyskane widma DDCh omówiono i porównano z widmami 8-hydroksychiniliny.

W dalszej części pracy dobrano takie rozpuszczalniki dla DDCh, by można przeprowadzać reakcje tego związku z jonami galowymi, glinowymi i żelazowymi w środowisku wodnym.

Na podstawie otrzymanych widm absorpcji światła roztworów połączeń DDCh z jonami galowymi, glinowymi i żelazowymi wybrano linie analityczne, przy których dokonywano dalszych

badań tych połączeń.

Zbadano, że kształt krzywej absorpcji światła jak i wielkość absorpcji jest w przypadku związku DDCh-gal taka sama w przypadku użycia jako rozpuszczalnika dla DDCh dwumetyloformamidu jak i dioksanu.

Zbadano wpływ czasu na wartość absorpcji światła otrzymanych połączeń jonów galowych, glinowych i żelazowych z DDCh.

Dla jonów galowych zbadano wpływ stosunku objętości roztworu jonów galowych do objętości roztworu DDCh na wielkość absorpcji kompleksu DDCh-gal.

Skład otrzymanych połączeń DDCh z jonami galowymi, glinowymi i żelazowymi ustalono metodami: zmian ciągłych Joba oraz miareczkowania spektrofotometrycznego.

Zbadano w jakim zakresie otrzymane połączenia stosują się do prawa Lamberta-Beera.