

DANUTA PRAJSNAR

Spektrofotometryczne badania
kompleksów pierwiastków ziem
rzadkich z kompleksami sulfo-
ftalein oraz ftalein.

ROZPRAWA
DOKTORSKA

PRAJSNAR DANUTA

Katedra Chemii Nieorganicznej
Wydziału Chemicznego
Politechniki Śląskiej

78.2
80.2
87.2
102
222
20.2

SPEKTROFOTOMETRYCZNE BADANIA KOMPLEKSÓW
PIERWIASTKÓW ZIEM RZADKICH
Z KOMPLEKSAMI SULFOFTALEIN ORAZ FTALEIN



32402

Praca doktorska

mgr inż. Danuta PRAJSNAR

Promotor: Doc. dr inż. Tadeusz PUKAS

WJ/FRC

G l i w i c e 1964

S. 67

S. 69

S. 70.

S. 73

S. 91

S. 96

S. 98

Politechniki Sileskiej
Wydział Chemii
Katedra Chemii Nieorganicznej

STACJA REKONSTRUKCYJNA
PRACOWNIA
535.35.546.6(9/043)



35465

Praca doktorska

mgr inż. Genina Krystyna

Pracownik Doc. dr inż. Włodzisław Turas

DS7/64

01210 1984

S P I S T R Z É Ś C I

	str.
W s t ę p	1
1. CZĘŚĆ REFERATOWA	3
1.1. Ogólne własności pierwiastków ziem rzadkich	
1.1.1. Ogólna charakterystyka pierwiastków ziem rzadkich	
1.1.2. Własności fizyczne	5
1.1.3. Własności chemiczne	9
1.1.3.1. Związki kompleksowe pierwiastków ziem rzadkich	10
1.1.3.2. Związki kompleksowe lantanowców z EDTA, oranżem ksylenolowym i z innymi kwasami poliamino-polioctowymi	13
1.2. Spektrofotometryczne metody oznaczania lantanowców	21
2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	27
2.1. Aparatura i odczynniki	
2.2. Spektrofotometryczne badania kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z kompleksonami sulfoftalein i ftalein	32
2.2.1. Zależność absorpcji światła od długości fali w zakresie 200 - 700 nm	
2.2.2. Zależność absorpcji światła kompleksonów oraz ich kompleksów z Sm^{3+} od pH	39
2.2.3. Badanie składu kompleksów metodą zmian ciągłych Job'a	43
2.2.4. Badanie składu kompleksów metodą miareczkowania spektrofotometrycznego	49
2.2.5. Obliczenie stałej tworzenia kompleksu Nd^{3+} z tymolftaleksone	54
2.3. Spektrofotometryczne oznaczanie pierwiastków ziem rzadkich kompleksonami	60
2.3.1. Spektrofotometryczna metoda oznaczania pierwiastków ziem rzadkich oranżem ksylenolowym	60
2.3.1.1. Zależność absorpcji światła kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z oranżem ksylenolowym od długości fali	

2.3.1.2.	Zależność absorpcji światła kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z oranżem ksylenolowym od pH	63
2.3.1.3.	Zależność absorpcji światła kompleksów oranżu ksylenolowego z pierwiastkami ziem rzadkich od ich stężenia	66
2.3.1.4.	Badanie trwałości kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z oranżem ksylenolowym	68
2.3.1.5.	Wpływ jonów obcych na wyniki oznaczeń pierwiastków ziem rzadkich oranżem ksylenolowym	69
2.3.1.6.	Ocena powtarzalności i dokładności wyników oznaczania pierwiastków ziem rzadkich oranżem ksylenolowym	71
2.3.2.	Spektrofotometryczna metoda oznaczania pierwiastków ziem rzadkich tymolftaleksonem	72
2.3.2.1.	Zależność absorpcji światła kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z tymolftaleksonem od długości fali	
2.3.2.2.	Zależność absorpcji światła kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z tymolftaleksonem od pH	76
2.3.2.3.	Zależność absorpcji światła kompleksów tymolftaleksanu z pierwiastkami ziem rzadkich od ich stężenia	78
2.3.2.4.	Badanie trwałości kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z tymolftaleksonem	81
2.3.2.5.	Wpływ jonów obcych na wyniki oznaczeń pierwiastków ziem rzadkich tymolftaleksonem	82
2.3.2.6.	Ocena powtarzalności i dokładności wyników oznaczania pierwiastków ziem rzadkich tymolftaleksonem	84

3. DYSKUSJA WYNIKÓW I WNIOSKI

3.1.	Widma absorpcyjne kompleksów sulfoftalein oraz ich kompleksów z pierwiastkami ziem rzadkich w zakresie 200 - 700 nm	86
3.2.	Widma absorpcyjne kompleksów ftalein oraz ich kompleksów z pierwiastkami ziem rzadkich w zakresie 200 - 700 nm	98

	str.
3.3. Badanie składu kompleksów poliamino- polioctowych pochodnych sulfoftalein i ftalein z pierwiastkami ziem rzadkich	102
3.4. Wnioski	106
LITERATURA	109

Praca niniejsza została wykonana w Katedrze Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach, pod kierunkiem Doc. dr inż. Tadeusza Pukasa.

Panu Docentowi Tadeuszowi Pukasowi składam bardzo serdeczne podziękowanie za życzliwe rady i cenne wskazówki udzielone mi podczas wykonywania tej pracy.

W s t ę p

Pierwiastki ziem rzadkich stały się w ciągu ostatnich dwóch dziesięcioleci przedmiotem intensywnych badań. Tak duże zainteresowanie tymi pierwiastkami wynika zarówno z dynamicznego rozwoju produkcji materiałów rozszczepialnych, jak uranu, plutonu oraz ich regeneracji, jak też związane jest z nowymi, bardzo cennymi przemysłowymi zastosowaniami samych lantanowców.

Większość złóż uranu i toru zawiera pierwiastki ziem rzadkich, wynika stąd konieczność opracowania efektywnych metod ich oddzielania. Paliwo reaktorowe winno być starannie oczyszczone od lantanowców, gdyż pierwiastki te posiadają bardzo duże przekroje czynne absorpcji neutronów. Problem oddzielania pierwiastków ziem rzadkich istnieje też przy regeneracji częściowo zużytego paliwa reaktorowego, gdyż pierwiastki te są również produktami przemian jądrowych. Niektóre pierwiastki ziem rzadkich, jak np. cer, wykorzystywane są jako materiały zastępcze dla uranu i innych aktynowców przy opracowywaniu nowych procesów rozdzielania, wzbogacania, czy oczyszczania, ze względu na to, że nie są radioaktywne, a posiadają bardzo zbliżone własności chemiczne.

Coraz większe zastosowanie znajdują pierwiastki ziem rzadkich w metalurgii, jako dodatki polepszające własności stopów. Metale ziem rzadkich są nawet nazywane "penicyliną" stali. W technice raketowej oraz dla silników odrzutowych stosuje się stopy magnezu zawierające około 6% metali ziem rzadkich i niewielką ilość cyrkonu. Bardzo korzystnie wpływa niewielka zawartość pierwiastków ziem rzadkich na własności stopów żelaza

i glinu, gdyż zwiększa ich odporność na utlenienie, polepsza własności mechaniczne, walcowność, zmniejsza rozmiar ziarn. Dodatek lantanowców stosowany jest w metalurgii do odsiarczania, redukcji, utwardzania stopów, dla podwyższenia odporności stopów na wysokie temperatury i korozję. Wiele zastosowań znajdują lantanowce w technice jądrowej: do pochłaniania neutronów, do prętów kontrolnych w reaktorach, jako rozcieńczalniki paliwa i dodatki do materiałów konstrukcyjnych.

Wśród dalszych zastosowań pierwiastków ziem rzadkich wymienić należy także dziedziny, jak szkło i ceramika, elektronika, kataliza, optyka, materiały pyroforyczne, cerometria i szereg innych. Duże ilości ziem cerytowych zużywa się ponadto w produkcji lamp łukowych.

Lantanowce przestały już być rzadkością laboratoryjną, dostępną w ilościach gramowych, zastosowanie metod ekstrakcji i wymiany jonowej do rozdzielenia tych pierwiastków umożliwi obecnie ich produkcję w skali przemysłowej.

Nim tak dużego postępu w chemii lantanowców i ich technologii prowadzone są coraz intensywniejsze badania poświęcone zarówno rozdzielaniu na poszczególne pierwiastki, jak i nowym zastosowaniom. Bardzo duże znaczenie ma w związku z tym opracowanie dogodnych i szybkich metod ich oznaczania.

Ze względu na dużą przydatność metod spektrofotometrycznych dla analizowania mikrogramowych ilości lantanowców podjęto próby wykorzystania do tych celów serii kwasów poliamino-poliocetowych tworzących z licznymi metalami barwne kompleksy. Badaniami objęto kompleksy otrzymany przez kondensację kwasu izinodwuocetowego z sulfoftaleinami i ftaleinami zawierającymi różne podstawniki w rdzeniu aromatycznym. Związki tego typu znalazły szerokie

zastosowanie w kompleksometrii, jako wskaźniki metalochromowe. Wydają się one bardzo interesujące także z tego względu, że posiadają podobne ugrupowanie kompleksotwórcze, jak EDTA, jeden z najsilniej kompleksujących czynników dla lantanowców, z drugiej strony dzięki obecności grup fenolowych oraz podstawników w rdzeniu aromatycznym ftalein można się spodziewać, że ich własności kompleksotwórcze mogą być modyfikowane.

Podjękując spektrofotometryczne badania wymienionej grupy związków planowano opracowanie następujących zagadnień:

1. Zbadanie wpływu budowy kompleksonu na jego kompleksotwórcze własności w stosunku do pierwiastków ziem rzadkich.
2. Zbadanie własności powstających kompleksów.
3. Podjęcie próby wyjaśnienia budowy kompleksów.
4. Zastosowanie najodpowiedniejszych kompleksonów do spektrofotometrycznego oznaczania pierwiastków ziem rzadkich w obszarze widma widzialnego.

1. CZĘŚĆ REFERATOWA

1.1. Ogólne własności pierwiastków ziem rzadkich

1.1.1. Ogólna charakterystyka pierwiastków ziem rzadkich

Według klasycznej terminologii pierwiastkami ziem rzadkich nazywa się pierwszy szereg wewnętrzno-przejściowy pierwiastków III podgrupy, powstający wskutek zapełniania elektronami orbitali 4f. Według nowoczesnej nomenklatury szereg ten nazywa się szeregiem lantanowców i obejmuje pierwiastki o liczbach atomowych od 57 - 71. Według niektórych klasyfikacji do tej grupy pier-

wiastków zaliczany bywa także itr, ze względu na jego podobieństwo do cięższych pierwiastków grupy lantanowców, a także skand. Łączne traktowanie tak dużej grupy pierwiastków uzasadnione jest podobieństwem własności fizycznych, a zwłaszcza chemicznych. Tak duże podobieństwo jest zjawiskiem wyjątkowym i niespotykanym w jakiegokolwiek innej grupie pierwiastków.

W tabelicy 1 przedstawione są pierwiastki grupy lantanowców, z uwzględnieniem ich konfiguracji elektronowej.

Tablica 1. Konfiguracja zewnętrznej powłoki elektronowej lantanowców

Symbol	Liczba atomowa	Ciężar atomowy	Konfiguracja zewnętrznej powłoki elektronowej
Sc	21	44,96	$3d^1 4s^2$
Y	39	88,92	$4d^1 5s^2$
La	57	138,92	$5d^1 6s^2$
Ce	58	140,13	$4f^2 6s^2$
Pr	59	140,92	$4f^3 6s^2$
Nd	60	144,27	$4f^4 6s^2$
Pm	61	147	$4f^5 6s^2$
Sm	62	150,43	$4f^6 6s^2$
Eu	63	152,0	$4f^7 6s^2$
Gd	64	156,9	$4f^7 5d^1 6s^2$
Tb	65	159,2	$4f^9 6s^2$
Dy	66	162,46	$4f^{10} 6s^2$
Ho	67	164,94	$4f^{11} 6s^2$
Er	68	167,2	$4f^{12} 6s^2$
Tm	69	169,4	$4f^{13} 6s^2$
Yb	70	173,04	$4f^{14} 6s^2$
Lu	71	174,99	$4f^{14} 5d^1 6s^2$

Nazwa "ziemie rzadkie" pozostaje w związku z tym, że pierwiastki te wydobyto po raz pierwszy z dwóch bardzo rzadkich ziem:

itrowej i cerytowej, ich rozpowszechnienie nie jest jednak tak małe jakby to wynikało z nazwy. W skorupie ziemskiej lantanowce występują w ilościach $6 \cdot 10^{-3}\%$, a więc w ilościach znacznie większych niż takie pierwiastki jak jod, cynk, miedź i inne. Spośród lantanowców najbardziej rozpowszechniony jest cer i neodym, pozostałe są bardziej rozproszone, najrzadszym pierwiastkiem jest europ. Pierwiastki ziem rzadkich występują w przyrodzie w takich minerałach jak gadolinit, ceryt, ortyt, monacyt, ksenotyn i samarskit, największe znaczenie ma monacyt, występujący w piaskach monacytowych (zawiera 4-5% tlenku toru, ok. 60% ziem cerytowych i ok. 3-4% ziem itrowych). Pierwiastek z liczbą atomową 61 - promet, nie występuje w przyrodzie, otrzymany został on sztucznie w reakcji jądrowej.

W oparciu o stosowane metody analityczne, lantanowce dzielą się na 2 grupy:

a) ziemie cerytowe: La, Ce, Pr, Nd, Sm.

b) ziemie itrowe: Sc, Y,

ziemie terbinowe: Eu, Gd, Tb,

ziemie erbinowe: Dy, Ho, Er, Tm,

ziemie iterbinowe: Yb, Lu.

1.1.2. Własności fizyczne

Lantanowce są metalami niesszlachetnymi o potencjale elektrochemicznym ok. +2,2 V. W stanie metalicznym są srebrzysto-białe, na powietrzu matowieją, są paramagnetyczne, poniżej t.zw.

"temperatury Curie" stają się ferromagnetycznymi. Ich temperatury topnienia są naogół niskie, poszczególne pierwiastki różnią się jednak dość znacznie wysokością, t.t., różnią się też roz-

puszczalnością w stopionych metalach. W skali przemysłowej najczęściej otrzymuje się w stanie metalicznym nie poszczególne pierwiastki, lecz t.zw. "metal mieszany" o składzie: ok. 50% Ce, 40% La, 3% innych metali ziem rzadkich oraz ok. 7% Fe. Metal ten ma własności pyroforyczne, drobne cząsteczki ulegają samozapaleniu na powietrzu z wydzielaniem ciepła, intensywnie świecąc. Własności te wynikają z dużego ciepła spalania metali ziem rzadkich do tlenków typu Me_2O_3 , wyższego nawet od ciepła spalania glinu (dla Pr - 439 kcal, dla Sm - 430 kcal, dla Al - 402,9 kcal).

Znamienna dla lantanowców jest wielkość promieni atomowych, promieni jonowych oraz objętości atomowych poszczególnych pierwiastków. W obrębie całego szeregu obserwuje się dla jonów Me^{3+} niewielkie zmniejszanie się wielkości promieni jonowych - równoległe ze wzrostem ładunku jądra. Efekt ten nosi nazwę kontrakcji lantanowcowej, ma on ogromne znaczenie praktyczne. Niewielkie różnice własności chemicznych, występujące pomiędzy poszczególnymi członkami tego szeregu wynikają z różnic w wymiarach odpowiednich jonów. Tego rodzaju równoległość zmian wraz ze zmianą liczby atomowej obserwuje się dla wielu własności chemicznych w szeregu lantanowców.

Innego typu zmianom ulega wielkość promieni atomowych i objętości atomowych w szeregu lantanowców w zależności od liczby atomowej pierwiastka, stwierdzić się bowiem daje periodyczność zmian tych wielkości. Wielkość promieni atomowych zmniejsza się mianowicie w kierunku od La do Sm, dla Eu przyjmuje jednak wartość znacznie wyższą, zbliżoną raczej do promienia atomowego Ba, niż La. Następnie wielkość promienia atomowego zmniejsza się od Gd do Tm, dla Yb znów jednak znacznie wzrasta, podobnie jak

dla Eu. Periodyczność zmian wykazuje również zależność potencjału redukcyjnego jonów Me^{3+} . Z tych względów w szeregu lantanowców wyróżnia się dwie grupy pierwiastków/1/, w obrębie tych grup wymienione własności zmieniają się periodycznie od najbliższego do najcięższego członu każdego szeregu, co ilustruje tablica 2.

Podział pierwiastków ziem rzadkich na podstawie Tablica 2. periodyczności zmian niektórych ich własności

I grupa	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
Wartościowość	III	III,IV	II,III IV	III	III	II,III	II,III	III
II grupa		Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Wartościowość		III,IV	III	III	III	III	II,III	III

Periodyczność ta wynika z różnej trwałości struktur elektronowych jonów poszczególnych pierwiastków. Najtrwalsze struktury elektronowe posiadają jony pierwiastków: La^{3+} , Gd^{3+} i Lu^{3+} wyróżniające się tym, że mają zupełnie wolny orbital 4f (La^{3+}), w połowie wypełniony orbital 4f (Gd^{3+}) i całkowicie wypełniony orbital 4f (Lu^{3+}), one też wyznaczają granice podziału lantanowców na 2 grupy. Znacznie większe objętości atomowe Eu i Yb w stanie metalicznym wyjaśnić można ich tendencją do występowania na stopniu dwudodatnim, podobnie jak Ba, w przeciwieństwie do pozostałych trójdatnich lantanowców/2/.

Wodne roztwory soli lantanowców są przeważnie zabarwione, bezbarwne są jony Ce^{3+} , Gd^{3+} , Yb^{3+} i Lu^{3+} , barwne są również jony lantanowców na innych stopniach utlenienia. Widmo absorpcyjne lantanowców było gruntownie badane w zakresie ultrafioletu, w obszarze widzialnym i w części bliskiej podczerwieni/3-7/, umożliwia ono identyfikację poszczególnych pierwiastków, a także ich analizę ilościową (str. 21). Charakterystyczną cechą widma

jest ostrość poszczególnych pasm absorpcji, pasma zwężają się jeszcze bardziej z obniżeniem temperatury. Charakterystyczną prawidłowość daje się zaobserwować pomiędzy barwą jonu a liczbą atomową danego pierwiastka/8/. Barwa poszczególnych jonów zmienia się symetrycznie od bezbarwnego gadolinu, zarówno w stronę lantanu, jak też w stronę lutetu poprzez barwę żółtą, różową, zieloną do bezbarwnych skrajnych jonów, wykazując periodyczność zgodną z podziałem na grupy wg tablicy 2.

Regularnie wraz ze zmianą liczby atomowej pierwiastka zmieniają się takie własności fizyczne związków lantanowców, jak ciężary właściwe tlenków Me_2O_3 /9/ i rozpuszczalność wodorotlenków $Me(OH)_3$ w wodzie/9/. Wodorotlenki $Me(OH)_3$ są w wodzie trudno rozpuszczalne, rozpuszczalność maleje regularnie w kierunku od La do Lu. Przyjmując rozpuszczalność $La(OH)_3 = 1$ (wynosi około 0,00001 mol/l), rozpuszczalności wodorotlenków innych metali zmieniają się w następujący sposób:

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Er	Tm	Lu
1	0,61	0,69	0,35	0,26	0,18	0,10	0,08	0,06

Sole lantanowców są przeważnie dobrze rozpuszczalne w wodzie, trudno rozpuszczalne są szczawiany, fluorki, węglany i fosforany /3a/. Niektóre z pierwiastków ziem rzadkich są słabo promieniotwórcze, należą tu Sm, Nd i Lu, radioaktywność wymienionych pierwiastków spowodowana jest niewielką zawartością nietrwałych izotopów.

Pierwiastki ziem rzadkich, jak wspomniano, bardzo dobrze pochłaniają neutrony, ze względu na duże przekroje czynne. Gadolin jest najlepszym ze znanych pochłaniaczy wolnych neutronów/3b/.

1.1.3. Własności chemiczne

Konsekwencją identycznej budowy zewnętrznej powłoki elektro- nowej lantanowców jest zadziwiające wzajemne podobieństwo ich własności chemicznych. Lantanowce są prawie tak silnymi reduktorami, jak metale ziem alkalicznych, wynika to z wysokich wartości ciepł tworzenia odpowiednich związków. Nie można ich przechowy- wać w obecności tlenu, wilgoci, dwutlenku węgla. Z wodą reagują wolno na zimno, szybko na gorąco, w tlenie spalają się na gorąco, energicznie reagują z chlorowcami, z wodorem i azotem tworzą przy ogrzaniu wodoroki i azotki.

Charakterystyczny dla lantanowców jest ich jednakowy stopień utlenienia +3. W przypadku La, Gd i Lu utworzenie jonu Me^{3+} jest wynikiem oddania 2 elektronów 6s oraz elektronu 5d, pozostałe pierwiastki tworzą jon Me^{3+} przez oddanie dwóch elektronów 6s oraz jednego elektronu 4f. Niektóre z pierwiastków ziem rzadkich mogą prócz tego występować na innych stopniach utlenienia: Ce, Pr i Tb na +4 stopniu utlenienia, Sm, Eu i Yb na +2 stopniu. Te "anormalne" stopnie utlenienia są przypuszczalnie wynikiem skłonności tych pierwiastków do przyjmowania najtrwałszych struktur elektronowych, mianowicie struktur jonów La^{3+} , Gd^{3+} i Lu^{3+} , lub zbliżenia się do tych struktur. Jony dwuwartościowe Me^{2+} są silnymi czynnikami redukującymi, w roztworach wodnych ulegają utlenieniu, jedynie Eu²⁺ jest trwalszy i powoli ulega utlenieniu. Casterododatnie jony Me^{4+} są z kolei silnymi czynni- kami utleniającymi. W roztworach wodnych trwałe są jedynie związ- ki Ce^{IV} , natomiast Pr^{IV} i Tb^{IV} znane są tylko w postaci związków stałych. Związki Ce^{IV} mają bardziej kwasowe własności niż odpo- wiednie związki Ce^{III} , w większym stopniu ulegają hydrolizie,

są bardziej podatne do tworzenia kompleksów. Związki Ce^{IV} stosowane są jako czynniki utleniające w cerometrii/10/.

Tlenki lantanowców Me_2O_3 są w wodzie trudno rozpuszczalne, rozpuszczają się z utworzeniem wodorotlenków $Me(OH)_3$. Tlenki łatwo roztwarzają się pod działaniem kwasów mineralnych, dając odpowiednie sole. Wodorotlenki lantanowców $Me(OH)_3$ są silnymi zasadami/3a,11/, mają najsilniej zasadowe własności z wszystkich trójwartościowych pierwiastków. Zasadowość wodorotlenków zmniejsza się dość regularnie ze wzrostem liczby atomowej - w kierunku od La do Lu/3a/. Jeżeli przyjmuje się zasadowość Lu = 1, to zasadowość Gd = 7, Sm = 20, Nd = 100, Pr = 150, La = 2500. Zgodnie z regułą wodorotlenki $Me(OH)_2$ są silniej zasadowe, wodorotlenki $Me(OH)_4$ słabiej zasadowe od wodorotlenków $Me(OH)_3$.

1.1.3.1. Związki kompleksowe pierwiastków ziem rzadkich

Tworzenie się związków kompleksowych lantanowców z większością zwykłych grup donorowych jest utrudnione ze względu na dość znaczne rozmiary jonów Me^{3+} . Dalszą przyczyną mniejszej podatności lantanowców do tworzenia kompleksów może być brak w ich powłokach elektronowych orbitali, które mogłyby ulagać odpowiedniej hybrydyzacji/12,13/.

Zagadnienie tworzenia się w roztworach wodnych kompleksów lantanowców z cząsteczkami związków organicznych ma zasadnicze znaczenie dla przeprowadzenia rozdziału tych pierwiastków metodami ekstrakcyjnymi lub przy wykorzystaniu wymiany jonowej. W ostatnich latach obserwuje się liczne badania różnych czynników chelatujących/14/, w chwili obecnej wymienić można bardzo

obszerną listę związków organicznych, dla których stwierdzono tworzenie się kompleksów z lantanowcami. W poniższym zestawieniu dokonano przeglądu ważniejszych prac badawczych poświęconych wewnętrznym kompleksom różnych grup związków organicznych z lantanowcami.

Najprostszą grupą związków organicznych, które tworzą kompleksy z jonami pierwiastków ziem rzadkich są kwasy karboksylowe. Szczegółowo badano kompleksy octanowe/15/. Stwierdzono, że jony Me^{3+} tworzą z jonami octanowymi przeważnie kompleksy jednordzeniowe, prawdopodobne jest też powstawanie kompleksów wielordzeniowych, ilość cząsteczek ligandu koordynowana przez jon metalu zależy od stężenia jonów octanowych. Kompleksy te są stosunkowo nietrwałe (lg stałej tworzenia 2,98-3,54/15/) i tworzą się w niezbyt rozcieńczonych roztworach. Badano również kompleksy z szeregiem innych alifatycznych kwasów karboksylowych/16/, /17/.

Trwalsze kompleksy powstają z wielokarboksylowymi kwasami organicznymi: z kwasem szczawowym/18/, malonowym/19/, maleinowym, fumarowym, bursztynowym, glutarowym, adipinowym, ftalowym/20/ oraz dwufenowym/21/.

Silniejsze własności chelatujące posiadają kwasy hydroksykarboksylowe: kwas glikolowy/22,23/, mlekowy/23,24,25/, winowy/26,27/, glukonowy/26a, 28/, trójoksyglutarowy/29/, salicylowy/30/, sulfosalicylowy/31/, α -hydroksyizomasłowy/32/, a szczególnie kwas cytrynowy/26a,33,14a/.

Obszernym badaniem poddano kompleksy tworzone przez β -dwuketony: acetyloaceton/35,36/, benzoiloaceton/35,37,38/, dwubenzoilometan/37,39/, dwa-2-furoilometan, dwa-2-tencoilometan, tenoilofuroilometan, benzoilo-furoilometan, benzoilo-tencoilometan

oraz 2-tenoilo-trójfluoroaceton/40/.

Szczególne znaczenie dla rozdziału lantanowców metodami ekstrakcyjnymi ciecz-ciecz posiadają ich kompleksy z estrami kwasu fosforowego typu $(RO)_3PO$, $HO(RO)_2PO$ i $(HO)_2ROPO$ /14/. Badano zwłaszcza kompleksy fosforanu trójbutylowego /TBP/ i dwubutylowego/41/ - najczęściej stosowanych w procesach ekstrakcji czynników ekstrahujących, a także kwasu dwu-(etyloheksylo)-fosforowego(HDEHP)/42/, kwasu dwuoktylofosforowego/43/, kwasu dwu-(-p)-1,1,3,3-czterometylobutylo(-fenylo)-fosforowego(HDOPhP)/44/, fosfin /45/ i inn.

Trwałe kompleksy z lantanowcami tworzą aminokwasy takie jak glicyna/46/, alanina/46/, kwas asparaginowy/47/ i kwas dwupikolinowy/48/ oraz ketokwasy, jak np. kwas szczawiooctowy/34/.

W charakterze czynnika kompleksującego zastosowane do rozdziału lantanowców także benzoilofenylhydroksylaminę (BFHA)/49/.

Stwierdzono powstawanie kompleksów lantanowców z aminami organicznymi: z pirydyną, chinoliną/50,51/, piperydyną, izochinoliną i β -pikoliną/51/ oraz z niektórymi fenolami, jak kwas pikrynowy i dwunitrofenol/52/, a także ze związkami heterocyklicznymi, jak antypiryna, piramidon/53/^{/17/}, 2-o-hydroksyfenylobenzotiazol/54,55/.

Lantanowce tworzą z licznymi związkami organicznymi barwne kompleksy, np. z 8-hydroksychinoliną/56,57/, 2-metylo-8-hydroksychinoliną/55,58/, 5,7-dwuchloro-8-hydroksychinoliną/59/, z kupferronem/60/, z neokupferronem/61/, z 2-pirydyloazo-rezorcyną (PAR)/62/, z alizaryną S/63/, z arsenazo/64/ i inn. Wiele tych kompleksów znalazło zastosowanie w kolorymetrycznym lub spektrofotometrycznym oznaczeniu lantanowców, obszerny przegląd przedstawiono w rozdz. 1.2., str. 21.

Dla lantanowców przyjmuje się liczbę koordynacyjną 6 i budowę oktaedryczną ich kompleksów.

1.1.3.2. Związki kompleksowe lantanowców z EDTA, oranżem ksylenolowym i z innymi kwasami poliamino-poliocetowymi

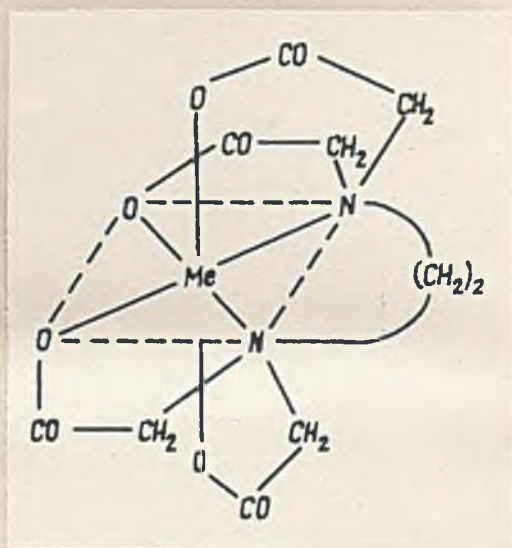
Najtrwalsze kompleksy z jonami Me^{3+} pierwiastków ziem rzadkich tworzy kwas N,N,N',N'-etylenodwuamino-czterooctowy (EDTA)/65-74/ oraz szereg innych tego typu kwasów poliamino-poliocetowych, nazywanych często kompleksonami, jak kwas nitrylotrójoctowy (NTA)/75-77/ i inn. Trwałość tych kompleksów jest tak duża, że z wodnego roztworu jonów Me^{3+} w obecności EDTA nie strąca się pod wpływem alkali osad wodorotlenków, nie strącają się też inne trudnorzopuszczalne osady/67/. Zagadnienie budowy i własności kompleksów lantanowców z EDTA i związkami pokrewnymi omówione zostanie nieco szerzej ze względu na bliski związek EDTA z kompleksonami stanowiącymi przedmiot niniejszej pracy.

Kompleksy EDTA z lantanowcami znalazły szerokie zastosowanie w jonowymiennym rozdzielaniu pierwiastków ziem rzadkich/78/, w rozdzielaniu strącaniowym/72,73/ oraz w oznaczeniu kompleksometrycznym/79/. Trwałość kompleksów z EDTA wynika nie tylko z rodzaju grup kompleksotwórczych ligandu: karboksylowych i aminowych oraz z dużej ich ilości, wystarczającej do całkowitego wyczerpania kompleksotwórczych zdolności kationu, lecz głównie z tworzenia w wyniku chelatowania jonu metalu maksymalnej ilości pierścieni 5-członowych. Brak napięć w powstałym układzie warunkuje łatwość jego tworzenia, stąd też EDTA daje z jonami metali, bez względu na ich stopień utlenienia, kompleksy o skła-

dzie metal : ligand = 1 : 1.

EDTA jest ceterozasadowym kwasem H_4 o następujących stałych dysocjacji: $pK_1 = 2,0$, $pK_2 = 2,67$, $pK_3 = 6,16$, $pK_4 = 10,26/80/$.

Strukturę kompleksu EDTA (jonu H_2Y^{2-}) z jodem Me^{3+} i schemat jego powstawania przedstawić można wg Schwarzenbacha następująco:

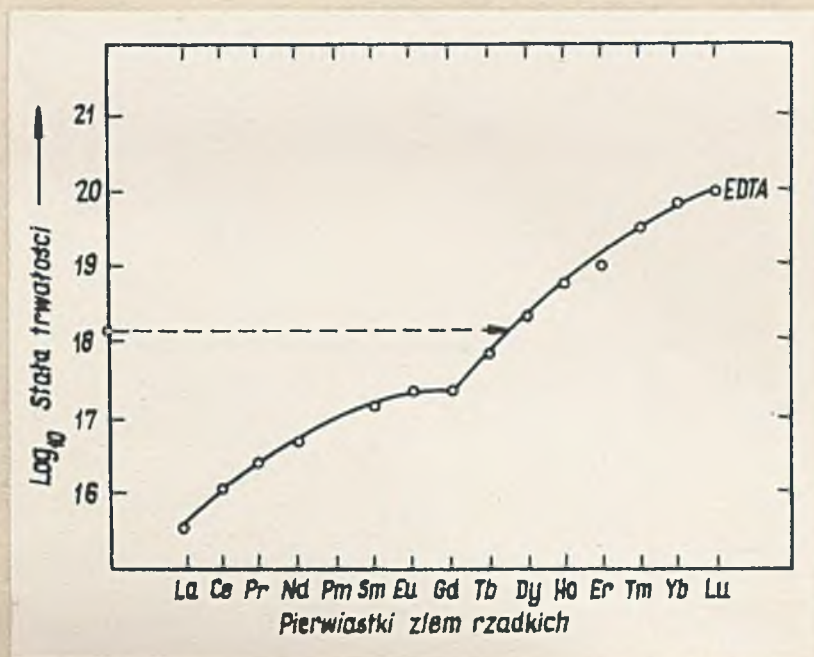


Rys.1. Przestrzenna budowa kompleksów EDTA.

Trwałe kompleksy lantanowców typu MeY^{-} łatwo krystalizują w postaci soli $MeMeY \cdot nH_2O$, ośmiowodziany są piezoelektryczne, przy ogrzewaniu tracą wodę, bezwodne są trwałe do $350^{\circ}/74/$. Wydzielono także związki o składzie $MeHY/81/$.

Jak z rysunku 2 wynika, trwałość kompleksów lantanowców z EDTA wzrasta wraz ze wzrostem liczby atomowej pierwiastka dość regularnie, jedynie dla Gd i Eu obserwuje się mały wzrost wartości stałej tworzenia/66/. Schwarzenbach przypuszcza, że sześciokleszczowy EDTA począwszy od Gd koordynuje jony pozostałych lantanowców tylko pięcioma grupami. Mceller/68/ uważa, że Nd^{3+} koordynowany jest przez EDTA pięcioma grupami; wynikałoby stąd, że zmiana w sposobie koordynowania lantanowców - począwszy od Gd prowadzi do koordynowania jonu metalu czterema grupami chela-

tującymi /71/.



Rys.2. Stała trwałości kompleksów EDTA z pierwiastkami ziem rzadkich

Tak duża trwałość kompleksów lantanowców z EDTA jest wynikiem znacznego wzrostu entropii układu po utworzeniu jonu kompleksowego/71/. Na podstawie zmian entropii dla poszczególnych jonów w szeregu lantanowców wyróżnić można również dwie podgrupy pierwiastków: La - Gd i Tb - Lu, co potwierdzałoby przypuszczenia o zmianie struktury jonów kompleksowych z EDTA obu tych podgrup.

Trwałość kompleksów z EDTA zależy od pH. Vickery/69a/ stwierdza, że lantanowce tworzą z EDTA kompleksy nie tylko przy stosunkowo wysokich wartościach pH, lecz także w kwaśnych roztworach o pH 3,5 - 4,5.

Interesujących danych dostarczyły spektrofotometryczne badania kompleksów/67,69a/. W widmie absorpcyjnym kompleksu neodymu z EDTA w zakresie 200 - 1000 mμ obserwuje się wzrost intensywności charakterystycznych pasm absorpcji jonu Nd³⁺, nieznaczne ich bathochromowe przesunięcie oraz rozszczepienie głównych pasm

absorpcji (efekt Starka). Biorąc pod uwagę fakt, że widmo absorpcyjne jonów Me^{3+} lantanowców związane jest z niedozwolonymi przejściami elektronów 4f, które stają się dozwolonymi pod wpływem efektów polarnych/3/, rozszczepienie tych pasm w widmie kompleksów wyjaśniono wzrostem potencjału pola kulombowskiego, wywieranego przez ujemny anion na powłokę elektronową metalu. Rozszczepienie pasm w widmie absorpcyjnym kompleksów EDTA dowodzi wzrostu trwałości układu. Vickery/69a/ przypuszcza ponadto, że może to oznaczać utworzenie wiązań za pomocą sphybrydyzowanych elektronów orbitalu 4f, zwłaszcza dla Nd i Er, wykazujących najsilniejszy efekt Starka. W widmie absorpcyjnym kompleksów z EDTA własna absorpcja EDTA występuje dopiero w zakresie poniżej 260 mμ.

Trwałe kompleksy z jonami metali ziem rzadkich tworzy cały szereg innych kwasów poliamino-poliocetowych, jak wspomniany już HIA, kwas N,N,N',N'-1,2-dwuaminocykloheksano-czterooctowy (komplekson IV)/65a,58,82/, N'-(2-hydroksyetylo)-N,N,N'-etylenodwuaminotrójooctowy kwas (HEDTA)/83/, kwas N,N,N',N''-dwuetylenotrójaminopięćooctowy (DEPA)/58,85,86/, kwas N'-(2-etoksy)-N,N,N'-etylenodwuaminotrójooctowy/84/, eter 2,2'-dwi-(N,N-dwi-karboksy-metylo)-amino-dwuetylowy/58,82/, 1,2-dwi-/2-(N,N-dwikarboksy-metylo)-amino/-etoksy-etan(DE)/58,82/, kwas N,N,N',N'-o-fenylendwuamino-czterooctowy/58/, kwas N,N,N',N'-sześciometylenodwuamino-czterooctowy/87/, kwas N,N-uramilodwuooctowy/88/, kwas N,N-hydrazyno-dwuooctowy/69a/.

Duże perspektywy zastosowania w spektrofotometrii, kolorymetrii i kompleksometrii lantanowców mogą mieć kompleksy kwasów poliamino-poliocetowych, pochodnych barwników indykatorowych. Tego typu kompleksy są zasadniczo przedmiotem badań przedstawionych w niniejszej pracy. Literaturowe dane dotyczące syntezy tego typu związków, jak również niektórych ich zastosowań w od-

niesieniu do lantanowców ukazały się kilka lat wcześniej. Wymienić należy w pierwszym rzędzie "oranż ksylenolowy" (OX) (3,3'-bis-[N,N-dwuskarboksymetylo-aminometylo]-o-krezolo-sulfoftaleina), otrzymany przez pierwszy przez Schwarzenbacha/89/ i zastosowany przez niego w kompleksometrii, jako metalowaśnik. Koerbl i Pribil/90,91/ otrzymali szereg innych tego typu kompleksonów, pochodnych ftalein i sulfoftalein: oranż krezolowy z czerwieni fenolowej, oranż chlorokrezolowy z czerwieni o-chlorofenolowej, oranż bromokrezolowy z czerwieni o-bromofenolowej, purpurę m-ksylenolową z purpury m-krezolowej, błękit metylo-tymolowy z błękitu tymolowego, błękit metyloksylenolowy z błękitu ksylenolowego oraz kompleksony z fenolftaleiny, z α -naftolftaleiny, z o-krezolofaleiny (metaloftaleina), z tymolftaleiny (tymolftalekson) i z fluoresceiny (kalceina, fluorekson). Stwierdzili oni, że kompleksony te, podobnie jak oranż ksylenolowy, tworzą przy określonej kwasowości barwne kompleksy z jonami wielu metali, kompleksony sulfoftalein tworzą je również z metalami ziem rzadkich. Autorzy ci zastosowali oranż ksylenolowy, jako metalowaśnik do kompleksometrycznego miareczkowania lantanowców/90,91/.

Oranż ksylenolowy w silnie kwaśnym środowisku należy traktować, jako kation H_3OX^{3+} /92/. Przy podwyższaniu pH zachodzi stopniowe deprotonizowanie tego kationu, w silnie alkalicznym środowisku istnieje już tylko całkowicie deprotonizowany anion OX^{6-} . Oznaczono 9 stałych dysocjacji oranżu ksylenolowego/92/, mają one następujące wartości:

$$K_1^C = 2,65 \cdot 10^{-3}, \quad K_2^C = 5,85 \cdot 10^{-4}, \quad K_3^C = 3,43 \cdot 10^{-7},$$

$$K_4^C = 3,49 \cdot 10^{-11}, \quad K_5^C = 5,28 \cdot 10^{-13}$$

$$K_{VI} = 7,02 \cdot 10^{-2}, \quad K_{VII} = 1,76 \cdot 10^{-1}, \quad K_{VIII} = 12,28, \quad K_{IV} = 55,34$$

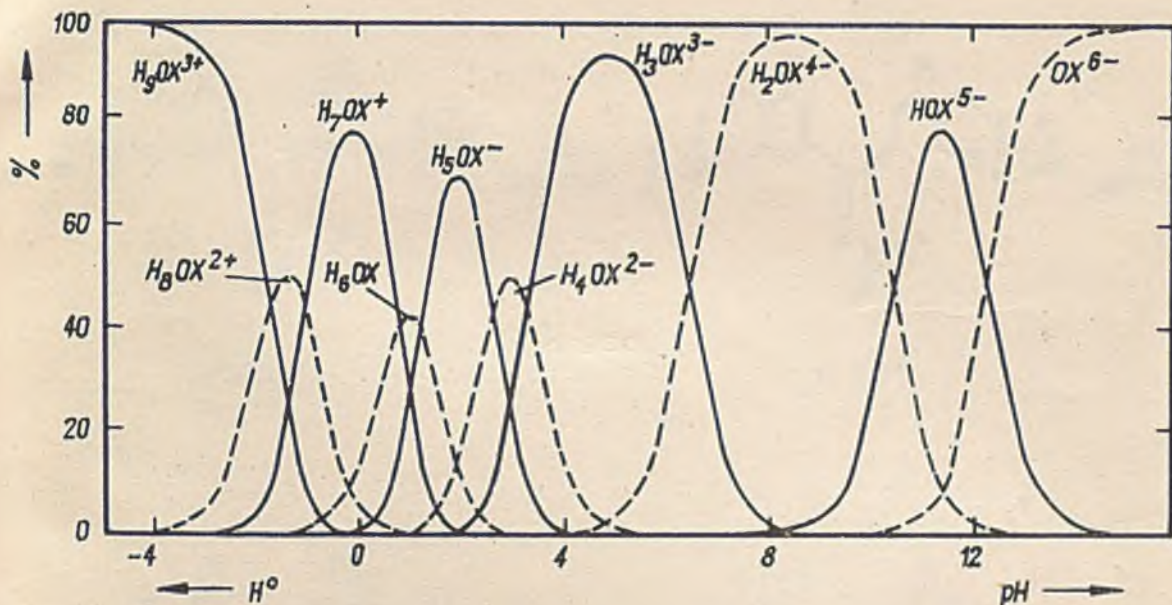


Procentowy udział poszczególnych form jonowych oranżu ksylenolowego w zależności od pH i H^0 (funkcji Hammeta) przedstawia rysunek 3.

Oranż ksylenolowy również ma własności wskaźnika, zmiana barw odbywa się w podobny sposób, jak w macierzystej sulfoftaleinie, czerwieni ~~ksylenolowej~~ krezolowej. Jon H_9OX^{3+} (I) zabarwiony jest na czerwono (maksimum absorpcji przy 518 m μ), w tym samym zakresie, lecz mniej intensywnie absorbuje jon H_8OX^{2+} (II). W jonach (III), (IV), (V), (VI) i (VII) możliwości symetrycznej mezomerii są ograniczone, w porównaniu z jonami (I) i (II), ich roztwory charakteryzują się żółtą barwą. Przejście jonu (VII) w jon H_2OX^{4-} (VIII), w którym znów możliwa jest symetryczna mezomeria, związane jest z pojawieniem się barwy czerwonej (maksimum absorpcji przy 580 m μ). W tym samym zakresie, lecz mniej intensywnie absorbuje jon (IX), roztwory zawierające jon OX^{6-} (X) znów barwią się intensywnie na czerwono/92/.

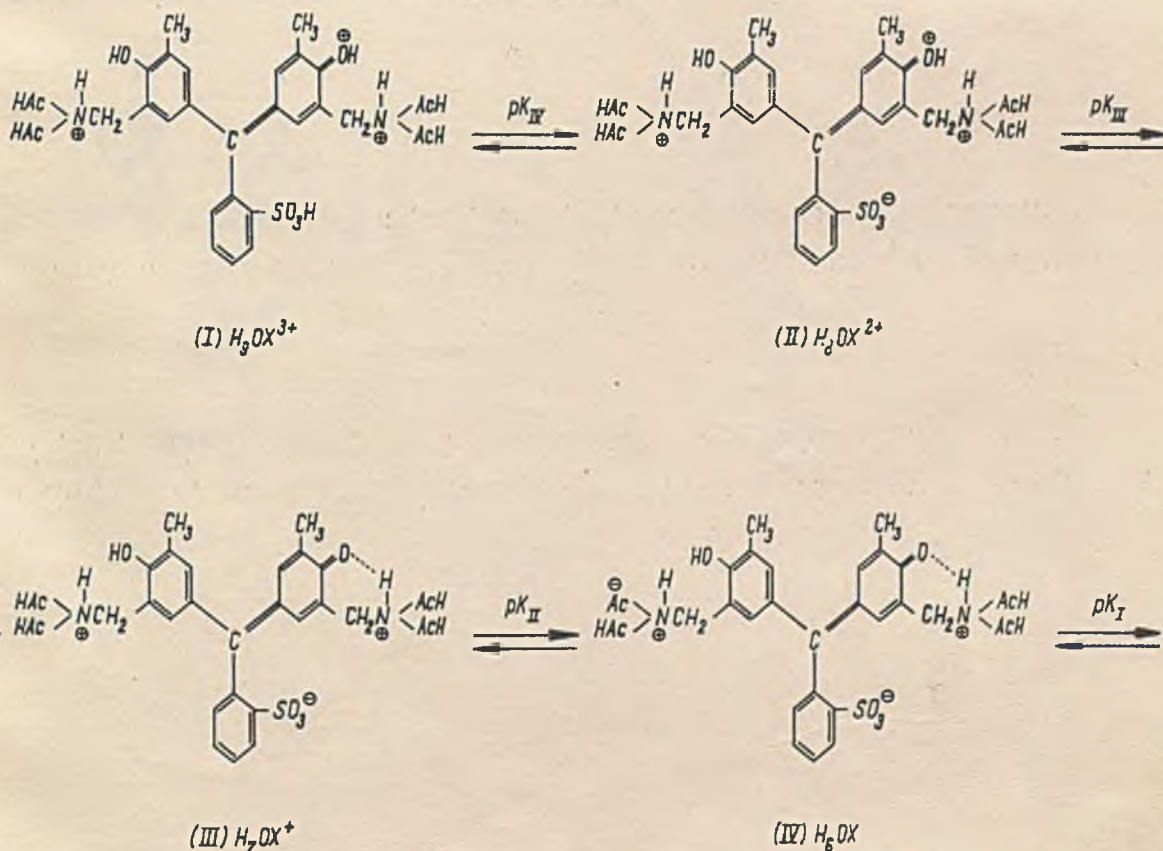
Analogiczne, lecz mniej dokładne badania przeprowadzone były dla błękitu metylenowego/93/, posiadającego podobne własności do oranżu ksylenolowego.

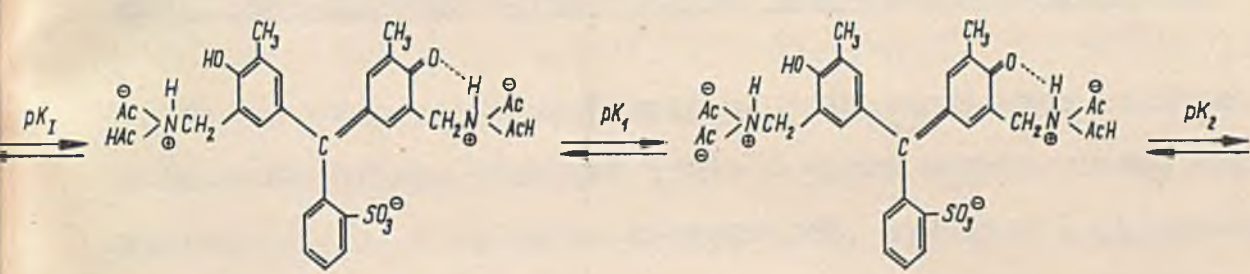
Do tej pory nie publikowano spektrofotometrycznych badań innych kompleksów pochodnych sulfoftalein i ftalein.



Rys. 3 Procentowy udział poszczególnych form jonowych oranżu ksylenolowego w zależności od pH i H⁺ (wg /92/)

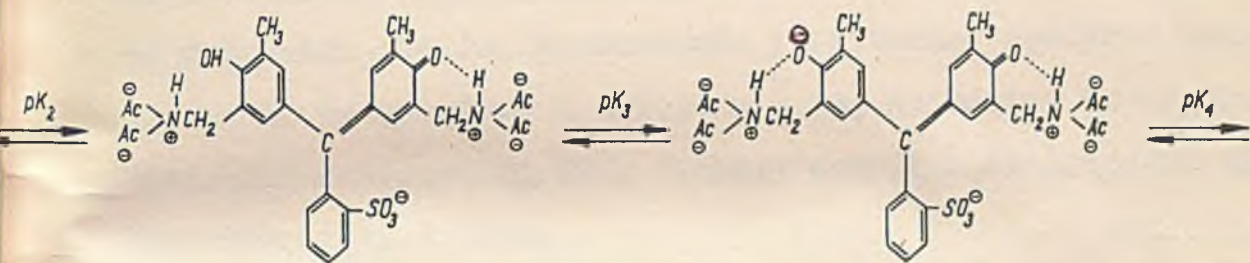
Budowę poszczególnych jonów oranżu ksylenolowego i ich przemiany przedstawił Koerbl następująco /92/:





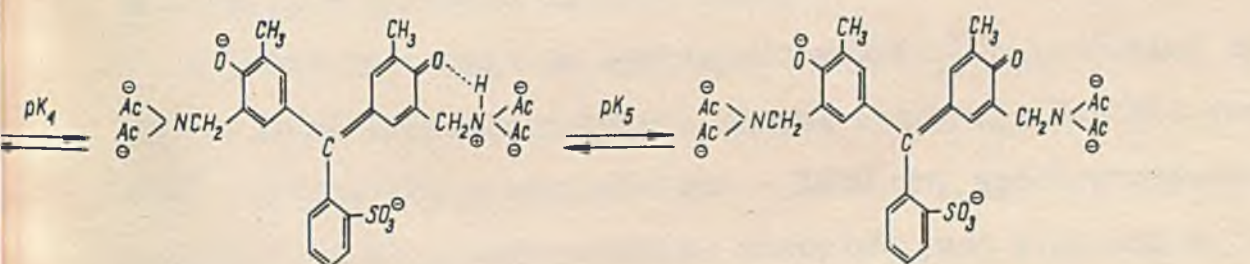
(V) H_3OX^-

(VI) H_4OX^{2-}



(VII) H_5OX^{3-}

(VIII) H_6OX^{4-}



(IX) H_7OX^{5-}

(X) OX^{6-}

Ac = $-CH_2COO^-$

1.2. Spektrofotometryczne metody oznaczania lantanowców

Ze wzrostem zainteresowania pierwiastkami ziem rzadkich w ostatnim dziesięcioleciu idzie w parze szybki rozwój metod analitycznych. Obok metod klasycznych, wagowych i objętościowych/94,95/, wśród których wyróżnić należy metody kompleksometryczne/96/, rozwinęły się zwłaszcza metody instrumentalne, takie jak: spektrofotometryczne, spektrograficzne, radiochemiczne, elektrochemiczne, rentgenowskie i inne. Literatura dotycząca zagadnień analizy lantanowców jest bardzo obszerna, ważniejsze prace przeglądowe i zbiorcze z tej dziedziny to monografie Nowickiej-Jankowskiej/97/, Vickery'ego/98/, Winogradowa/99/, Freseniusa/94/ i inne.

Nieco szerzej omówione zostaną jedynie pośrednie metody spektrofotometryczne, polegające na pomiarze absorpcji światła barwnych kompleksów, które tworzą jony metali ziem rzadkich z szeregiem związków organicznych.

W przeciwieństwie do spektrofotometrii bezpośredniej wykorzystującej charakterystyczną własną absorpcję światła jonów Me^{3+} lantanowców w zakresie 200 - 1400 m μ , spektrofotometria pośrednia jest prawie zupełnie nieselektywna w stosunku do poszczególnych pierwiastków grupy lantanowców. Metodami bezpośredniej spektrofotometrii można ilościowo oznaczać poszczególne pierwiastki ziem rzadkich nawet w złożonych układach, zawierających obok siebie kilka, a nawet kilkanaście różnych jonów/7/, ze względu jednak na małe wartości molarnych współczynników absorpcji ^{światła} pierwiastków ziem rzadkich analizować można roztwory o stężeniach 2 - 10 g/l. względnie dla niektórych pierwiastków ziem rzadkich 0,2 - 2 g/l /99a,4/.

Odczynniki organiczne tworzące barwne kompleksy z jonami lantanowców są z reguły odczynnikami grupowymi dla wszystkich lantanowców, a wraz ze wzrostem czułości reakcji wzrasta zwykle przeszkadzające działanie innych jonów. Jedynie Ce^{IV} oznaczać można obok innych pierwiastków ziem rzadkich. Niemniej jednak pośrednie metody spektrofotometryczne mają duże znaczenie praktyczne, w połączeniu z dogodną metodą rozdzielenia służyć mogą nie tylko do oznaczania sumy pierwiastków ziem rzadkich, względnie indywidualnych pierwiastków, lecz do dokładnej analizy ich zawartości w minerałach, stopach i inn. Zaletami tych metod są: znacznie wyższa czułość, pozwalająca analizować roztwory o stężeniach pierwiastków ziem rzadkich poniżej $0,5 \gamma/ml$ - nawet do $0,01 \gamma/ml$ /100/, prosty sposób wykonania, użyteczność przyrządów o średniej rozdzielczości, korzystanie z wąskiego zakresu widma.

Niniejszym przeglądem objęte zostały ważniejsze odczynniki organiczne, które znalazły zastosowanie w spektrofotometrycznym, bądź kolorymetrycznym ich oznaczaniu.

Odczynnikiem, który najwcześniej został wykorzystany do tych celów była alizaryna S, zastosowana przez Kolthoffa w 1931r./101/. W 1933 r. Komarowski/103/ zastosował chinalizarynę, w 1934 r. Szemiakin/104/ zastosował pirogallol, odczynników tych nie cechuje jednak wysoka czułość. Odczynnikiem, który znalazł bardzo szerokie zastosowanie w spektrofotometrycznym oznaczaniu lantanowców stał się arsenazo(neo-toron) /kwas 2-(o-arsenofenylazo)-1,8-dwuhydrokxy-3,6-naftaleno-dwusulfonowy/, otrzymany i wykorzystany przez pierwszy przez Kuśniecowa/105/. Do tej pory ukazało się wiele prac, poświęconych zastosowaniu arsenazo do oznaczania pierwiastków ziem rzadkich/64,106-121/ oraz badaniom barwnych kompleksów. Przyjmuje się, że arsenazo tworzy z jonami metali

ziem rzadkich kompleksy o składzie 1:1 /110,125/, chociaż otrzymano też wyniki, wskazujące na stosunek ligand : metal = 3 : 1 /114/, a także 3 : 2 /121/. Maksimum absorpcji barwnego kompleksu przesunięte jest bathochromowo w porównaniu z pasmem samego wskaźnika, intensywność absorpcji kompleksu zależy od pH roztworu. Optymalny zakres pH stosowany w oznaczeniach wynosi 6,4 - 7,5 /107,121/, względnie 8,0 - 9,0 /114/, pomiaru absorpcji kompleksu względem wskaźnika dokonuje się przy długości fali 570 - 575 mμ /114/. Molarne współczynniki absorpcji^{światła} kompleksów arsenazo z lantanowcami wynoszą 13 500 - 15 000 /110/, 24 000 - 25 000 /117/, wg/64/ ok. 29 000. Tak znaczne rozbieżności w oznaczeniu molarnych współczynników absorpcji^{światła} oraz składu kompleksu mogą być spowodowane różną jakością odczynnika. Fritz/64/ podaje np. że handlowy preparat zawierał tylko 50 - 60 % odczynnika.

Wprowadzono inne odczynniki o podobnej do arsenazo budowie: arsenazo II /108/, arsenazo III /kwas 2,7-bis-(o-arsenofenylazo)-chromotropowy//100,122-124/, karbazo III/2,7-bis(o-karboksyfenylazo)-chromotropowy kwas/, hydroksyazo III /kwas 2,7-bis-(o-hydroksyfenolazo)-chromotropowy//125/ Sawwin/123/ dla wyjaśnienia mechanizmu powstawania kompleksów z arsenazo III otrzymał i przebadał ok. 50 barwników bis-azowych, pochodnych kwasu chromotropowego, najkorzystniejszym z nich jest arsenazo III. Buděšinsky/125/ przyjmuje, że barwny kompleks arsenazo III z lantanowcami ma skład 2 : 2, podaje nast. wartości molarnych współczynników absorpcji^{światła} dla pH 2,88 i długości fali 650 mμ: La - 56250, Gd - 54700, Yb - 56600, Sm - 60800, Dy - 63100. Stałe tworzenia (log K) posiadają następujące wartości: Dy - 15,2; Sm - 14,9; Yb - 14,6; La - 14,3; Gd - 13,3 (pH = 1,94).

Za pomocą arsenazo oznaczane można pojedyncze metale ziem rzadkich o stężeniach od 0,1 γ /ml /110/, sumę pierwiastków oznaczane można dla stężeń 2 - 4 γ /ml /109/, za pomocą arsenazo III pojedyncze pierwiastki oznaczane można o stężeniach od 0,01 γ /ml /122-124/.

Przy użyciu odczynników arsenazo i arsenazo III oznaczano lantanowce w minerałach/112,120/, w uranie/109/, w stali/115/, w produktach reakcji jądrowych obok toru (z wykorzystaniem zależności absorpcji ^{światła} kompleksu od pH/117,119,125/, lub od temperatury/118/).

Barwne kompleksy z lantanowcami tworzą barwniki azowe - pochodne fenoli. Najważniejszym odczynnikiem z tej grupy jest PAN /1-(2-pirydylo-azo)-2-naftol/ /126/. PAN tworzy z lantanowcami trudno rozpuszczalne w wodzie kompleksy o składzie 2 : 1, kompleksy te można łatwo ekstrahować rozpuszczalnikami organicznymi. W zakresie pH 8-10 maksimum absorpcji ^{światła} roztworów kompleksów w rozpuszczalnikach organicznych występuje przy 530 - 560 m μ , molarne współczynniki absorpcji ^{światła} przy 530 m μ wynoszą dla różnych jonów grupy lantanowców 57 000 - 80 000 /126/. Za pomocą PAN rozdzielić można przez ekstrakcję eterem Sc, La i Ce od pozostałych pierwiastków ziem rzadkich; takie metale jak Al, Be, Cr, Mo, Ni, Zn i inne nie przeszkadzają w spektrofotometrycznym oznaczaniu lantanowców. Oznaczano pierwiastki ziem rzadkich o stężeniach ok. 1 γ /ml, stwierdzono ograniczoną trwałość kompleksów niektórych pierwiastków/126/. Z tej grupy związków stosowane jeszcze takie odczynniki, jak 2-pirydyloazorezorecyne (PAR) /127/, stilbazo /kwas 4,4'-bis-(azo-4(-1,2-dwuhydroksyfenylo)-2,2'-stilbeno-dwusulfonowy/ /128/, fosfazo I /kwas 2-(fosfonofenyloazo)-chromotropowy/ / - / i fosfazo III

/kwas 2,7-bis(o-fosfono-p-chlorofenyloazo)-chromotropowy//125/,
czerwień metylową i oranż metylowy/129/.

Do celów analitycznych stosowano też wielofenole i karboksylowe pochodne fenoli, jak: kwas aurynotrójkarboksylowy (aluminium)/31,130/, hematoksylinę(utl.)/131/, salicylofluorcn/133/, kwas sulfosalicylowy/31/, kwas pirokatechino-3,5-dwusulfonowy (tiron)/132/, kwas gallusowy/161/. Nowicka-Jankowska zastosowała do spektrofotometrycznego oznaczania lantanowców wielohydroksyflawony: kwercytnę, kemferol i inn./134,135/. Stwierdziła ona, że dla poszczególnych jonów ziem rzadkich w zależności od pH występują różnice w intensywności i położeniu maksimów absorpcji.

Stosowano również 8-hydroksychinolinę/136/ i jej pochodne: 2-metylo-8-hydroksylinolinę/137/, 5,7-dwubromo-8-hydroksychinolinę/138/, stosowano również alizarynę/139/ (m.inn. w bibułowej chromatografii lantanowców/176/) i naftazarynę/140/.

Do oznaczania ceru, a także innych lantanowców używano szereg związków aminowych, takich jak toluidyna/149,159/, o-dwuanizydyna/142/, o-tolidyna/141,149/, benzydyna/143/, dwufenyloamina/144/, strychnidyna/145/, błękit metylenowy/146/ oraz fenantrolina (do pośredniego oznaczania Ce^{IV} za pomocą Fe^{II} /147/), różne wskaźniki redoks/129,148/.

Wśród innych związków organicznych wymienić można ponadto kwas fenyloantranilowy/149/, dwumetylogliksym/149/, mureksyd/150/, 2-tenoilo-trójfluoroaceton/40,151/, formaldoksym/152/, gliksalo-bis-(2-hydroksyanil)/153/, weratrol/154/, kwas 0,6-dwuchloro-hydroksydwumetylofuksonodwukarboksylowy/155/.

Barwne kompleksy z lantanowcami tworzą też niektóre sulfoftaleiny. Najbardziej interesujące wyniki spektrofotometrycznego oznaczania ziem rzadkich otrzymano przy użyciu czerwieni bromopirogallolowej/156/, polecanej jako wskaźnik w kompleksometrycz-

nym oznaczaniu lantanowców/157/, stosowano też fiolet pirokatechinowy/158/. Za pomocą czerwieni fenolowej Kulberg wykrywała w obecności Ce i Pr /149/.

Jak z przedstawionego przeglądu wynika, najczulszym odczynnikiem dla pierwiastków ziem rzadkich jest arsenazo III, natomiast pewną selektywność w stosunku do niektórych pierwiastków grupy lantanowców wykazuje PAN oraz wielohydroksyflawony.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. Aparatura i odczynniki

Pomiary absorpcji światła przeprowadzono za pomocą spektrofotometru Zeiss VSU 1, stosowano kiuwety kwarcowe i szklane.

Pomiary pH przeprowadzono za pomocą pehametru Pehametr-Radiometr typ 22.

Tablica 3. Wykaz badanych ftalein i sulfoftalein

L.p.	N a z w a	Producent i stopień czystości	Uwagi
1.	Czerwień fenolowa	P.O.Ch. "wskaźnik"	
2.	Czerwień krezolowa (o-krezolo-sulfoftaleina)	" "	
3.	Purpura krezolowa (m-krezolo-sulfoftaleina)	" "	
4.	o-Etylo-fenolo-sulfoftaleina	-	x)
5.	Czerwień o-chlorofenolowa	P.O.Ch.	
6.	Czerwień o-bromofenolowa	"	
7.	Błękit tymolowy	"	
8.	Fiolet pirokatechinowy	"	
9.	Czerwień pirogallolowa	"	
10.	Czerwień bromo-pirogallolowa	"	
11.	o-Krezolo-ftaleina	"	
12.	Fluoresceina	"	
13.	Tymolo-ftaleina	"	

x) Związek nie opisany w literaturze, sposób otrzymywania przedstawiono na str.28.

o-Etylo-fenolo-sulfoftaleina.

6 g bezwodnika kwasu o-sulfobenzoesowego (t.t. 128-129°) i 12 g o-etylofenolu (otrzymanego wg /160/, t.wrzenia 98-99° / 17 Tor.) stopiono w kolbie okrągłodennej z szeroką szyją o poj. 100 ml, następnie mieszając dodano 10 g bezwodnego chlorku cynku (świeżo stopionego i drobno sproszkowanego). Kolbę zamknięto korkiem z krótką rurką chłodzącą i ogrzewano w łaźni olejowej o temp. 130° przez 8 godzin mieszając co pewien czas zawartość kolby (po 4 godzinach ogrzewania dodano jeszcze 6 g bezwodnego ZnCl₂). Ciemną, gęstą masę przeniesiono po oziębieniu do kolby okrągłodennej z długą szyją zawierającej 100 ml wody i poddane destylacji z parą wodną, celem oddzielenia nadmiaru fenolu.

Ciemno-zielony osad po oziębieniu odsączono, rozpuszczono w 100 ml 3 %-go roztworu NaOH, przesączono, przesącz sakwaszono 5 %-ym roztworem kwasu solnego. Wydzielony czerwony, krystaliczny osad zebrano na lejku Büchnera. Otrzymano 5,0 g barwnika (wyd. 36,5%).

Analiza:	dla wzoru	$C_{23}H_{22}O_5S$	obliczono:	7,81 % S
			otrzymano:	7,68 % S

Tablica 4. Wykaz badanych kompleksonów pochodnych sulfotalein i ftalein

Lp.	Nazwa kompleksonu	Wzór strukturalny	Wzór sumaryczny	% N		Sposób otrzym.
				obl.	znal.	
1	Oranz krezolowy (komplekson czerwieni fenolowej)		$C_{29}H_{24}O_{13}N_2SNa_4$	3.82	3.93	x)
2	Oranz ksylenolowy (komplekson czerwieni o-krezolowej)		$C_{31}H_{28}O_{13}N_2SNa_4$	3.68	3.76	x)
3	Komplekson czerwieni o-etylo-fenolowej (oranz etylo-krezolowy)		$C_{33}H_{32}O_{13}N_2SNa_4$	3.55	3.69	xx)
4	Purpura ksylenolowa (komplekson purpury m-krezolowej)		$C_{31}H_{28}O_{13}N_2SNa_4$	3.68	3.80	x)
5	Oranz chlorokrezolowy (komplekson czerwieni o-chlorofenolowej)		$C_{29}H_{22}O_{13}N_2SCl_2Na_4$	3.49	3.55	x)
6	Oranz bromokrezolowy (komplekson czerwieni o-bromofenolowej)		$C_{29}H_{22}O_{13}N_2SBr_2Na_4$	3.14	3.35	x)

Lp.	Nazwa kompleksonu	Wzór strukturalny	Wzór sumaryczny	% N		Sposób otrzym.
				obl.	znal.	
7	Błękit metylo-tymolowy (komplekson błękitu tymolowego)		$C_{37}H_{40}O_{13}N_2SNa_4$	331	347	H
8	Komplekson fioletu piro-katechinowego		$C_{29}H_{24}O_{13}N_2SNa_4$	336	381	xx)
9	Komplekson czerwieni pirogallolej		$C_{29}H_{22}O_{16}N_2SNa_4$	359	377	xx)
10	Tymolftalekson (komplekson tymolftaleiny)		$C_{38}H_{42}O_{12}N_2Na_2$ ($C_{38}H_{44}O_{12}N_2$)	366 388	430 372 (4.60)	Ho)
11	Metaftaleina (komplekson o-krezo-ftaleiny)		$C_{32}H_{30}O_{12}N_2Na_2$	411	422	H
12	Fluorekson (kalceina, komplekson fluoresceiny)		$C_{30}H_{24}O_{10}N_2Na_2$	420	428	H

Ac = -CH₂COO-

H - produkt handlowy (POCH Gliwice)

xz) - nowy związek, nie opisany w literaturze, sposób otrzymywania przedstawiono poniżej

x) - produkt niedostępny w handlu, sposób otrzymywania przedstawiono poniżej

H o)- produkt handlowy, dodatkowo oczyszczany.

Synteza kompleksów z sulfoftalein/162/.

4 g iminodwuoctanu sodu (otrzymanego wg /163/), 0,4 g bezwodnego octanu sodu i 50 ml kwasu octowego lodowatego ogrzewano mieszając mechanicznie w łaźni o tem. 60° przez 1 godz. Do oziębionej mieszaniny dodano 0,01 mola dobrze sproszkowanej sulfoftaleiny, mieszano kilka minut, dodano 2,5 ml formaliny (roztwór 37 %-wy) i mieszano 1 godzinę w temperaturze pokojowej, a następnie w temperaturze $60 - 65^{\circ}$ przez 6 - 16 godzin, zależnie od reaktywności sulfoftaleiny (po 3 godz. ogrzewania dodano jeszcze 1 ml formaliny). Oziębioną do temperatury pokojowej mieszaninę reakcyjną sączone przez lejek Büchnera, przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem do objętości 15 - 20 ml. Do podgęszczonego roztworu dodano 120 ml bezwodnego alkoholu, wydzielony osad odsączono po kilkunastu minutach i przemyto alkoholem. Surowy produkt oczyszczono przez ponowne rozpuszczenie w 25 ml kwasu octowego lodowatego (część nierozpuszczalną odsączono) i strącono sól kompleksu bezwodnym alkoholem. Produkt po odsączeniu przemyto alkoholem, eterem, osuszono w eksikatorze próżniowym, następnie w suszarce w temperaturze $60 - 80^{\circ}$. Wydajność kompleksu około 80 %.

Sposób oczyszczania handlowego tymolftaleksnu.

Do 2,0 g handlowego tymolftaleksnu dodano około 10 ml wody

(osad nie rozpuszcza się) pH roztworu około 6), oraz 18 ml 5%-go roztworu HCl (osad rozpuścił się dopiero po dodaniu około 15 ml kwasu solnego, przy pH około 0,5), przesączono, do przesączu wprowadzono 12 ml 5 %-go roztworu NaOH, wydzielony osad odsączono. Osad na sączku skleja się, a po wysuszeniu w eksikatorze jest krystaliczny. Otrzymano 0,9 g kwasu tymolftaleksanowego o t.t. 180° (z rozkładem). Produkt ten dwukrotnie krystalizowano z rozcieńczonego kwasu octowego (1:3), otrzymano jasno kremowy osad o t.t. 141° (z rozkładem).

Analiza kwasu tymolftaleksanowego:

dla wzoru $C_{38}H_{44}O_{12}N_2$	obliczono: 3,88 % N
	otrzymano: 3,72 % N (po krystaliz.)
	4,6 % N (przed krystaliz.)

Kwas tymolftaleksanowy przy dłuższym przechowywaniu zmienia swój molowy współczynnik absorpcji światła, trwała jest sól dwusodowa kwasu.

O d c z y n n i k i

1. Wzorcowe roztwory sulfoftalein o stężeniu 0,05 % otrzymano przez rozpuszczenie odpowiedniej ilości wskaźnika w buforze octanowym o pH 7.
2. Wzorcowe roztwory kompleksonów sulfoftalein o stężeniu 0,05 % otrzymano przez rozpuszczenie odpowiedniej ilości odczynnika w wodzie.
3. Wzorcowe roztwory kompleksonów ftalein o stężeniu 0,05 % otrzymano przez rozpuszczenie odpowiedniej ilości odczynnika w buforze octanowym o pH 8.
4. Wzorcowe roztwory pierwiastków ziem rzadkich o stężeniu 1g/l (1000 γ /ml).

Do sporządzenia tych roztworów użyto następujących tlenków:

Pr_2O_3	f-my Johnson, Matthey	99,9 %
Sm_2O_3	" " "	99,9 %
Yb_2O_3	" " "	99,9 %
Nd_2O_3	Fluka AG	99,9 %
Gd_2O_3	" "	99,9 %
Ho_2O_3	Toscat - Brand Biddle Sawyer & Co, Ltd.	

Roztwory pierwiastków ziem rzadkich otrzymano przez roztworzenie odpowiedniej ilości tlenków w destylowanym kwasie solnym. Nadmiar kwasu solnego usuwano przez odparowanie do suchości na łaźni wodnej. W celu uniknięcia hydrolizy pozostałość rozpuszczano w niewielkiej objętości 0,5 n HCl, rozcieńczano wodą i po przeniesieniu do kolby miarowej uzupełniano wodą.

5. Bufor octanowy sporządzono z 0,1 n roztworu CH_3COOH i 0,1 n roztworu NH_3 . Stosowano roztwory buforowe w zakresie pH 3-11.
6. Destylowany kwas octowy lodowaty oraz amoniak.

Do sporządzenia wszystkich roztworów stosowano wodę redestylowaną.

2.2. Spektrofotometryczne badania kompleksów pierwiastków
zism rzadkich z kompleksami sulfoftalein i ftalein

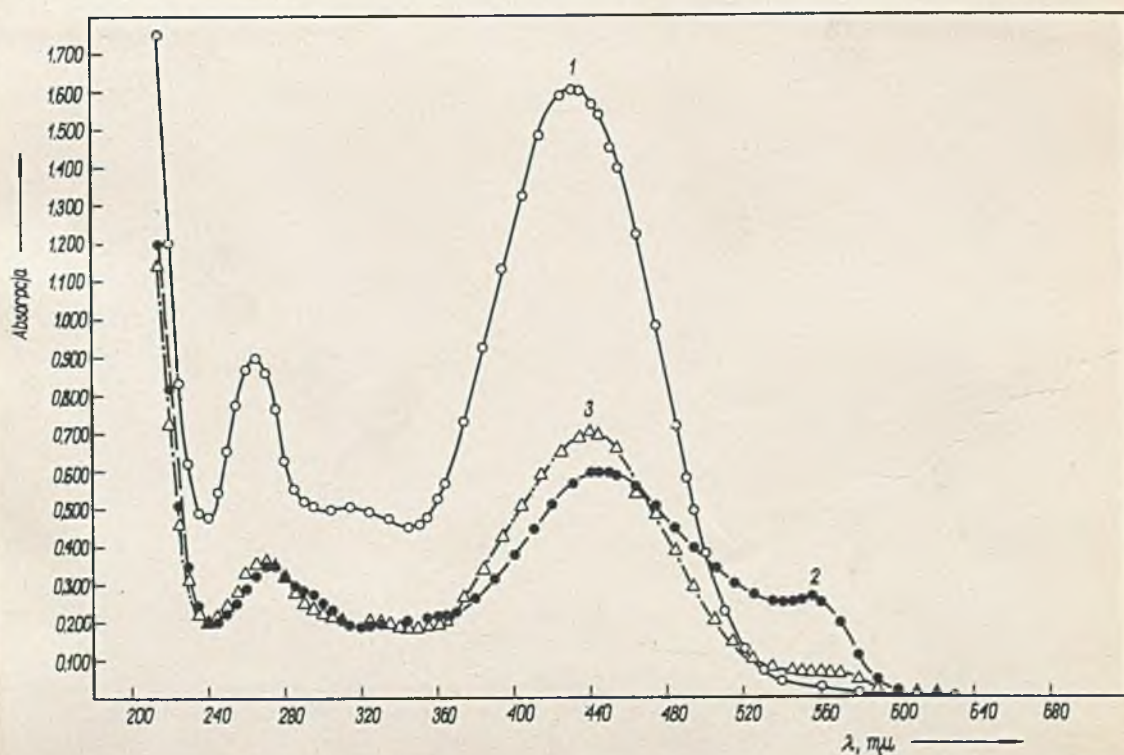
2.2.1. Zależność absorpcji światła od długości fali w zakresie
200 - 700 m μ

W celu wykonania pomiarów absorpcji światła w zależności od długości fali sporządzono dla każdego kompleksu następujące roztwory:

- a) roztwór kompleksu o stężeniu 30 γ /ml
- b) roztwór kompleksu Sm^{3+} z kompleksorem (stężenie Sm^{3+} - 3 γ /ml, stężenie kompleksoru - 30 γ /ml)
- c) roztwór wyjściowej sulfoftaleiny, względnie ftaleiny o stężeniu 30 γ /ml
- d) roztwór Sm^{3+} o stężeniu 3 γ /ml oraz wyjściowej sulfoftaleiny względnie ftaleiny, o stężeniu 30 γ /ml.

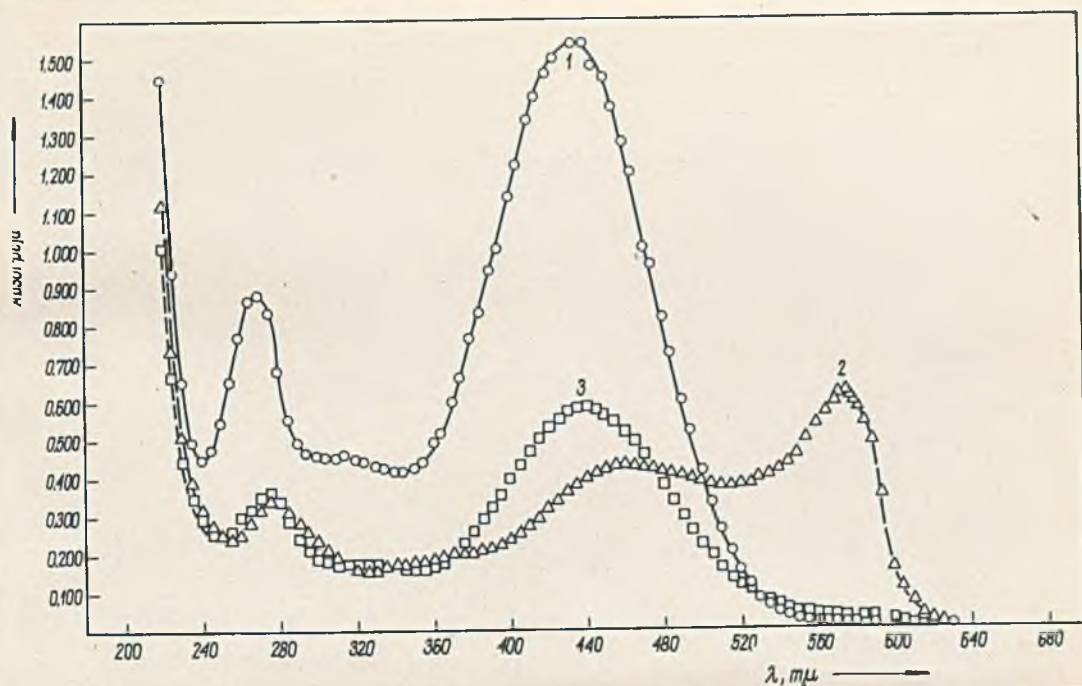
Pomiary absorpcji światła przeprowadzane względem wody w kiuwetach kwarcowych o grubości 1 cm.

Wyniki pomiarów przedstawiono na rysunkach 4 - 16, str. 32-38.



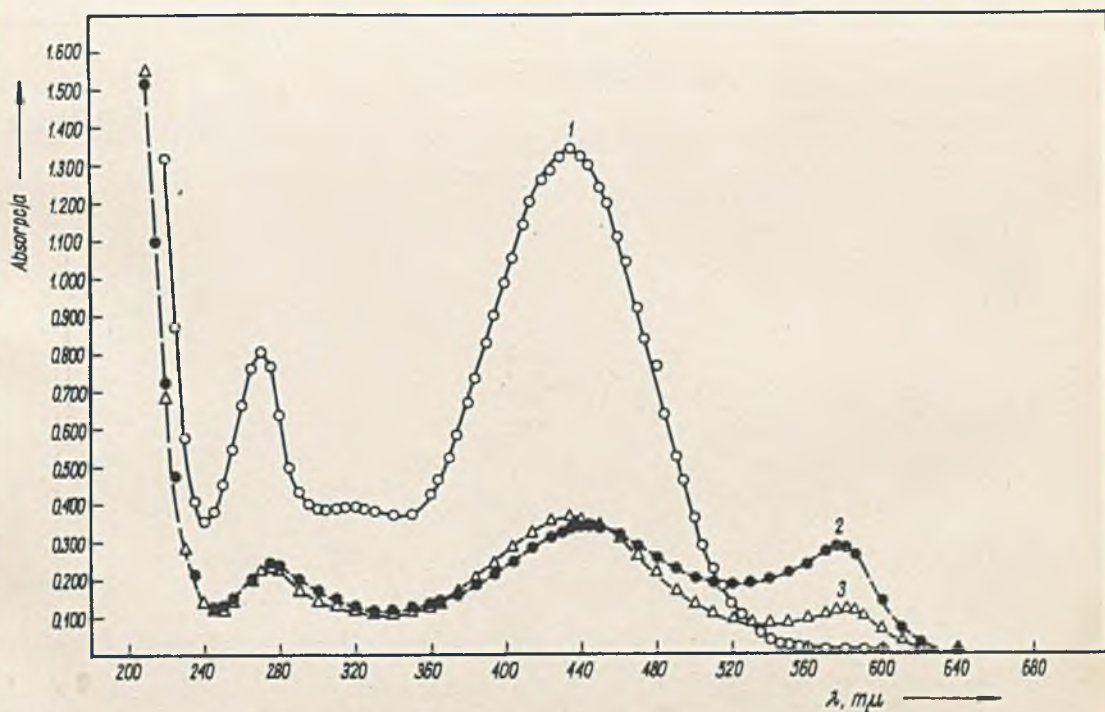
Rys. 4. Zależność absorpcji światła od długości fali:

- 1 - czerwieni fenolowej oraz czerwieni fenolowej + Sm^{3+} ,
 - 2 - kompleksu Sm^{3+} z oranżem krezolowym,
 - 3 - oranż krezolowy.
- pH roztworów - 5,5



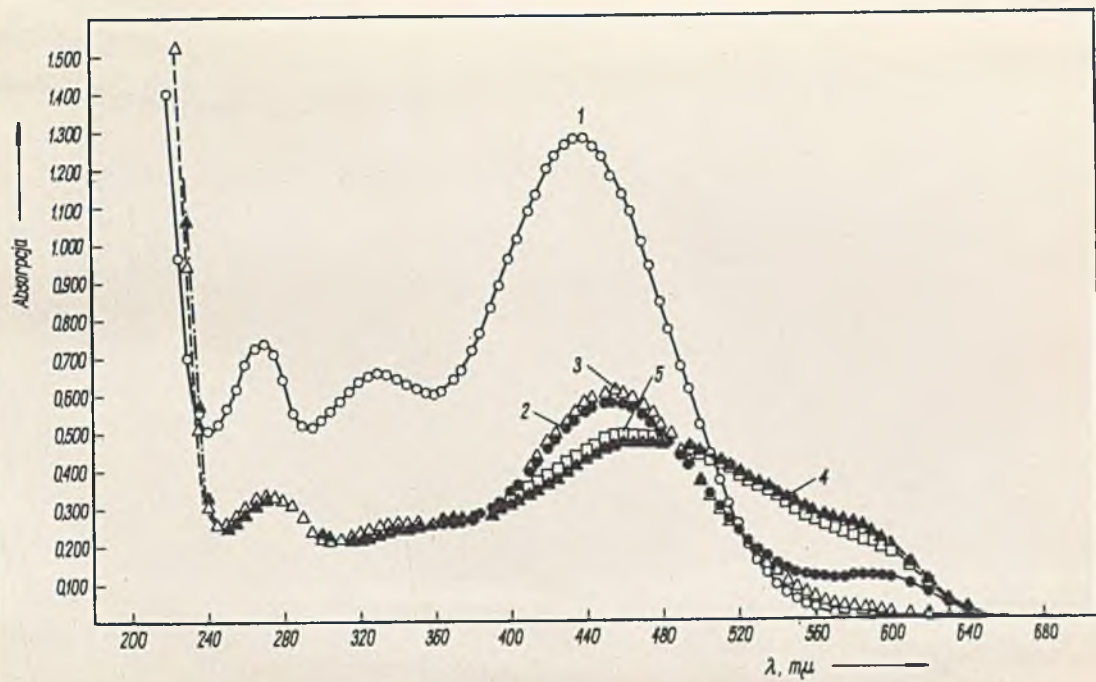
Rys. 5. Zależność absorpcji światła od długości fali:

- 1 - czerwieni o-krezolowej oraz czerwieni o-krezolowej + Sn^{3+} ,
 - 2 - kompleksu Sn^{3+} z oranżem ksylenolowym,
 - 3 - oranżu ksylenolowego
- pH roztworów - 5,5



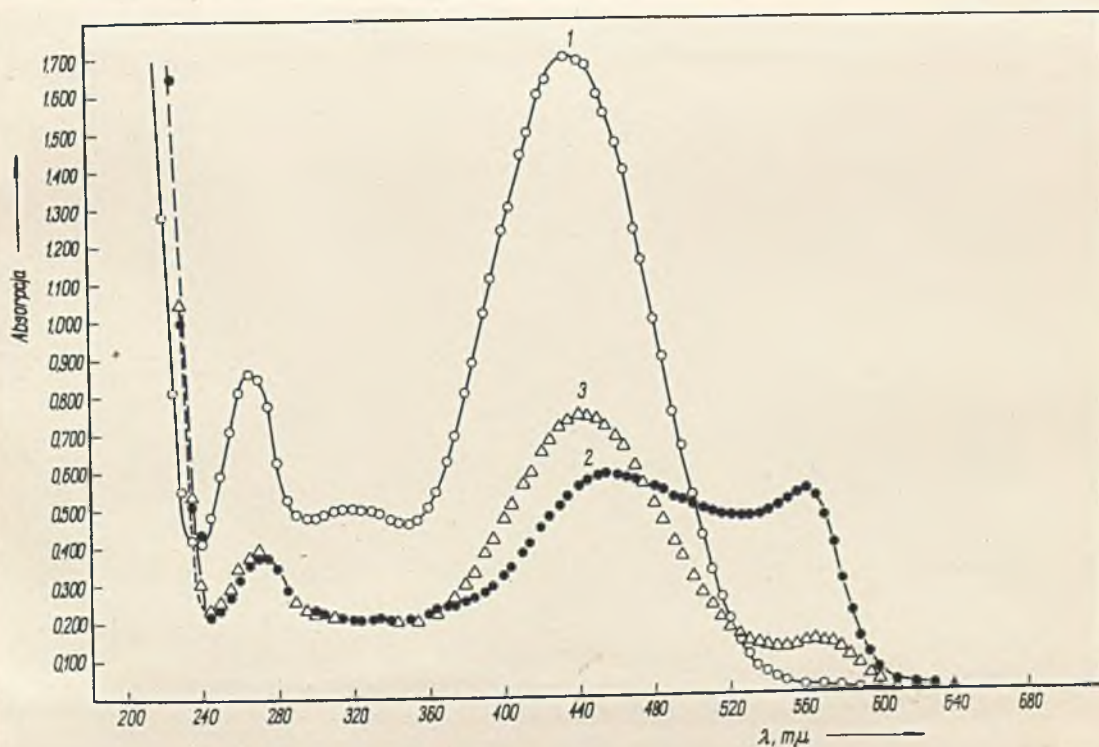
Rys. 6. Zależność absorpcji światła od długości fali:

- 1 - o-etylo-sulfoftaleiny oraz o-etylo-sulfoftaleiny + Sn^{3+} ,
 - 2 - kompleksu Sn^{3+} z oranżem etylo-krezolowym,
 - 3 - oranżu etylo-krezolowego
- pH roztworów - 5,9



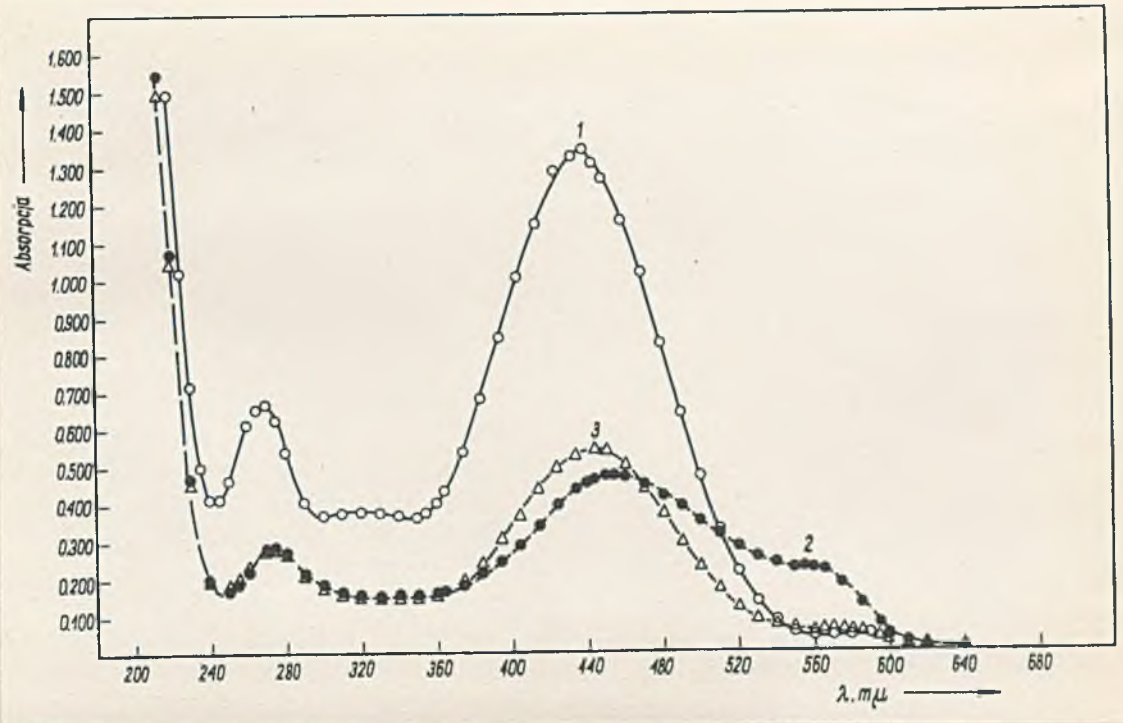
Rys. 7. Zależność absorpcji światła od długości fali:

- 1 - purpury m-krezolowej oraz purpury m-krezolowej + Sn^{3+} ,
- 2 - purpury m-ksylenolowej,
- 3 - kompleksu Sn^{3+} z purpurą m-ksylenolową
pH roztworów - 5,5
- 4 - purpury m-ksylenolowej - pH = 4,0,
- 5 - kompleksu Sn^{3+} z purpurą m-ksylenolową - pH = 4,0



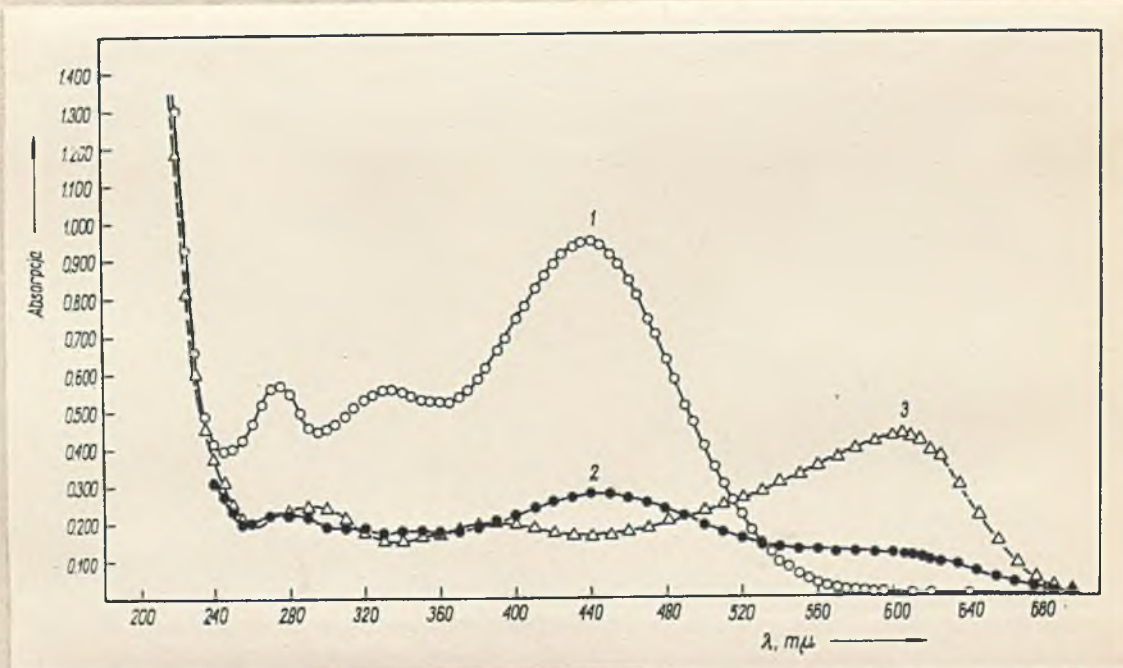
Rys. 8. Zależność absorpcji światła od długości fali:

- 1 - czerwieni o-chlorofenolowej oraz czerwieni o-chlorofenol. + Sn^{3+} ,
- 2 - kompleksu Sn^{3+} z oranżem chlorokrezolowym,
- 3 - oranżu chlorokrezolowego
pH roztworów - 5,0



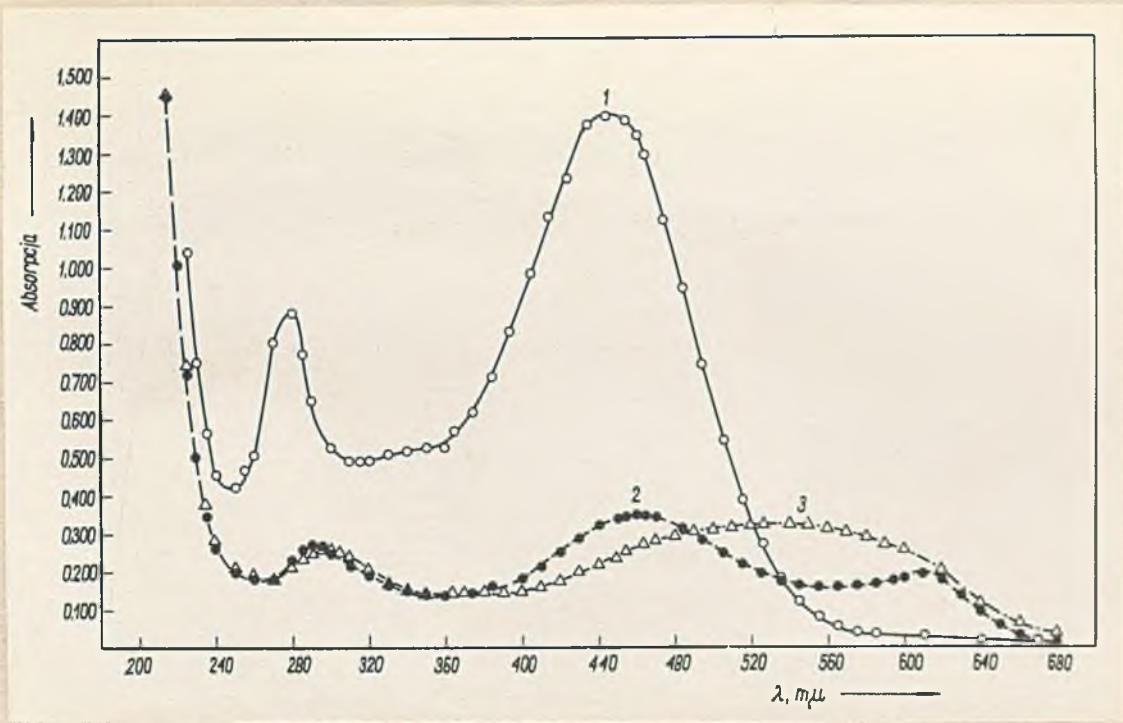
Rys. 9. Zależność absorpcji światła od długości fali:

- 1 - czerwieni o-bromofenolowej oraz czerwieni bromofenol. + Sm^{3+} ,
 - 2 - kompleksu Sm^{3+} z oranżem bromokrezolowym,
 - 3 - oranżu bromokrezolowego
- pH roztworów - 4,0



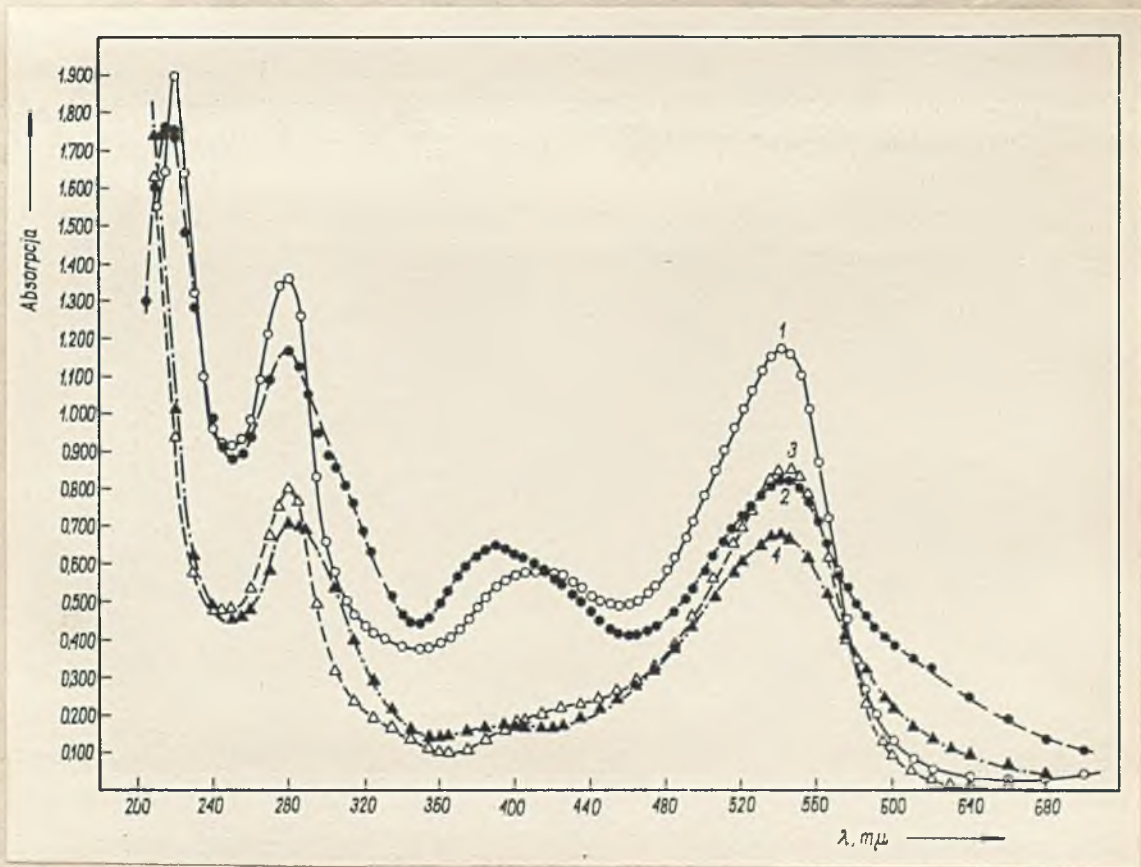
Rys. 10. Zależność absorpcji światła od długości fali:

- 1 - błękitu tymolowego oraz błękitu tymolowego + Sm^{3+} ,
 - 2 - kompleksu Sm^{3+} z błękitem metylotymolowym,
 - 3 - błękitu metylotymolowego
- pH roztworów - 6,7



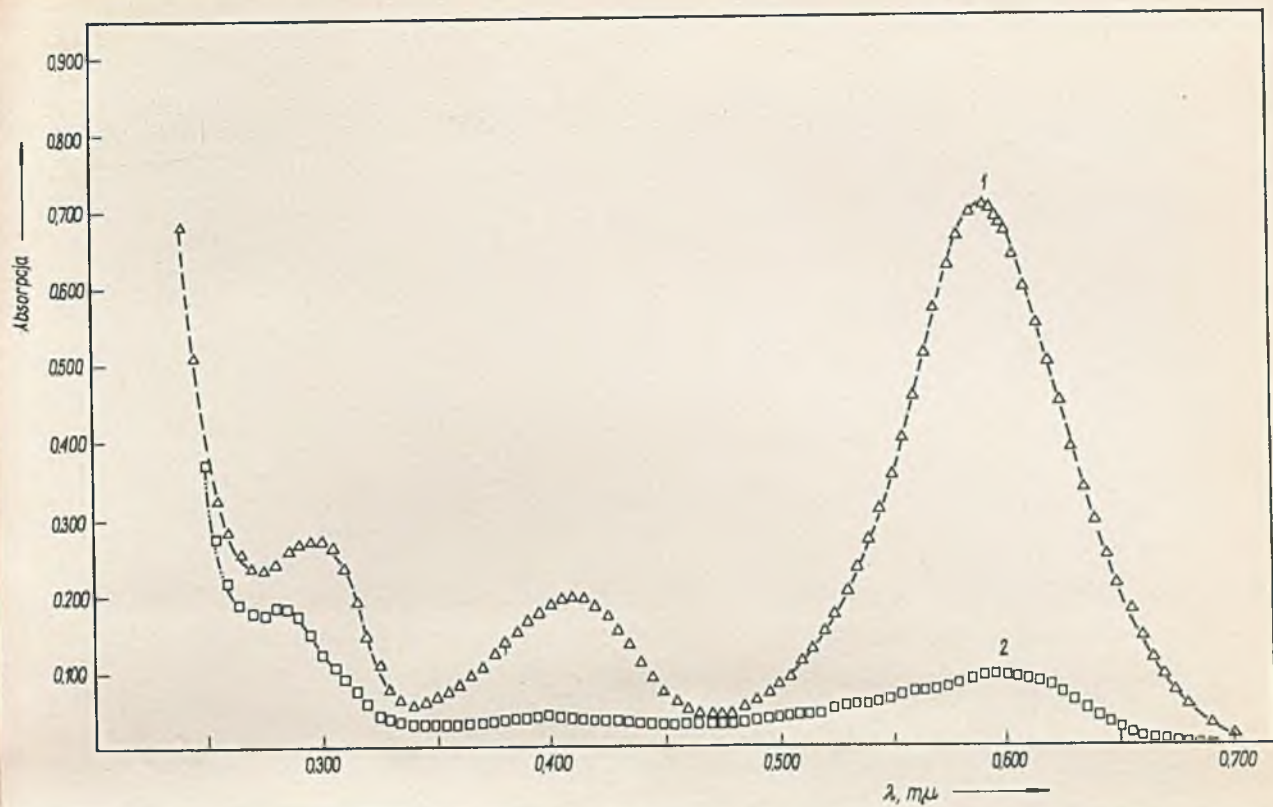
Rys. 11. Zależność absorpcji światła od długości fali:

- 1 - fioletu pirokatechinowego oraz fioletu pirokatechinowego + Sn^{3+}
 - 2 - kompleksu Sn^{3+} z kompleksorem fioletu pirokatechinowego
 - 3 - kompleksonu fioletu pirokatechinowego
- pH roztworów - 5,5



Rys. 12. Zależność absorpcji światła od długości fali:

- 1 - czerwieni pirogallolowej
 - 2 - czerwieni pirogallolowej + Sn^{3+}
 - 3 - kompleksu Sn^{3+} z kompleksorem czerwieni pirogallolowej
 - 4 - kompleksonu czerwieni pirogallolowej
- pH roztworów - 6,5

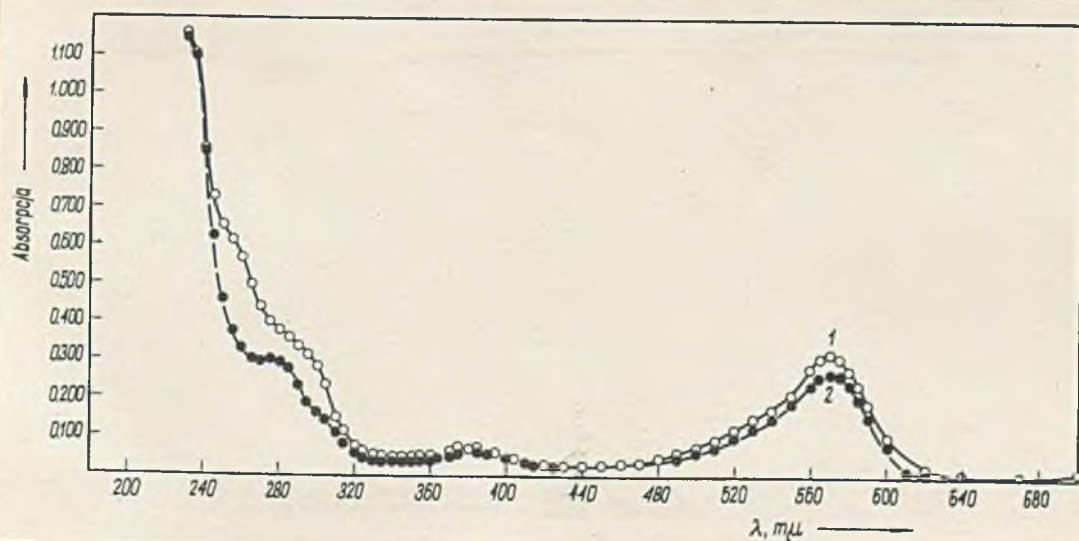


Rys. 13. Zależność absorpcji światła od długości fali:

1 - kompleksu Sm^{3+} z tymolftaleksone,

2 - tymolftaleksonu

pH roztworów - 9,5

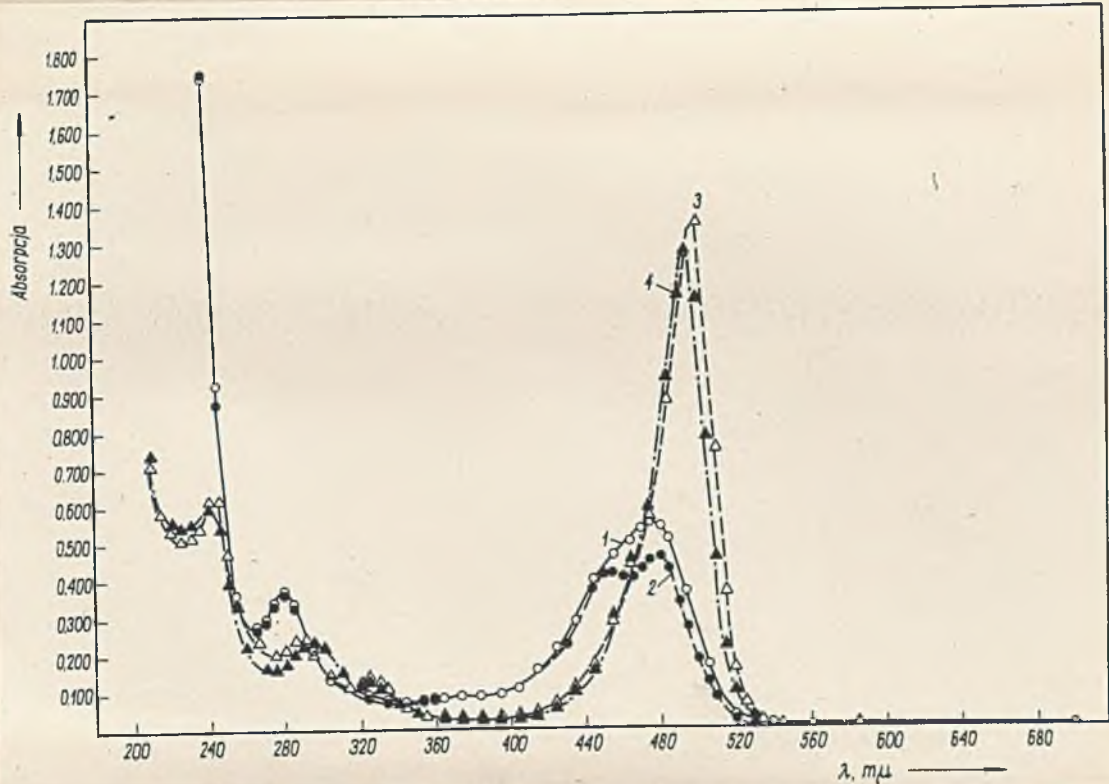


Rys. 14. Zależność absorpcji światła od długości fali:

1 - kompleksu Sm^{3+} z metaloftaleiną,

2 - metaloftaleiny

pH roztworów - 9,4



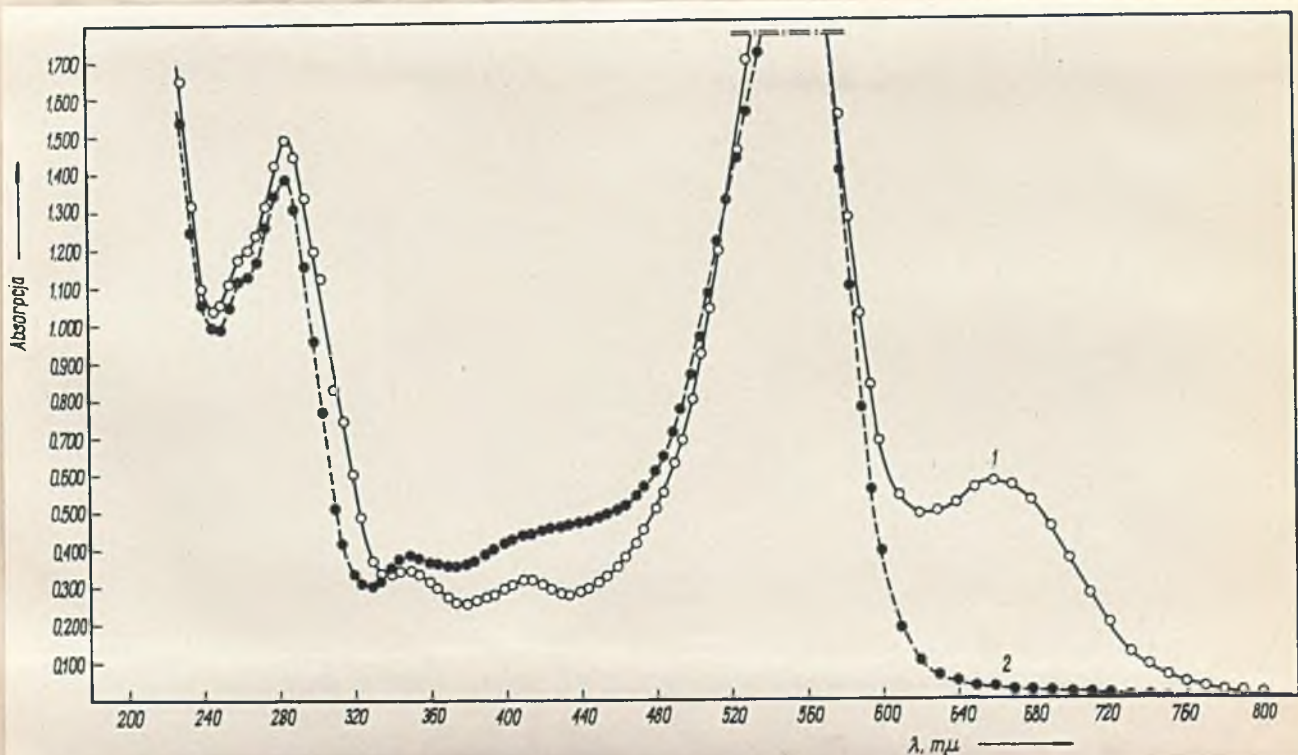
Rys. 15. Zależność absorpcji światła od długości fali:

- 1 - kompleksu Sm^{3+} z fluoreksoneą,
- 2 - fluoreksonu

pH roztworów - 3,0 , kiuwety kwarcowe 1 cm

- 3 - kompleksu Sm^{3+} z fluoreksoneą,
- 4 - fluoreksonu

pH roztworów - 10,0 , kiuwety kwarcowe 0,5 cm



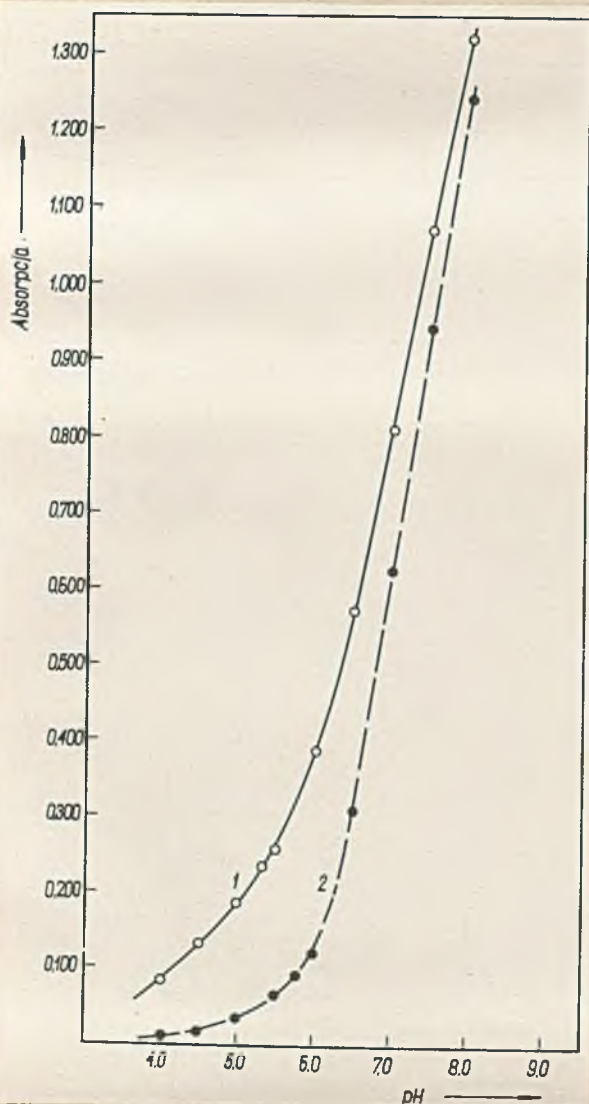
Rys. 16. Zależność absorpcji światła od długości fali:

- 1 - kompleksu Sm^{3+} z czerwienią bromopirogallolową,
 - 2 - czerwieni bromopirogallolowej
- pH roztworów - 6,5

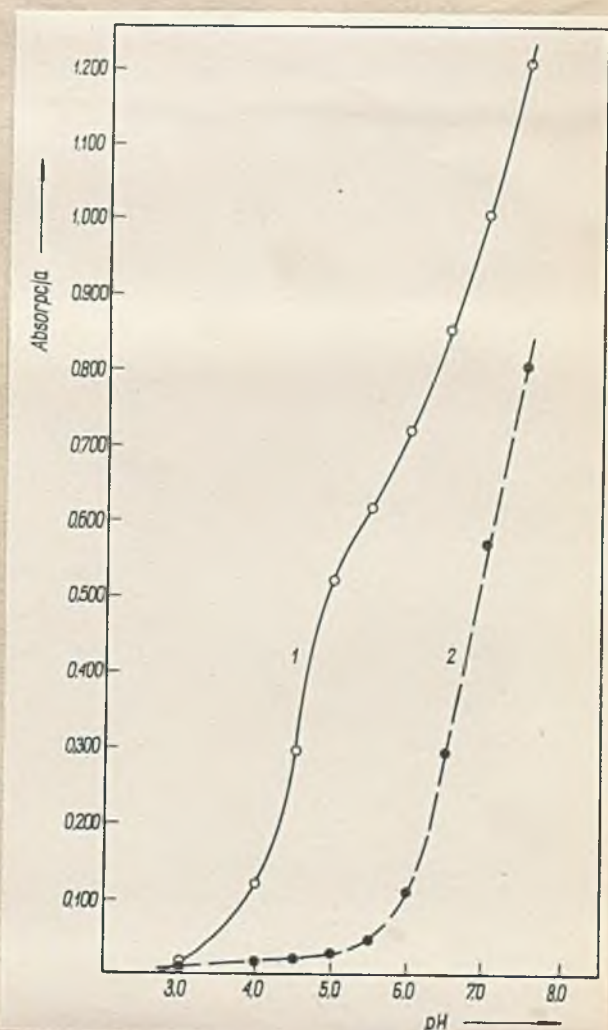
2.2.2. Zależność absorpcji światła kompleksonów oraz ich kompleksów z Sm^{3+} od pH

Badanie zależności absorpcji światła od pH przeprowadzono dla roztworów zawierających 3% Sm^{3+} oraz 30% kompleksonu w 1 ml. Określaną wartość pH ustalano przez zakwaszenie kwasem octowym lodowatym wyjściowych roztworów o pH = 9,0 w przypadku pochodnych sulfoftalein, względnie o pH = 11 dla pochodnych ftalein. pH wyjściowych roztworów ustalano buforem octanowym. Absorbancję światła mierzono względem wody w kiuwetach szklanych 1 cm, przy długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji danego kompleksu.

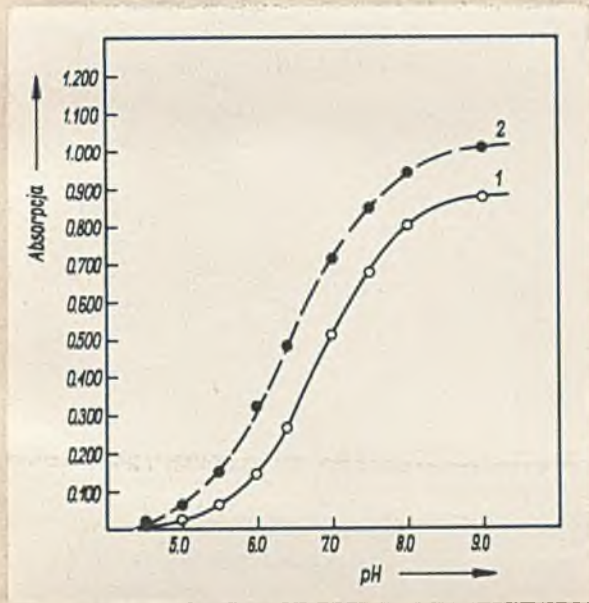
Wyniki pomiarów przedstawiono na rysunkach 17-29, str.39-42.



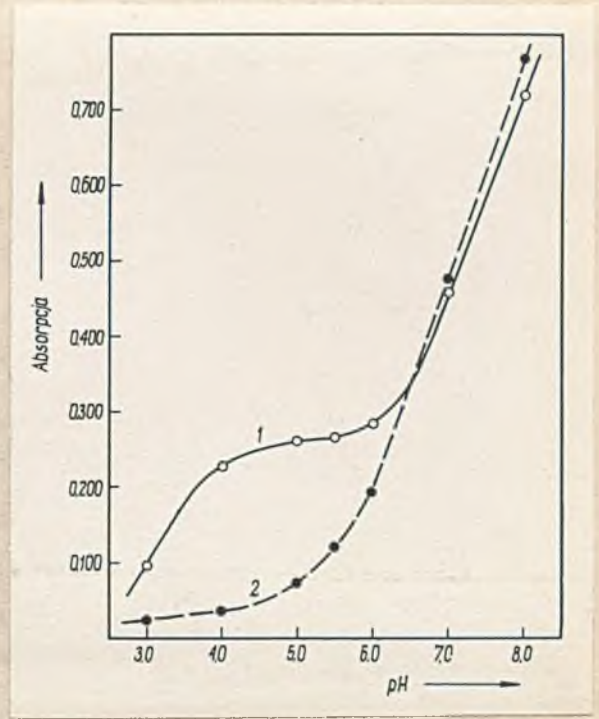
Rys. 17. Zależność absorpcji światła oranżu krezolowego i jego kompleksu z Sm^{3+} od pH
1 - kompleks Sm^{3+}
2 - komplekson
 $\lambda = 555 \text{ nm}$



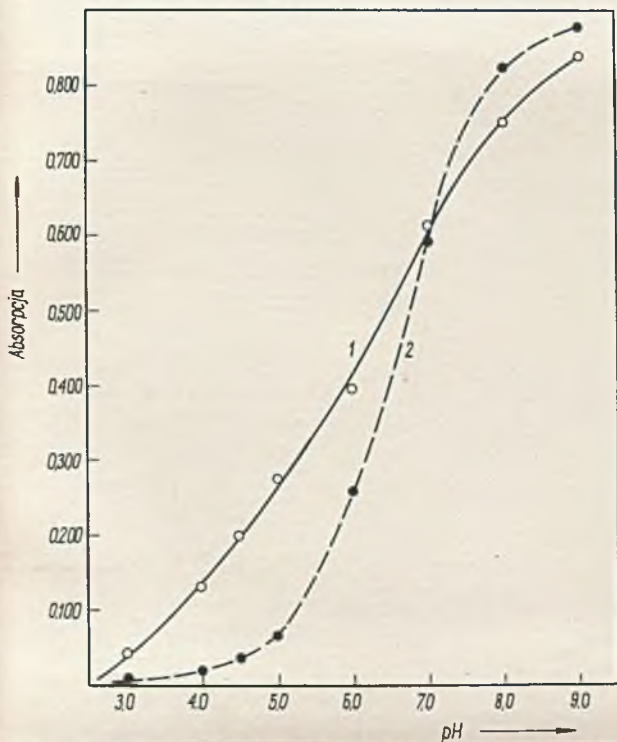
Rys. 18. Zależność absorpcji światła oranżu ksylenowego i jego kompleksu z Sm^{3+} od pH
1 - kompleks Sm^{3+}
2 - komplekson
 $\lambda = 576 \text{ nm}$



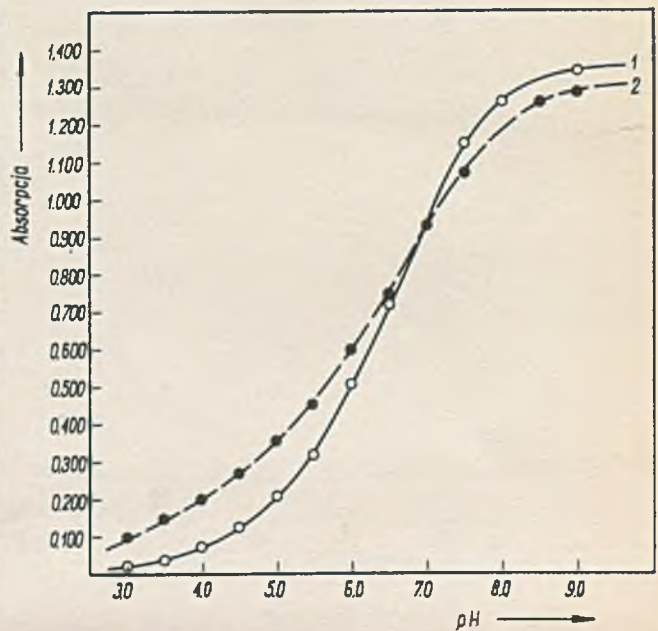
Rys. 19. Zależność absorpcji światła oranżu etyl o -krezolowego i jego kompleksu z Sm^{3+} od pH
1 - kompleks Sm^{3+}
2 - komplekson
 $\lambda = 575 \text{ m}\mu$



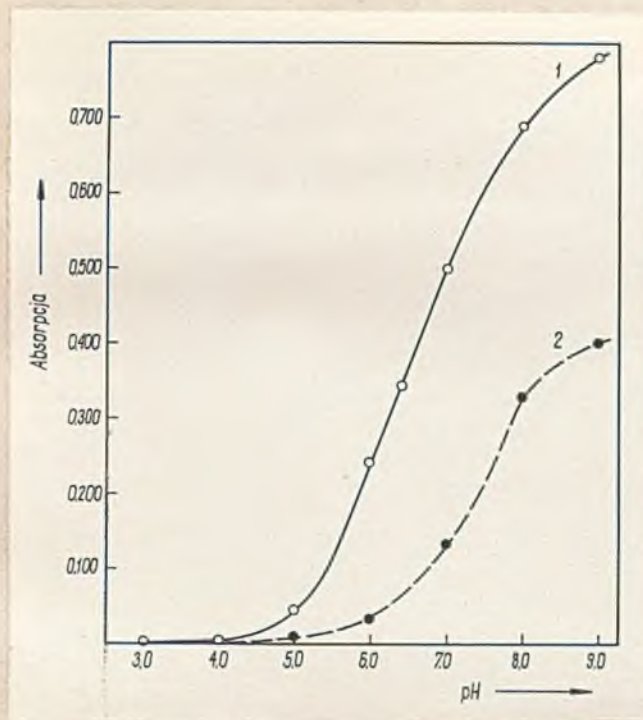
Rys. 20. Zależność absorpcji światła purpury m-k-sylogolowej i jej kompleksu z Sm^{3+} od pH
1 - kompleks Sm^{3+}
2 - komplekson
 $\lambda = 580 \text{ m}\mu$



Rys. 21. Zależność absorpcji światła oranżu chloro-krezolowego i jego kompleksu z Sm^{3+} od pH
1 - kompleks Sm^{3+}
2 - komplekson
 $\lambda = 560 \text{ m}\mu$
kuiwety 0,5 cm

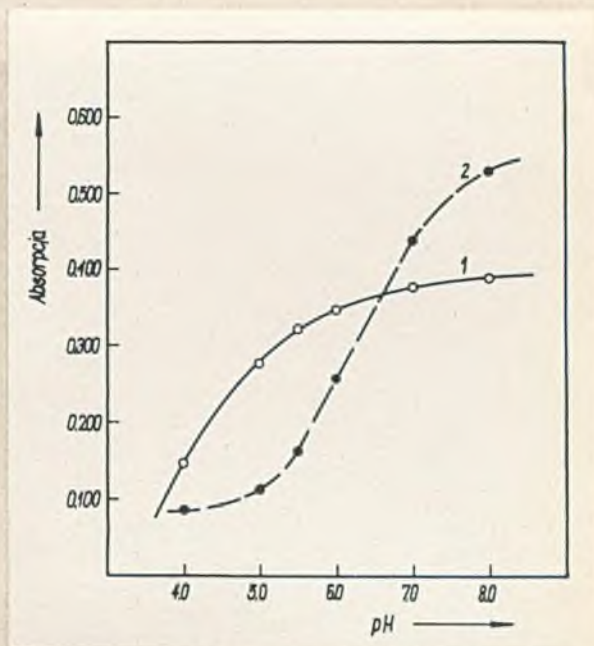


Rys. 22. Zależność absorpcji światła oranżu bromo-krezolowego i jego kompleksu z Sm^{3+} od pH
1 - kompleks Sm^{3+}
2 - komplekson
 $\lambda = 565 \text{ m}\mu$



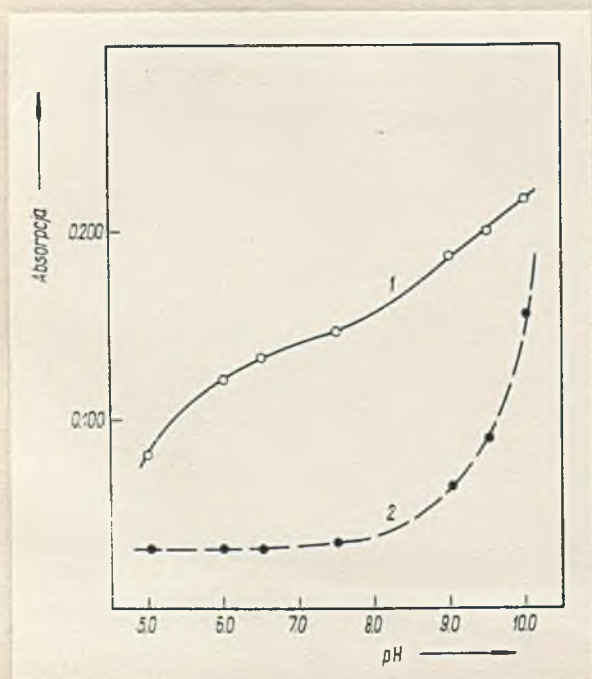
Rys. 23. Zależność absorpcji światła białego w metylotryalowego i jego kompleksu z Sn^{3+} od pH

1 - kompleks Sn^{3+}
2 - kompleks
 $\lambda = 605 \text{ nm}$



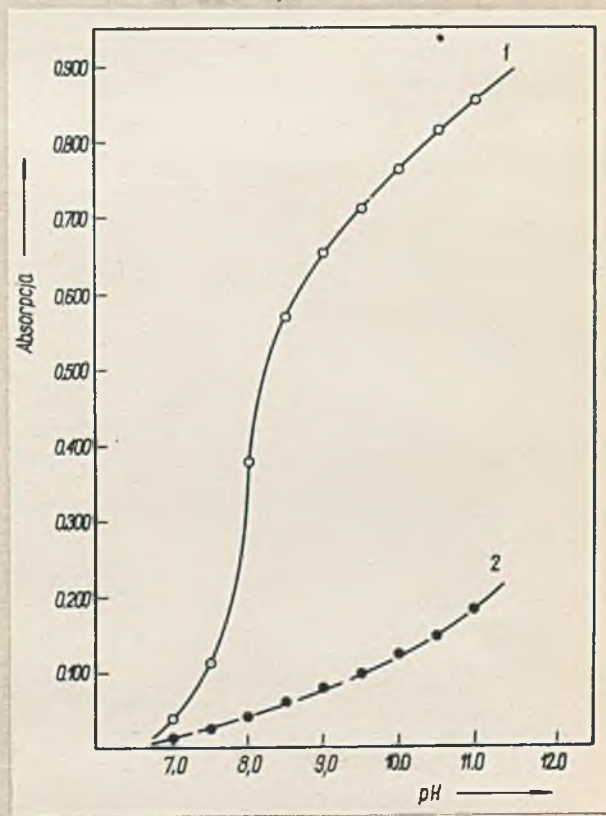
Rys. 24. Zależność absorpcji światła kompleksu białego pirokwinalowego i jego kompleksu z Sn^{3+} od pH

1 - kompleks Sn^{3+}
2 - kompleks
 $\lambda = 560 \text{ nm}$



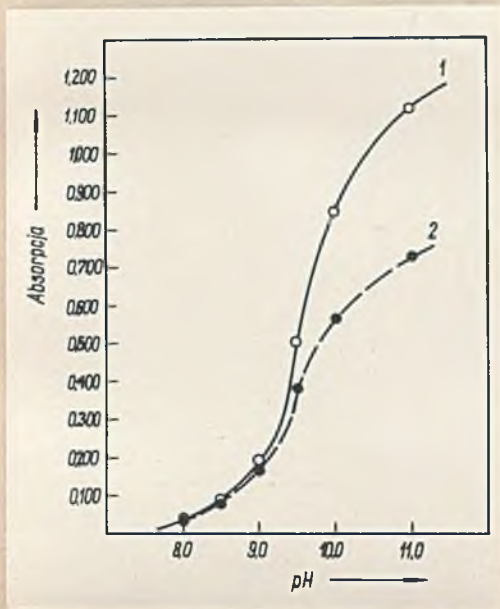
Rys. 25. Zależność absorpcji światła kompleksu białego pirogalowego i jej kompleksu z Sn^{3+} od pH

1 - kompleks Sn^{3+}
2 - kompleks
 $\lambda = 620 \text{ nm}$

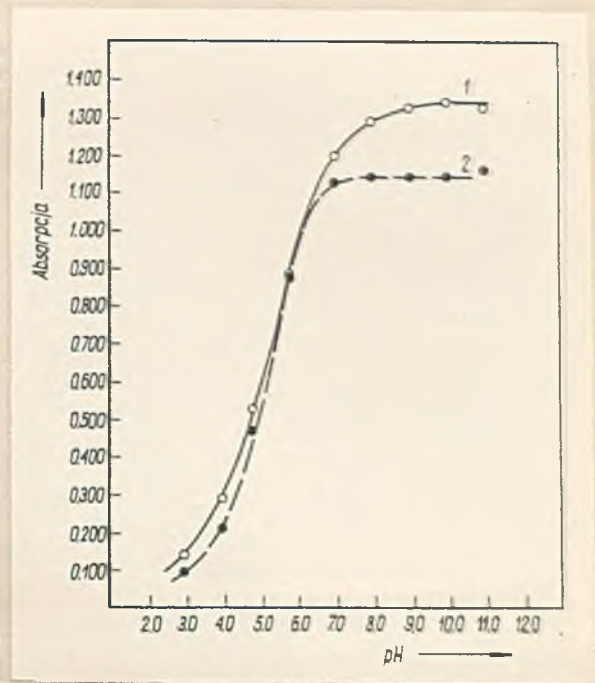


Rys. 26. Zależność absorpcji światła tyrozynowego i jego kompleksu z Sn^{3+} od pH

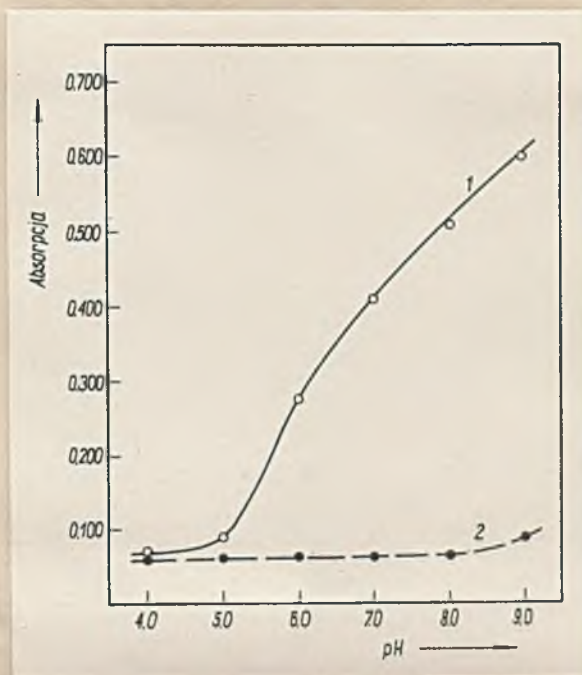
1 - kompleks Sn^{3+}
2 - kompleks
 $\lambda = 594 \text{ nm}$



Rys. 27. Zależność absorpcji światła metaloftalginu i jej kompleksu z Sn^{3+} od pH
1 - kompleks Sn^{3+}
2 - komplekson
 $\lambda = 570 \text{ m}\mu$



Rys. 28. Zależność absorpcji światła fluoreksonu i jego kompleksu z Sn^{3+} od pH
1 - kompleks Sn^{3+}
2 - komplekson
 $\lambda = 500 \text{ m}\mu$, klawety 0,5 cm



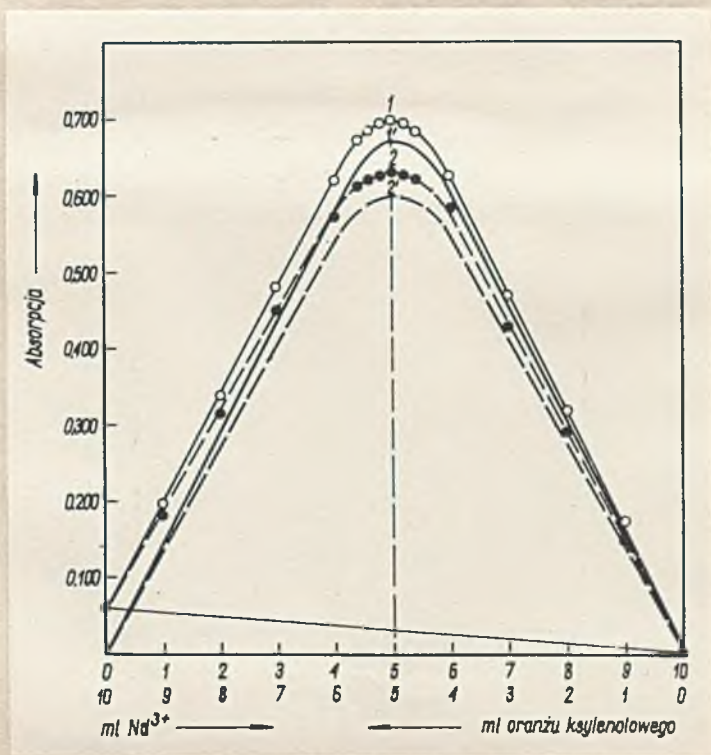
Rys. 29. Zależność absorpcji światła czerwieni pirogallowej i jej kompleksu z Sn^{3+} od pH
1 - kompleks Sn^{3+}
2 - sulfoftaleina
 $\lambda = 520 \text{ m}\mu$

2.2.3. Badanie składu kompleksów metoda zmian ciągłych Job'a/172/

Celem ustalenia składu kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z kompleksonami pochodnymi sulfoftalein i ftalein przeprowadzono badania zależności absorpcji światła od stosunku molowego Me^{3+} : ligandu wg metody Job'a. Zależność tę zbadano na przykładzie Nd^{3+} dla następujących kompleksonów: oranżu ksylenolowego, purpury m-ksylenolowej, oranżu o-chlorofenolowego, błękitu metylenotymolowego, tyncliftaleksenu.

Pomiary absorpcji światła przeprowadzono w kiuwetach szklanych względem wody przy długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji danego kompleksu, pH roztworów ustalano buforem octanowym.

Wyniki przedstawiono na rysunkach 30-35, str.43-46 i w tabelkach 5,6.



Rys. 30. Zależność absorpcji światła od stosunku molowego oranżu ksylenolowego do Nd^{3+} - metoda zmian ciągłych Job'a

1 - $[\text{Nd}^{3+}] + [\text{OX}] = 1,0 \times 10^{-4}$ M, kiuwety 0,5 cm,

2 - $[\text{Nd}^{3+}] + [\text{OX}] = 0,25 \times 10^{-4}$ M, kiuwety 2 cm

1^o i 2^o - uwzględniono absorpcję ligandu

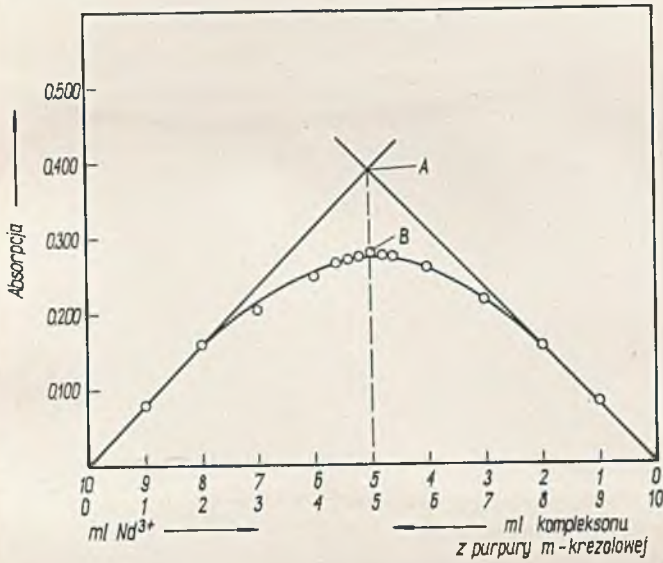
$\lambda = 576$ nm, pH = 5,5

Rys. 31.

Zależność absorpcji światła od stosunku molowego purpury m-krezolowej do Nd^{3+} - metoda zmian ciągłych Job'a

$$[Nd^{3+}] + [ligand] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$\lambda = 590 \text{ m}\mu$, kolumny szklane 0,5 cm
pH = 4,0

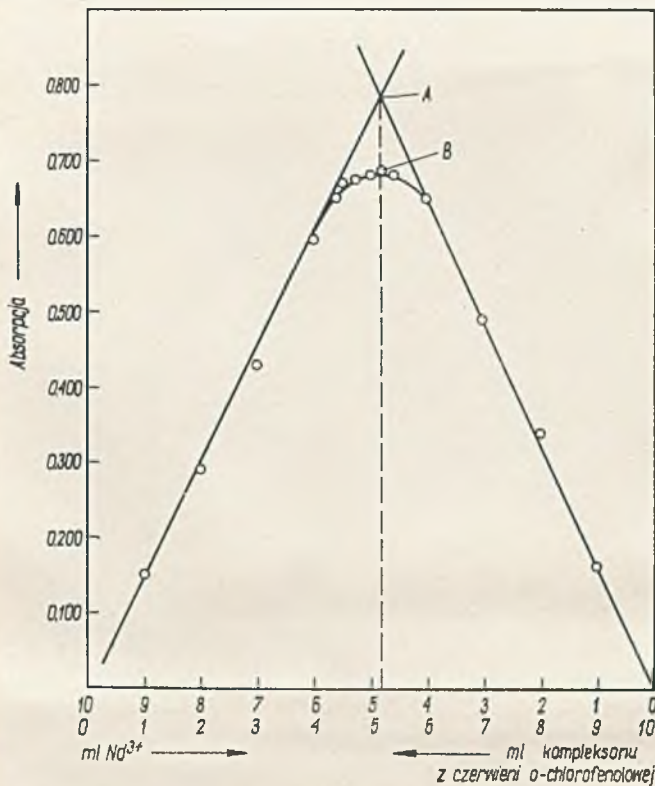


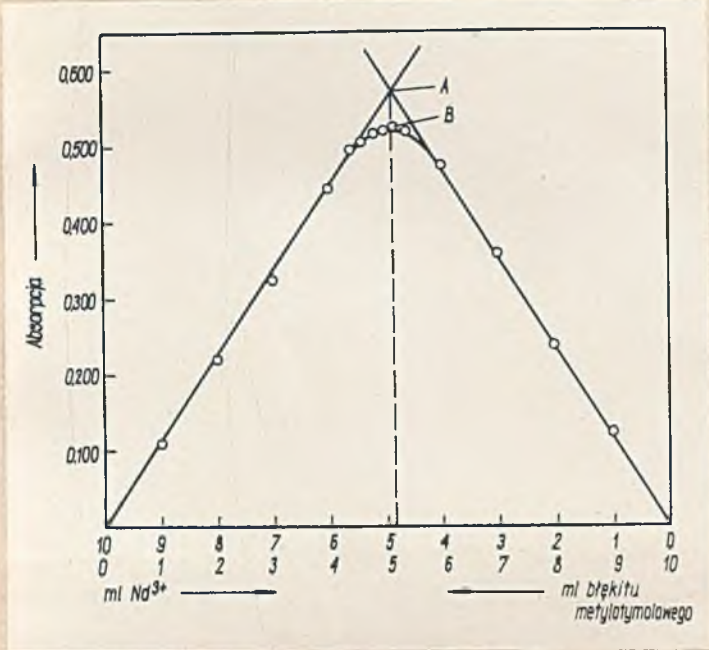
Rys. 32.

Zależność absorpcji światła od stosunku molowego oranżu chlorokrezolowego do Nd^{3+} - metoda zmian ciągłych Job'a

$$[Nd^{3+}] + [ligand] = 1,5 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$\lambda = 560 \text{ m}\mu$, kolumny szklane 0,5 cm
pH = 5,0



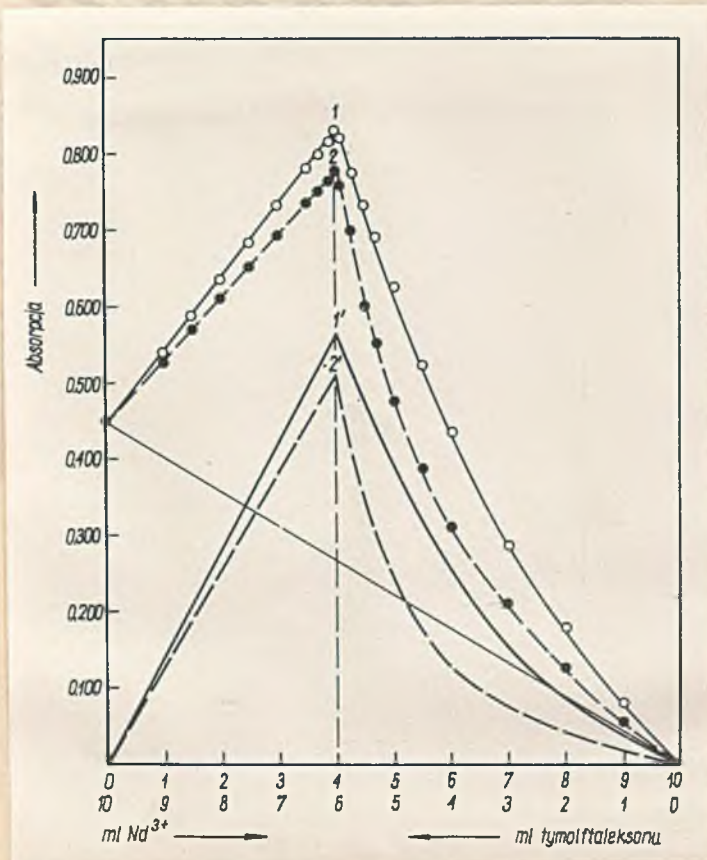


Rys. 33.

Zależność absorpcji światła od stosunku molowego białka metyltymolowego do Na^{3+} - metoda zmian ciągłych Job'a

$$[\text{Na}^{3+}] + [\text{ligand}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$\lambda = 605 \text{ nm}$, kiuwety szklane 0,5 cm
 $\text{pH} = 6,3$



Rys. 34.

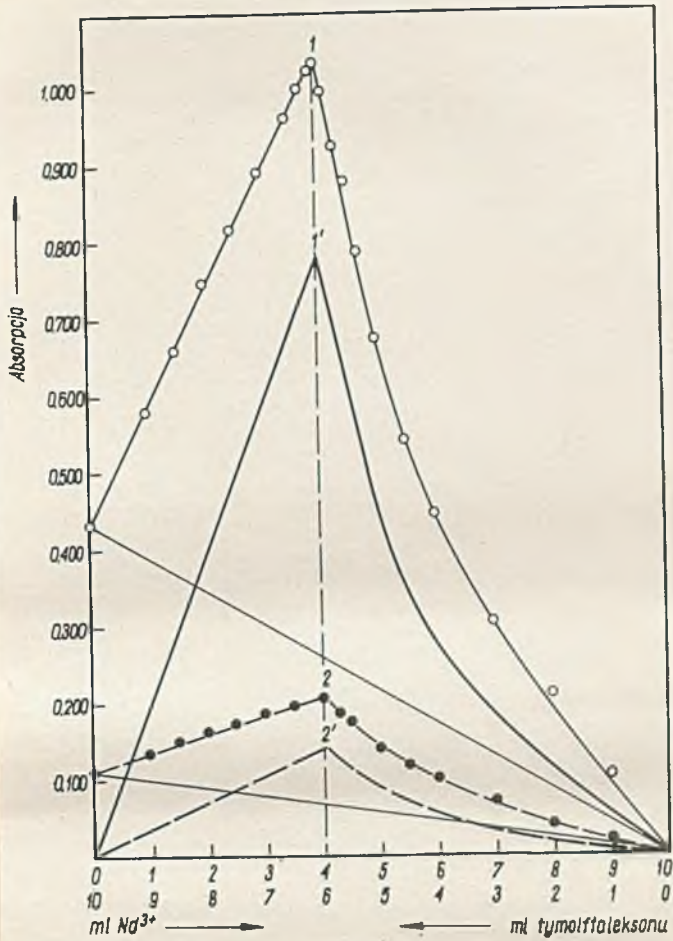
Zależność absorpcji światła od stosunku molowego tymolflawonu do Na^{3+} - metoda zmian ciągłych Job'a

1 - $[\text{Na}^{3+}] + [\text{TMP}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$
 kiuwety 0,5 cm

2 - $[\text{Na}^{3+}] + [\text{TMP}] = 0,25 \times 10^{-4} \text{ M}$
 kiuwety 2 cm

1' i 2' - uwzględniono absorpcję ligandu

$$\lambda = 594 \text{ nm}, \text{ pH} = 9,5$$



Rys. 35.

Zależność absorpcji związku od stę-
sunku molowego tympolftaleks-
leksanu do Nd^{3+} -
metoda zmian ciągłych Job'a

1 - $[Nd^{3+}] + [TMP] = 1,0 \times 10^{-4} M$

2 - $[Nd^{3+}] + [TMP] = 0,25 \times 10^{-4} M$

1' i 2' - uwzględnione absorpcje
ligandu

$\lambda = 594 m\mu$, kolumny szklane i on
pH = 8,6

Tablica 5. Zależność absorpcji światła od stosunku molowego kompleksonu do Nd^{3+} -
 metoda zmian ciągłych Job'a
 Kiuwety szklane

Lp.	Nd^{3+} ml	Kom- plek- son ml	A b s o r p c j a ^{x/}					
			$\lambda = 605 \text{ m}\mu$ kiuwety 0,5cm pH=6,3	$\lambda = 560 \text{ m}\mu$ kiuwety 0,5cm pH=5,0	$\lambda = 590 \text{ m}\mu$ kiuwety 0,5cm pH=4,0	$\lambda = 576 \text{ m}\mu$		
			$[\text{Nd}^{3+}] +$ +/błękit mety- lo-tymolowy/= $=1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$[\text{Nd}^{3+}] +$ +/oranż chlo- rofenolowy/= $=1,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$	$[\text{Nd}^{3+}] +$ +/purpura m- ksenolowa/= $=1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	kiuwety 0,5cm pH=5,5	kiuwety 1cm pH=5,5	kiuwety 2cm pH=5,5
1	0,00	10,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	1,00	9,00	0,110	0,150	0,080	0,145	0,145	0,130
3	2,00	8,00	0,220	0,290	0,160	0,290	0,285	0,270
4	3,00	7,00	0,325	0,430	0,205	0,435	0,415	0,405
5	4,00	6,00	0,445	0,595	0,250	0,585	0,560	0,540
6	4,40	5,60	0,495	0,650	0,265	0,640	0,595	0,575
7	4,60	5,40	0,505	0,670	0,270	0,657	0,605	0,590
8	4,80	5,20	0,515	0,675	0,275	0,667	0,610	0,595
9	5,00	5,00	0,520	0,680	0,280	0,669	0,615	0,600
10	5,20	4,80	0,525	0,685	0,275	0,665	0,610	0,597
11	5,40	4,60	0,520	0,680	0,272	0,660	0,605	0,590
12	6,00	4,00	0,475	0,650	0,260	0,600	0,560	0,545
13	7,00	3,00	0,360	0,500	0,217	0,450	0,420	0,410
14	8,00	2,00	0,240	0,340	0,155	0,305	0,280	0,275
15	9,00	1,00	0,125	0,165	0,082	0,155	0,140	0,140
16	10,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

x/ W wynikach uwzględniono poprawkę ze względu na zabarwienie kompleksonów.

Tablica 6. Zależność absorpcji światła od stosunku molowego tymol-ftaleksonu do Nd^{3+} - metoda zmian ciągłych Joba.

$\lambda = 594 \text{ m}\mu$, kiuwety szklane.

Nd ³⁺ ml	TMP ml	A b s o r p c j a pH = 9,5				A b s o r p c j a pH = 8,6			
		Kiuwety 0,5 cm		Kiuwety 2 cm		K i u w e t y 1 c m			
		[Nd ³⁺] + [TMP] = =1,0.10 ⁻⁴ M		[Nd ³⁺] + [TMP] = =0,25.10 ⁻⁴ M		[Nd ³⁺] + [TMP] = =1,0.10 ⁻⁴ M		[Nd ³⁺] + [TMP] = =0,25.10 ⁻⁴ M	
		x	x	x	x	x	x	x	x
10,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
9,00	1,00	0,075	0,035	0,050	0,017	0,104	0,055	0,019	0,006
8,00	2,00	0,175	0,090	0,125	0,040	0,210	0,110	0,040	0,015
7,00	3,00	0,285	0,160	0,210	0,075	0,305	0,180	0,069	0,030
6,00	4,00	0,435	0,260	0,310	0,126	0,445	0,270	0,098	0,055
5,50	4,50	0,520	0,325	0,385	0,177	0,542	0,350	0,116	0,068
5,00	5,00	0,625	0,400	0,475	0,250	0,675	0,455	0,140	0,085
4,70	5,30	0,690	0,440	0,550	0,300	0,785	0,550	0,169	0,100
4,50	5,50	0,780	0,475	0,600	0,350	0,880	0,615	0,176	0,110
4,30	5,70	0,775	0,510	0,700	0,405	0,925	0,690	0,186	0,120
4,10	5,90	0,820	0,550	0,760	0,470	0,995	0,750	0,200	0,135
4,00	6,00	0,830	0,560	0,776	0,506	1,035	0,776	0,206	0,141
3,90	6,10	0,817	0,547	0,765	0,500	1,025	0,760	0,204	0,136
3,70	6,30	0,797	0,520	0,750	0,470	1,00	0,720	0,200	0,130
3,50	6,50	0,780	0,490	0,735	0,445	0,965	0,685	0,195	0,122
3,00	7,00	0,735	0,425	0,695	0,380	0,895	0,590	0,184	0,105
2,50	7,50	0,685	0,350	0,650	0,315	0,817	0,490	0,172	0,087
2,00	8,00	0,635	0,280	0,610	0,250	0,749	0,395	0,164	0,070
1,50	8,50	0,590	0,210	0,570	0,190	0,660	0,300	0,150	0,055
1,00	9,00	0,540	0,140	0,525	0,125	0,580	0,200	0,135	0,035
0,00	10,00	0,450	0,000	0,450	0,000	0,432	0,000	0,108	0,000

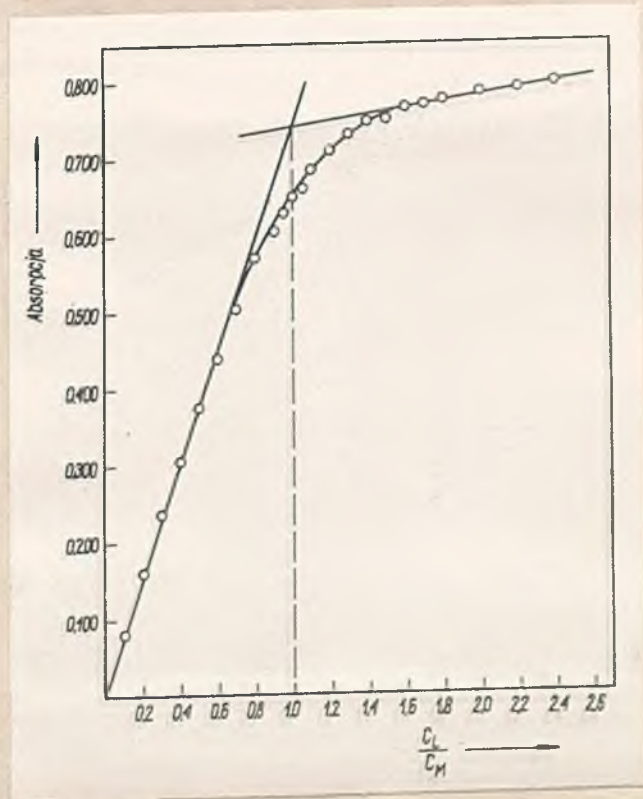
x) uwzględniono absorpcję ligandu

2.2.4. Badanie składu kompleksów metoda miareczkowania spektrofotometrycznego/172/

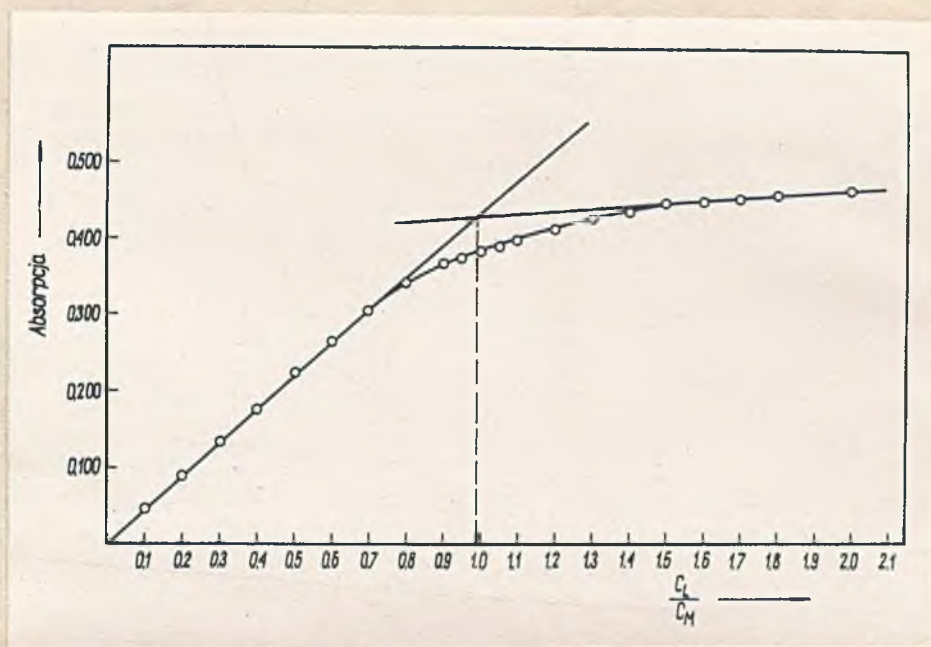
Skład kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z kompleksonami pochodnymi sulfoftalein i ftalein badano także metodą miareczkowania spektrofotometrycznego. Ze względu na brak odpowiednich danych literaturowych zbadano na przykładzie Nd^{3+} zależność absorpcji światła od stosunku stężeń kompleksonu do Nd^{3+} dla następujących kompleksonów: oranżu ksylencolowego, oranżu o-chloro-krezolowego, błękitu metylotymolowego i tymolftaleksoma, a także dla czerwieni bromopirogallolowej.

Pomiary absorpcji światła przeprowadzono w kiuwetach szklanych względem wody, przy długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji danego kompleksu. pH roztworów ustalano buforem octanowym.

Wyniki przedstawiono na rysunkach 36-40, str.49-51 i w tablicach 7 i 8.

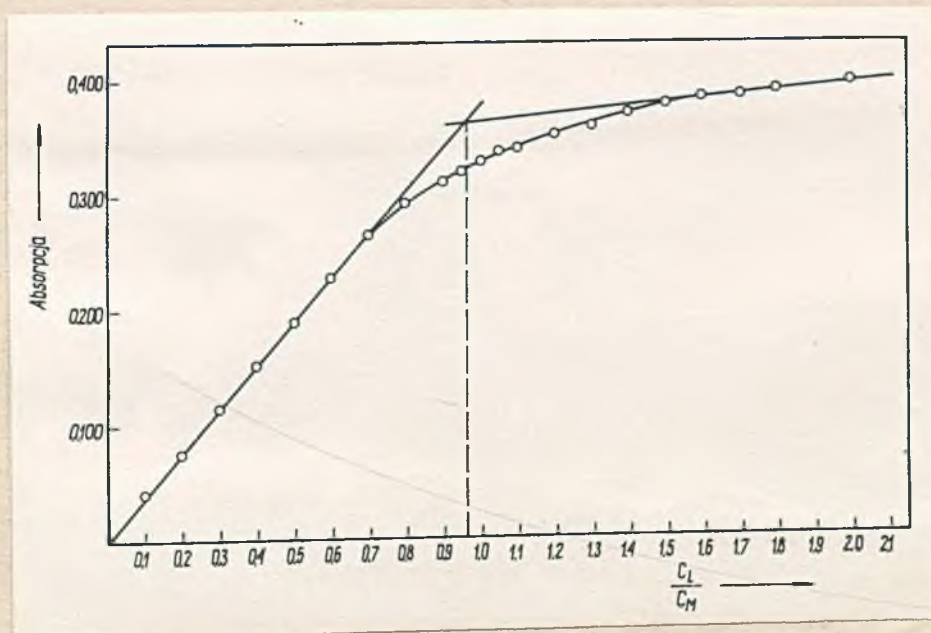


Rys. 36. Zależność absorpcji światła od stosunku molarowego oranżu ksylencolowego do Nd^{3+} - metoda miareczkowania spektrofotometrycznego
 $C_M = 0,25 \times 10^{-4}$ g Nd^{3+} /l, kiuwety szklane 1 cm
 $\lambda = 576 \text{ nm}$, pH = 5,5



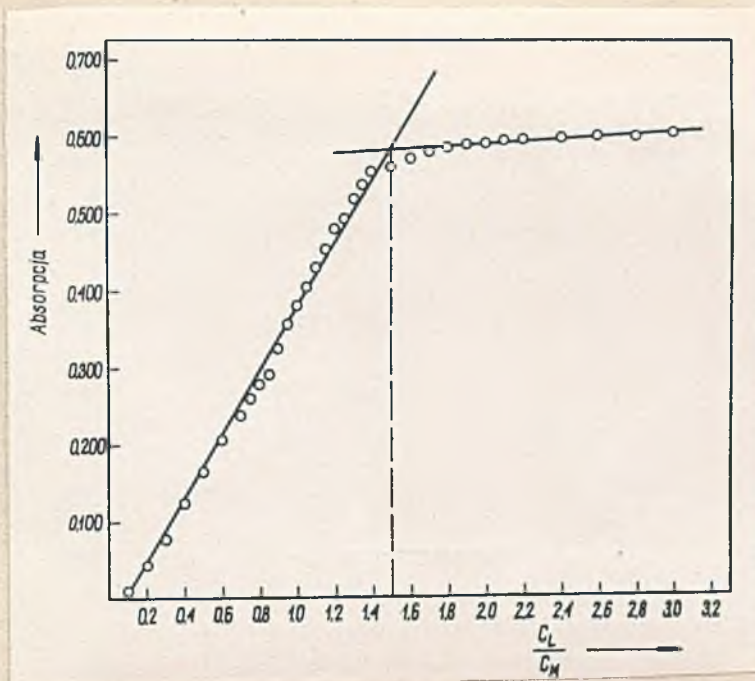
Rys. 37. Zależność absorpcji światła od stosunku molowego oranżu chloro-krezolowego do Ni^{3+} - metoda miareczkowania spektrofotometrycznego

$C_M = 1,66 \times 10^{-5}$ g Ni^{3+} / l, kiuwety szklane 1 cm
 $\lambda = 560$ m μ , pH = 5,0

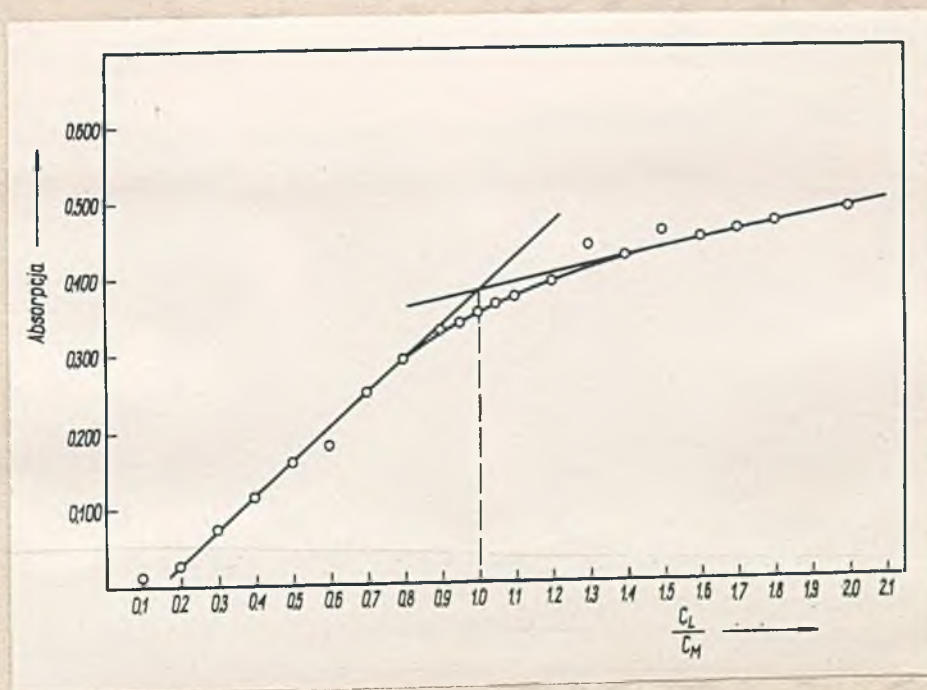


Rys. 38. Zależność absorpcji światła od stosunku molowego błękitu metylotymolowego do Ni^{3+} - metoda miareczkowania spektrofotometrycznego

$C_M = 1,66 \times 10^{-5}$ g Ni^{3+} / l, kiuwety szklane 1 cm
 $\lambda = 605$ m μ , pH = 6,5



Rys. 39. Zależność absorpcji światła od stosunku molowego tyrozynu do Nd^{3+} - metoda miareczkowania spektrofotometrycznego $C_M = 0,25 \times 10^{-4}$ g Nd^{3+} /l, kiuwety szklane 0,5 cm $\lambda = 594$ nm, pH = 9,5



Rys. 40. Zależność absorpcji światła od stosunku molowego czerwieni bromo-pirogallolowej do Nd^{3+} - metoda miareczkowania spektrofotometrycznego $C_M = 1,0 \times 10^{-5}$ g Nd^{3+} /l, kiuwety szklane 1 cm $\lambda = 665$ nm, pH = 6,5

Tablica 7. Zależność absorpcji światła od stosunku molowego ligandu do Nd^{3+} - metoda niareczkowania spektrofotometrycznego

Lp.	$\frac{C_L \cdot x}{C_M}$	A b s o r p c j a			
		$\lambda = 576 \text{ m}\mu, \text{kiuwety } 1 \text{ cm}$ pH = 5,5	$\lambda = 560 \text{ m}\mu, \text{kiuwety } 1 \text{ cm}$ pH = 5,0	$\lambda = 605 \text{ m}\mu, \text{kiuwety } 1 \text{ cm}$ pH = 6,5	$\lambda = 665 \text{ m}\mu, \text{kiuwety } 1 \text{ cm}$ pH = 6,5
		Oranż ksylenolowy $C_M = 0,25 \cdot 10^{-4} \text{ g/l}$	Oranż chloro-krezolowy $C_M = 1,66 \cdot 10^{-5} \text{ g/l}$	Błękit metylo-tymolowy $C_M = 1,66 \cdot 10^{-5} \text{ g/l}$	Czerwień bromo-pirogallolowa $C_M = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ g/l}$
1	0,10	0,080	0,048	0,040	0,015
2	0,20	0,160	0,090	0,075	0,025
3	0,30	0,235	0,135	0,115	0,073
4	0,40	0,305	0,175	0,153	0,115
5	0,50	0,375	0,225	0,190	0,160
6	0,60	0,440	0,265	0,228	0,180
7	0,70	0,505	0,305	0,264	0,250
8	0,80	0,570	0,340	0,293	0,295
9	0,90	0,605	0,370	0,312	0,330
10	0,95	0,630	0,375	0,320	0,340
11	1,00	0,650	0,385	0,330	0,350
12	1,05	0,665	0,390	0,338	0,365
13	1,10	0,685	0,400	0,340	0,373
14	1,20	0,710	0,415	0,352	0,390
15	1,30	0,730	0,430	0,360	0,440
16	1,40	0,745	0,435	0,372	0,425
17	1,50	0,750	0,448	0,380	0,460
18	1,60	0,765	0,451	0,385	0,450
19	1,70	0,770	0,455	0,386	0,460
20	1,80	0,775	0,460	0,392	0,470
21	2,00	0,785	0,465	0,400	0,485
22	2,20	0,787			
23	2,40	0,795			

x/ C_L = stężenie ligandu
 C_M = $[\text{Nd}^{3+}]$

Tablica 8. Zależność absorpcji światła od stosunku molowego tymolftaleksomu do Nd^{3+} - metoda miareczkowania spektrofotometrycznego.

$\lambda = 594 \text{ m}\mu$, kiuwety szklane, $c, 5 \text{ cm}$
 Stężenie $\text{Nd}^{3+}(C_{II}) = 0,25 \cdot 10^{-4} \text{ g/litr}$.

L.p.	Stężenie tymolftaleksomu C_I 10^{-4} mol/l	$\frac{C_I}{C_{II}}$	Absorpcja
1.	0,025	0,10	0,012
2.	0,050	0,20	0,043
3.	0,075	0,30	0,076
4.	0,100	0,40	0,126
5.	0,125	0,50	0,165
6.	0,150	0,60	0,205
7.	0,175	0,70	0,237
8.	0,1875	0,75	0,258
9.	0,200	0,80	0,278
10.	0,2125	0,85	0,292
11.	0,225	0,90	0,325
12.	0,2375	0,95	0,355
13.	0,250	1,00	0,380
14.	0,2625	1,05	0,405
15.	0,275	1,10	0,430
16.	0,2875	1,15	0,454
17.	0,300	1,20	0,480
18.	0,3125	1,25	0,495
19.	0,325	1,30	0,520
20.	0,3375	1,35	0,539
21.	0,350	1,40	0,555
22.	0,375	1,50	0,561
23.	0,400	1,60	0,570
24.	0,425	1,70	0,580
25.	0,450	1,80	0,585
26.	0,475	1,90	0,590
27.	0,500	2,00	0,590
28.	0,525	2,10	0,595
29.	0,550	2,20	0,595
30.	0,600	2,40	0,598
31.	0,650	2,60	0,600
32.	0,700	2,80	0,600
33.	0,750	3,00	0,605

2.2.5. Obliczanie stałej tworzenia kompleksu Nd³⁺
z tymolftaleksonem

Do obliczenia stałej tworzenia kompleksu neodymu z tymolftaleksonem [Nd₂(TNP)₃] zastosowano graficzną metodę Schwarzenbacha/164/, zmodyfikowaną dla kompleksów wielordzeniowych przez Buděšínskiego/165/.

Stałą tworzenia K kompleksu $L_m M_n$, gdzie przez L oznaczono ligand, przez M metal, a stosunek ligandu do metalu w kompleksie przez m oraz n, można przedstawić w postaci ogólnej przy pomocy równania (1):

$$K = \frac{C}{(C_L - mC)^m (C_M - nC)^n} \dots\dots\dots(1)$$

w którym:

$$C = [L_m M_n], \quad C_M = [M], \quad C_L = [L]$$

W metodzie smian ciągłych Job'a stosowanej do oznaczania współczynników m oraz n kompleksu $L_m M_n$, obowiązuje zależność:

$$C_M + C_L = C_T = \text{const.} \dots\dots\dots(2)$$

$$1 \quad C_M = x C_T \dots\dots\dots(3)$$

$$C_L = (1 - x) C_T \dots\dots\dots(4)$$

gdzie przez x oznacza się udział molowy metalu.

Podstawiając w równaniu (1) za C_M i C_L wartości z równań (3) i (4), otrzymuje się zależność:

$$(xC_T - nC)^n [C_T(1 - x) - mC]^m = C K^{-1} \dots\dots\dots(5)$$

Oznaczając $dC/dx = C'$ otrzymuje się przez różniczkowanie równania (5):

$$n(xC_T - nC)^{n-1} [C_T(1-x) - mC]^m (C_T - nC') - \\ - (xC_T - nC)^n m [C_T(1-x) - mC]^{m-1} (C_T + mC') = C'K^{-1} \dots (6)$$

Wstawiając do równania (6) $C' = 0$, otrzymuje się

$$x_{\max} = \frac{n}{n+m} \dots (7)$$

Uogólnienie graficznej metody Schwarzenbacha do oznaczenia stałej tworzenia kompleksu typu $L_m M_n$ możliwe jest przez wykorzystanie równania (5) dla maksimum krzywej Job'a, to znaczy dla $C' = 0$, $C = C_{\max}$, $x = x_{\max}$. Podstawiając wówczas za x_{\max} w równaniu (5) wartość z równania (7) otrzymuje się:

$$C_{\max} (n+m)^{n+m} K^{-1} = n^n m^m [C_T - (n+m) C_{\max}]^{n+m} \dots (8)$$

Absorpcję w maksimum krzywej Job'a można przedstawić równaniem:

$$A_{\max} = C_{\max} \epsilon_{L_m M_n} \delta + (C_L - mC_{\max}) \epsilon_L \delta \dots (9)$$

gdzie $\epsilon_{L_m M_n}$ oznacza molarny współczynnik absorpcji światła kompleksu $L_m M_n$, ϵ_L molarny współczynnik absorpcji światła ligandu, δ - grubość kiuwety. W równaniu tym nie uwzględnia się absorpcji metalu, gdyż wartość jej w warunkach pomiaru można pominąć.

Eliminując z równań (8) i (9) C_{\max} , otrzymuje się równanie:

$$\frac{C_T}{(n+m)(A_{\max} - \epsilon_L C_L \delta)} - \frac{1}{\delta(\epsilon_{L_m M_n} - m\epsilon_L)} = \\ = (A_{\max} - C_L \epsilon_L \delta)^{\frac{1-n-m}{n+m}} \left[n^n m^m K \delta (\epsilon_{L_m M_n} - m\epsilon_L) \right]^{\frac{-1}{n+m}} \dots (10)$$

Współczynnik absorpcji molowej ligandu ϵ_L w równaniu (10) wyznacza się przez pomiar absorpcji światła samego ligandu w warunkach powstawania kompleksu. Współczynniki m oraz n wyznacza się z krzywej Job'a.

Przez wyliczenie wyrażań:

$$\frac{C_T}{(n+m)(A_{\max} - C_L \epsilon_L \delta)} = \eta \dots\dots\dots (11)$$

$$(A_{\max} - C_L \epsilon_L \delta)^{\frac{1-n-m}{n+m}} = \xi \dots\dots\dots (12)$$

dla różnych wartości C_T oraz C_L i przez graficzne przedstawienie ich zależności w układzie współrzędnych η, ξ otrzymuje się dla równania (10) prostą, która przecina oś rzędnych na wysokości η_0

$$\eta_0 = \frac{1}{(\epsilon_{L_M N_n} - m \epsilon_L) \delta} \dots\dots\dots (13)$$

Z równania (13) wylicza się $\epsilon_{L_M N_n}$, a z nachylenia prostej $\text{tg } \alpha$.

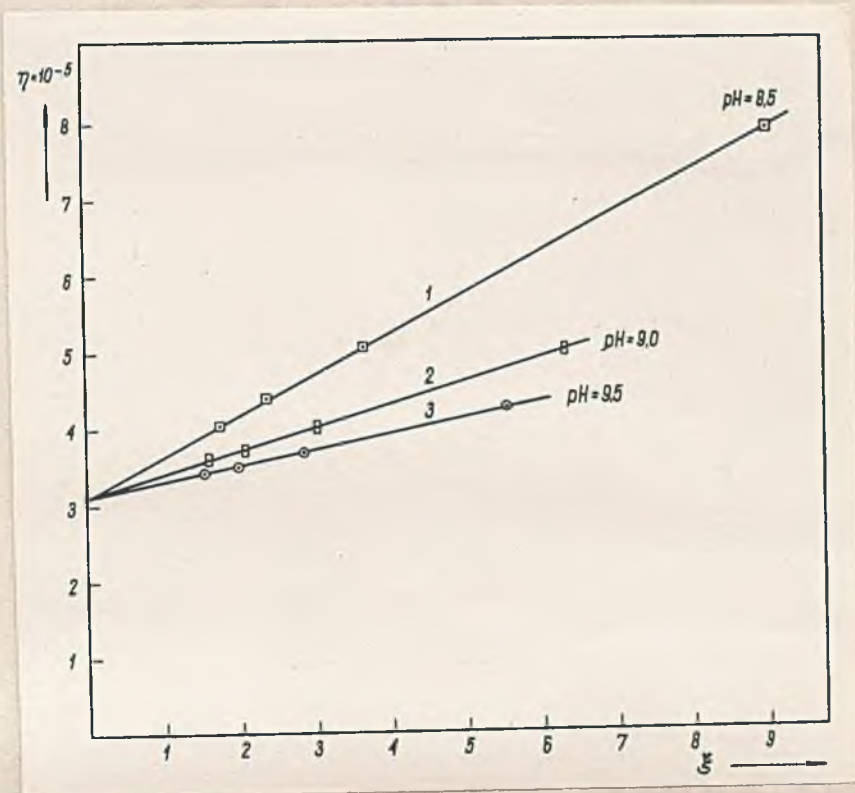
Stałą tworzenia K wylicza się z równania (14):

$$K = n^{-n} m^{-m} \delta^{-1} (\epsilon_{L_M N_n} - m \epsilon_L)^{-1} \left(\frac{1}{\text{tg } \alpha}\right)^{n+m} =$$

$$= n^{-n} m^{-m} \delta^{-1} \eta_0 \left(\frac{1}{\text{tg } \alpha}\right)^{n+m} \dots\dots\dots (14)$$

Dla wyznaczenia maksimów absorpcji krzywych Job'a, koniecznych do obliczenia stałej tworzenia K kompleksu tymolftaleksonu z Nd^{3+} według równania (14), przeprowadzono pomiary absorpcji światła stosując izomolarnie roztwory Nd^{3+} i tymolftaleksonu o stężeniach $C_T \cdot 10^{-4}$ mol/l: 0,25, 0,50, 0,75 i 1,00, pH roztworów: 8,5, 9,0 i 9,5. Pomiary przeprowadzono przy długości fali 594 m μ w kiuwetach szklanych 1 cm, względem wody.

Wyniki przedstawiono w tablicach 9 i 10 oraz na rysunku 41.



Rys. 41. Zależność $\eta = f/\xi$ / kompleksu Nd^{3+} z tyaoftaleksenem dla różnych wartości pH.

- 1 - pH = 8,5
- 2 - pH = 9,0
- 3 - pH = 9,5

Tablica 9. Zależność absorpcji kompleksu Nd^{3+} z TMP w maksimum krzywej Joba od pH oraz od stężenia reagentów

$\lambda = 595 \text{ nm}$, kiuwety szklane, 1 cm.

Ip.	/ Nd^{3+} /+/ TMP /= C_T 10^{-4} mol/l	Absorpcja zmierzona w maksimum krzywej Joba /względem wody/			Absorpcja TMP $C_T = \text{TMP}$			A_{max} /po uwzględnieniu absorpcji ligandu/			Współczynnik absorpcji molowej TMP ϵ_L		
		pH			pH			pH			pH		
		8,5	9,0	9,5	8,5	9,0	9,5	8,5	9,0	9,5	8,5	9,0	9,5
1	0,25	0,190	0,298	0,388	0,105	0,165	0,225	0,127	0,199	0,253			
2	0,50	0,450	0,645	0,810	0,210	0,330	0,450	0,324	0,447	0,540	4200	6600	9000
3	0,75	0,720	0,995	1,24	0,315	0,495	0,675	0,531	0,698	0,835			
4	1,00	1,00	1,35	1,66	0,420	0,660	0,900	0,748	0,954	1,12			

Tablica 10. Zależność stałej tworzenia K kompleksu Nd^{3+} z tymolftaleksone m $[\text{Nd}_2(\text{TMP})_3]$ od pH

Lp.	pH	$\eta \cdot 10^{-5}$				ξ				η_0 z wykresu $\eta = \xi / \xi_0$	Współczynnik absorpcji molewej kompleksu $\epsilon_{L M n}$	$\text{tg } \alpha$	Stała tworzenia kompleksu $L M n$ K
		$C_T \cdot 10^{-4}$ mol/l				$C_T \cdot 10^{-4}$ mol/l							
		0,25	0,50	0,75	1,00	0,25	0,50	0,75	1,00				
1.	8,5	7,81	5,05	4,39	4,03	9,02	3,65	2,36	1,75	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$4,48 \cdot 10^{-4}$	$5,33 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{19}$
2.	9,0	5,00	4,02	3,74	3,58	6,31	3,04	2,07	1,60	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$5,20 \cdot 10^{-4}$	$3,01 \cdot 10^{-6}$	$1,16 \cdot 10^{21}$
3.	9,5	4,24	3,70	3,49	3,45	5,53	2,65	1,97	1,55	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$5,92 \cdot 10^{-4}$	$2,05 \cdot 10^{-6}$	$8,3 \cdot 10^{21}$

$$C_T = [\text{Nd}^{3+}]_0 / [\text{TMP}]_0, \quad L M n = [(\text{TMP})_3 \text{Nd}_2]$$

$$\eta = \frac{C_T}{[n+m] / A_{\text{max}} - C_L \cdot \epsilon_L \cdot d}$$

$$\xi = [A_{\text{max}} - C_L \cdot \epsilon_L \cdot d] \frac{1-n-m}{n+m}$$

$$\epsilon_{L M n} = \frac{1 + \eta_0 \cdot m \cdot \epsilon_L}{\eta_0}$$

$$K = n^{-n} m^{-m} / \epsilon_{L M n} - n \epsilon_L^{-1} / \text{tg } \alpha /$$

2.3. Spektrofotometryczne oznaczanie pierwiastków ziem rzadkich kompleksonami

Z porównania widm absorpcyjnych kompleksów Sm^{3+} z pochodnymi sulfoftalein i ftalein przedstawionymi w rozdziale 2.2. wynika, że najodpowiedniejsze własności dla spektrofotometrycznego oznaczania pierwiastków ziem rzadkich posiada oranż ksylenolowy i tymolftalekson. Wykorzystując kompleksotwórcze własności oranżu ksylenolowego i tymolftaleksomu opracowano metody ilościowego oznaczania mikrogramowych ilości pierwiastków ziem rzadkich w zakresie widma widzialnego.

2.3.1. Spektrofotometryczna metoda oznaczania pierwiastków ziem rzadkich oranżem ksylenolowym

2.3.1.1. Zależność absorpcji światła kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z oranżem ksylenolowym od długości fali

W celu ustalenia zależności absorpcji światła od długości fali dla kompleksów oranżu ksylenolowego z różnymi pierwiastkami ziem rzadkich, zarówno ziem cerytowych jak i itronych, zbadano tę zależność dla następujących jonów: Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Ho^{3+} .

Do badania stosowano roztwory zawierające 3 μ danego pierwiastka ziem rzadkich oraz 30 μ oranżu ksylenolowego w 1 ml. pH roztworów doprowadzano buforem octanowym do wartości 5,5.

Absorpcję światła mierzono w 1 cm kiuwetach kwarcowych względem wody.

Wyniki pomiarów przedstawiono w tablicy 11 oraz na rysunku 42.

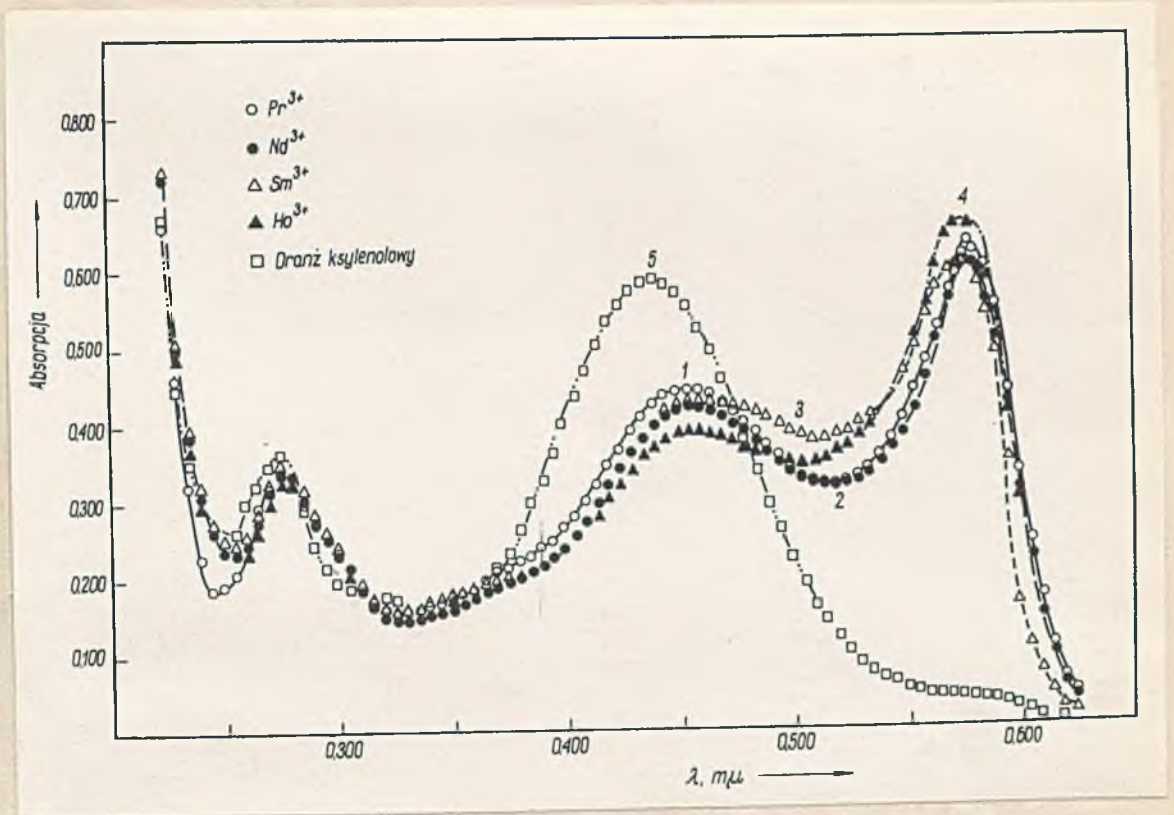
Z pomiarów tych wynika, że oranż ksylenolowy tworzy z pierwiastkami ziem rzadkich barwne związki kompleksowe, dla których dobrze wykształcone maksima absorpcji światła leżą w zakresie 576 - 578 m μ . Przy tej długości fali wartość absorpcji światła kompleksów jest kilkunastokrotnie wyższa od absorpcji samego ligandu.

Tablica 11. Zależność absorpcji światła kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z oranżem ksylenolowym oraz oranżu ksylenolowego od długości fali.

Stężenie kationu w badanym roztworze wynosiło 3 γ /ml.
 Stężenie oranżu ksylenolowego 30 γ /ml.
 Kiuwety kwarcowe, 1 cm. pH = 5,5

λ m μ	A b s o r p c j a				
	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Sm ³⁺	Ho ³⁺	oranż ksylenolowy
1	2	3	4	5	6
215	1,38	1,60	1,65	1,70	1,55
220	0,960	1,10	1,12	1,12	1,06
225	0,665	0,720	0,736	0,720	0,670
230	0,465	0,495	0,508	0,485	0,445
235	0,323	0,385	0,393	0,365	0,350
240	0,229	0,305	0,320	0,295	0,291
245	0,190	0,260	0,273	0,254	0,261
250	0,196	0,238	0,250	0,230	0,255
255	0,219	0,232	0,245	0,225	0,262
260	0,250	0,245	0,255	0,238	0,298
265	0,295	0,278	0,285	0,258	0,322
270	0,321	0,315	0,321	0,296	0,350
275	0,340	0,340	0,348	0,320	0,360
280	0,336	0,335	0,342	0,328	0,338
285	0,304	0,305	0,316	0,304	0,288
290	0,272	0,275	0,285	0,275	0,240
295	0,251	0,252	0,261	0,258	0,210
300	0,234	0,232	0,240	0,230	0,196
305	0,219	0,212	0,215	0,205	0,188
310	0,192	0,186	0,191	0,182	0,182
315	0,176	0,168	0,173	0,161	0,179
320	0,165	0,150	0,165	0,150	0,172
325	0,163	0,147	0,162	0,150	0,170
330	0,164	0,147	0,163	0,150	0,167
335	0,166	0,148	0,166	0,152	0,162
340	0,169	0,153	0,170	0,155	0,157
345	0,172	0,155	0,172	0,161	0,155
350	0,178	0,160	0,178	0,167	0,157
355	0,183	0,167	0,182	0,175	0,161
360	0,191	0,173	0,186	0,082	0,171
365	0,204	0,181	0,192	0,188	0,180
370	0,211	0,188	0,197	0,195	0,208
375	0,216	0,193	0,200	0,200	0,232
380	0,223	0,200	0,206	0,204	0,262
385	0,230	0,208	0,210	0,208	0,294
390	0,240	0,214	0,216	0,214	0,326
395	0,249	0,225	0,225	0,220	0,362
400	0,269	0,238	0,240	0,231	0,400
405	0,282	0,253	0,257	0,245	0,433
410	0,306	0,273	0,275	0,262	0,468
415	0,324	0,297	0,298	0,280	0,500
420	0,351	0,319	0,321	0,300	0,530
425	0,370	0,340	0,342	0,318	0,553
430	0,396	0,362	0,365	0,336	0,570
435	0,412	0,380	0,385	0,352	0,582
440	0,430	0,395	0,402	0,365	0,585

1	2	3	4	5	6
445	o,440	o,408	o,415	o,375	o,582
450	o,446	o,416	o,425	o,382	o,570
455	o,446	o,420	o,432	o,387	o,550
460	o,445	o,419	o,432	o,387	o,522
465	o,440	o,415	o,431	o,382	o,493
470	o,430	o,408	o,430	o,381	o,455
475	o,419	o,399	o,425	o,374	o,415
480	o,401	o,387	o,419	o,368	o,375
485	o,390	o,374	o,413	o,361	o,335
490	o,372	o,361	o,405	o,354	o,294
495	o,360	o,349	o,398	o,350	o,258
500	o,346	o,338	o,390	o,346	o,221
505	o,335	o,328	o,385	o,346	o,193
510	o,326	o,320	o,382	o,347	o,162
515	o,324	o,315	o,382	o,350	o,138
520	o,324	o,316	o,386	o,358	o,117
525	o,326	o,319	o,388	o,368	o,100
530	o,334	o,322	o,398	o,380	o,086
535	o,345	o,332	o,408	o,395	o,074
540	o,360	o,348	o,422	o,418	o,065
545	o,380	o,365	o,438	o,435	o,058
550	o,406	o,385	o,465	o,465	o,052
555	o,443	o,415	o,500	o,505	o,049
560	o,482	o,454	o,540	o,550	o,046
565	o,525	o,505	o,573	o,600	o,045
570	o,570	o,557	o,595	o,640	o,045
572	o,590	o,575	o,605	o,654	o,044
574	o,605	o,590	o,615	o,660	o,044
576	o,618	o,602	o,620	o,662	o,044
578	o,628	o,604	o,610	o,660	o,044
580	o,625	o,601	o,595	o,650	o,042
582	o,620	o,593	o,580	o,634	o,040
586	o,605	o,551	o,540	o,582	o,040
590	o,552	o,505	o,491	o,510	o,038
595	o,440	o,420	o,350	o,405	o,032
600	o,337	o,309	o,160	o,300	o,025
605	o,246	o,220	o,107	o,222	o,018
610	o,170	o,144	o,068	o,138	o,012
615	o,108	o,091	o,042	o,084	o,008
620	o,068	o,055	o,026	o,048	o,005
625	o,042	o,031	o,016	o,028	o,004



Rys. 42. Zależność absorpcji światła kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z oranżem ksylenolowym oraz oranżu ksylenolowego od długości fali

- | | |
|------------------------|------------------------|
| 1 - kompleks Pr^{3+} | 4 - kompleks Ho^{3+} |
| 2 - kompleks Nd^{3+} | 5 - oranż ksylenolowy |
| 3 - kompleks Sm^{3+} | |

pH roztworów - 5,5

2.3.1.2. Zależność absorpcji światła kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z oranżem ksylenolowym od pH

Zbadano zależność absorpcji światła kompleksów jonów: Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} i Ho^{3+} z oranżem ksylenolowym od pH dla roztworów, zawierających 3 γ badanego pierwiastka i 30 γ wskaźnika w 1 ml, w zakresie pH 3,0 - 7,5. Określoną wartość pH otrzymywano przez zakwaszenie kwasem octowym lodowatym wyjściowego roztworu o pH = 7,5 (ustalonego buforem octanowym).

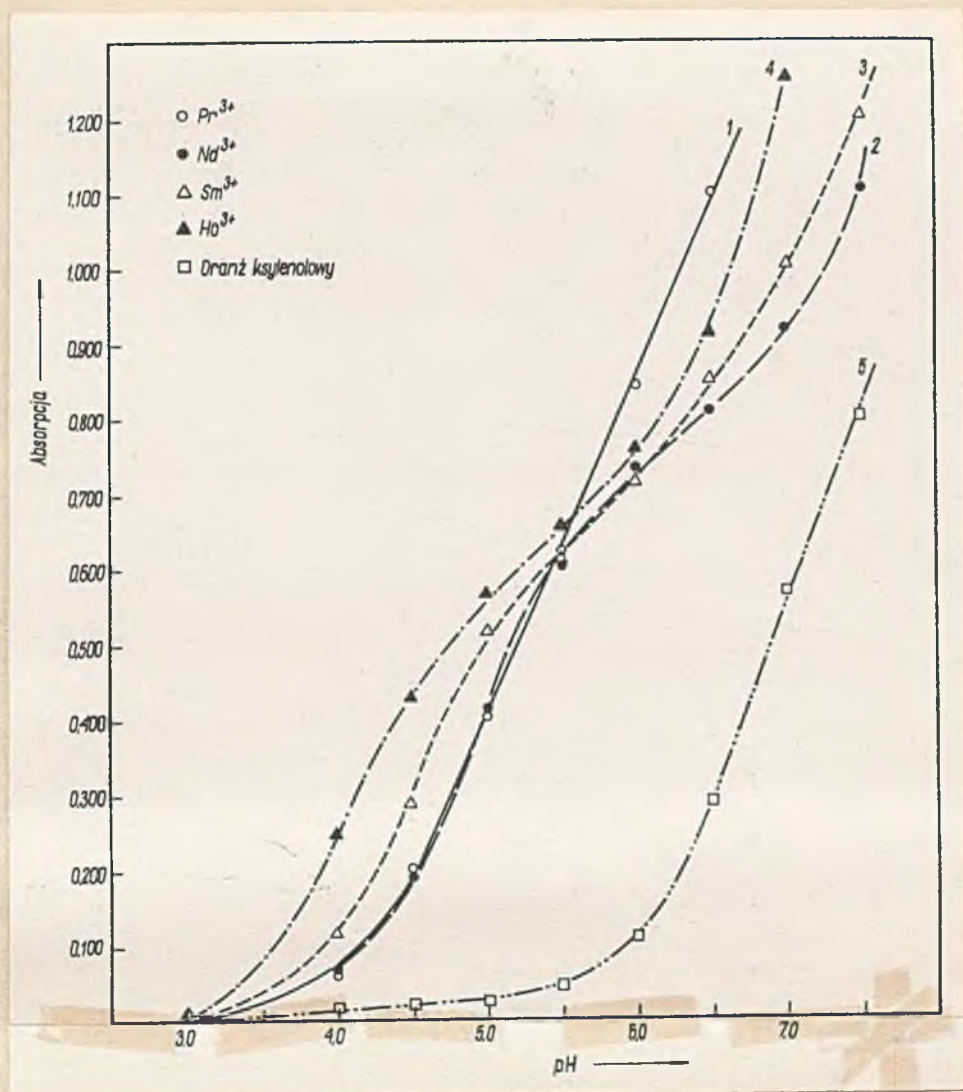
Absorpcję światła mierzono w kiuwetach szklanych 1 cm względem wody przy długości fali 576 m μ .

Wyniki pomiarów przedstawiono w tabelicy 12 oraz na rysunku 43. (str. 64, 65)

Tablica 12. Zależność absorpcji światła kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z oranżem ksylenolowym oraz oranżu ksylenolowego od pH.

Stężenie kationu w badanym roztworze wynosiło 5 γ /ml.
 Stężenie oranżu ksylenolowego 30 γ /ml.
 $\lambda = 576 \text{ m}\mu$, kiuwety szklane, 1 cm.

L.p.	pH	A b s o r p c j a				Oranż ksylenolowy
		Pr ³⁺	Nd ³⁺	Sm ³⁺	Ho ³⁺	
1.	3,0	0,012	0,003	0,016	0,007	0,000
2.	4,0	0,066	0,061	0,116	0,251	0,016
3.	4,5	0,202	0,197	0,290	0,434	0,017
4.	5,0	0,408	0,415	0,517	0,570	0,025
5.	5,5	0,618	0,602	0,622	0,662	0,044
6.	6,0	0,837	0,732	0,715	0,762	0,111
7.	6,5	1,10	0,805	0,850	0,962	0,288
8.	7,0	1,32	0,918	1,03	1,26	0,570
9.	7,5		1,10	1,20	1,45	0,800



Rys. 43. Zależność absorpcji światła kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z oranżem ksylenolowym oraz oranżu ksylenolowego od pH

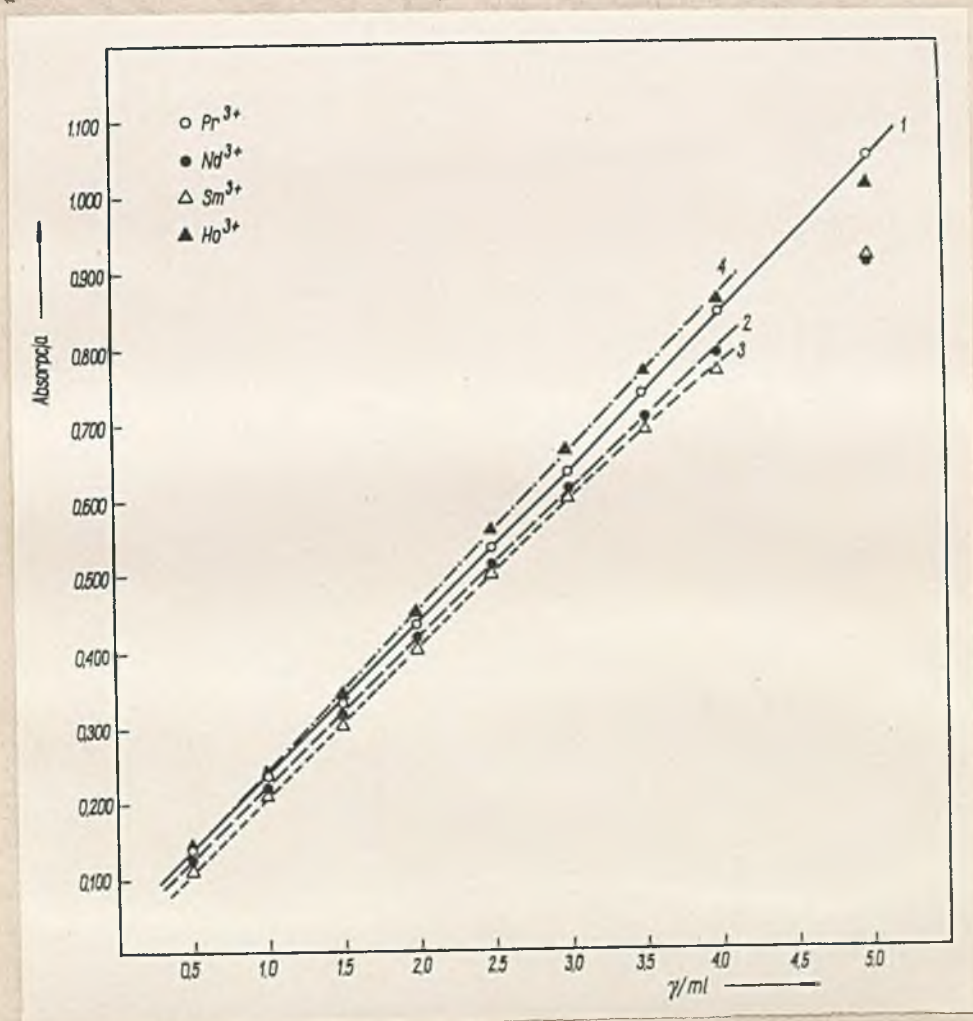
- | | |
|------------------------|------------------------|
| 1 - kompleks Pr^{3+} | 4 - kompleks Ho^{3+} |
| 2 - kompleks Nd^{3+} | 5 - oranż ksylenolowy |
| 3 - kompleks Sm^{3+} | |
- Stężenie kationu - $3\gamma/ml$, stężenie oranżu ksylenolowego - $30\gamma/ml$
 $\lambda = 576 m\mu$, klawoty 1 cm

Z rysunku 43 i z tablicy 12 wynika, że najodpowiedniejszym dla celów analitycznych jest roztwór o pH ok. 5,5. Przy tej wartości pH obserwuje się najmniejsze różnice absorpcji kompleksów poszczególnych pierwiastków ziem rzadkich, co warunkuje najmniejszy błąd przy sumarycznym ich oznaczaniu; w pobliżu tej wartości pH zmiana pH wywiera poza tym stosunkowo najmniejszy wpływ na wielkość absorpcji światła poszczególnych kompleksów. Powyżej pH 5,5 obserwuje się znaczny wzrost absorpcji światła samego wskaźnika.

2.3.1.3. Zależność absorpcji światła kompleksów oranżu ksylenolowego z pierwiastkami ziem rzadkich od ich stężenia

Sporządzono roztwory Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} i Ho^{3+} w zakresie stężeń od 0,5 - 5,0 γ/ml . Badane roztwory o $\text{pH} = 5,5$ zawierały 30 γ oranżu ksylenolowego w 1 ml. Pomiar absorpcji światła wykonano przy długości fali 576 $\text{m}\mu$ w 1 cm kiuwetach szklanych względem wody.

Wyniki przedstawiono w tabelicy 13 i na rysunku 44.



Rys. 44. Zależność absorpcji światła kompleksów oranżu ksylenolowego z pierwiastkami ziem rzadkich od ich stężenia

1 - Pr^{3+} 3 - Sm^{3+}
 2 - Nd^{3+} 4 - Ho^{3+}
 $\lambda = 576 \text{ m}\mu$, kiuwety szklane 1 cm, $\text{pH} = 5,5$

Jak z przedstawionych danych wynika, prawo Lamberta-Beer'a jest spełnione w zakresie stężeń pierwiastków ziem rzadkich od 0,5 - 4,0 γ/ml . Podwyższenie zakresu stosowalności prawa Lamberta-Beer'a uzyskać można przez zwiększenie stężenia oranżu ksylenolowego w badanych roztworach.

Tablica 13. Zależność absorpcji światła kompleksów oranżu ksylenolowego z pierwiastkami ziem rzadkich od ich stężenia.

$\lambda = 576 \text{ m}\mu$, kiuwety szklane, 1 cm, pH = 5,5

L.p.	Stężenie pierwiastków ziem rzadkich γ /ml	A b s o r p c j a			
		Pr ³⁺	Nd ³⁺	Sm ³⁺	Ho ³⁺
1.	0,0	0,039	0,040	0,036	0,036
2.	0,5	0,140	0,121	0,113	0,132
3.	1,0	0,235	0,216	0,210	0,233
4.	1,5	0,327	0,318	0,300	0,342
5.	2,0	0,430	0,415	0,402	0,449
6.	2,5	0,527	0,508	0,500	0,559
7.	3,0	0,626	0,602	0,607	0,662
8.	3,5	0,735	0,695	0,690	0,760
9.	4,0	0,840	0,782	0,763	0,854
10.	5,0	1,05	0,897	0,90	1,01

2.3.1.4. Badanie trwałości kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z oranżem ksylenolowym

Trwałość kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z oranżem ksylenolowym przebadano na przykładzie Sm^{3+} . W tym celu dokonano pomiarów absorpcji światła roztworów zawierających Sm^{3+} o stężeniu 0,0 γ /ml, 0,5 γ /ml, 1,5 γ /ml i 3,0 γ /ml oraz oranż ksylenolowy o stężeniu 30 γ /ml, w różnych odstępach czasu. pH badanych roztworów wynosiło 5,5, pomiary absorpcji światła przeprowadzono w kiuwetach szklanych 1 cm, względem wody, przy długości fali 576 m μ .

Wyniki pomiarów przedstawiono w tabelicy 14.

Tablica 14. Wpływ czasu na absorpcję światła kompleksu oranżu ksylenolowego z Sm^{3+}

$\lambda = 576 \text{ m}\mu$, kiuwety szklane 1 cm, pH = 5,5

L.p.	Czas minuty	A b s o r p c j a			
		Stężenie Sm^{3+} , γ /ml			
		0,0	0,5	1,5	3,0
1.	--	0,037	0,117	0,300	0,605
2.	10	0,037	0,116	0,298	0,601
3.	20	0,036	0,117	0,298	0,603
4.	50	0,035	0,113	0,296	0,602
5.	90	0,035	0,113	0,297	0,604
6.	300	0,039	0,118	0,302	0,605
7.	600	0,036	0,115	0,297	0,602
8.	2000	0,036	0,112	0,292	0,593

Z przedstawionych pomiarów wynika, że absorpcja światła kompleksów oranżu ksylenolowego z pierwiastkami ziem rzadkich praktycznie nie zmienia się w ciągu kilkunastu godzin.

2.3.1.5. Wpływ jonów obcych na wyniki oznaczeń pierwiastków
ziem rzadkich oranżem ksylenolowym

Wpływ anionów na wyniki oznaczeń pierwiastków ziem rzadkich oranżem ksylenolowym przebadano na przykładzie kompleksu z Sm^{3+} . Roztwory sporządzone wprowadzając do kolb miarowych stałą ilość roztworu oranżu ksylenolowego, stałą ilość wzorcowego roztworu Sm^{3+} , odpowiednie ilości roztworów jonów obcych i uzupełniano buforem octanowym. W badanych roztworach stężenie Sm^{3+} wynosiło $3\gamma/\text{ml}$, oranżu ksylenolowego $30\gamma/\text{ml}$, $\text{pH} = 5,5$. Pomiar absorpcji światła przeprowadzono w kiuwetach szklanych 1 cm względem wody, przy długości fali 576 mμ.

Z uzyskanych wartości absorpcji światła wyznaczano stężenie Sm^{3+} wyrażone w γ/ml na podstawie krzywej wzorcowej.

Otrzymane wyniki przedstawiono w tabelicy 15.

Z otrzymanych danych wynika, że w oznaczaniu pierwiastków ziem rzadkich oranżem ksylenolowym nie przeszkadzają następujące aniony: Cl^- , Br^- , J^- , SCN^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Pozostałe aniony powodują bardzo znaczne obniżenie absorpcji światła kompleksu Sm^{3+} z oranżem ksylenolowym, uniemożliwiając oznaczenie pierwiastków ziem rzadkich w ich obecności. Aniony te uszeregować można w kolejności malejącego wpływu na obniżenie absorpcji kompleksu Sm^{3+} z oranżem ksylenolowym następująco: EDTA, cytrynian, PO_4^{3-} , szczawian, iminodwuocian, F^- , winian.

Odnosnie wpływu kationów na wyniki oznaczeń pierwiastków ziem rzadkich oranżem ksylenolowym stwierdzono, że poza nielicznymi wyjątkami (np. Na^+ , K^+ , NH_4^+) bardzo znacznie zmieniają one wielkość absorpcji światła.

Tablica 15. Wpływ jonów obcych na wyniki oznaczeń samaru oranżem ksylenolowym

Stężenie Sm^{3+} w badanym roztworze wynosiło 3,00 r/ml.

L.p.	Anion	Stężenie anionu r/ml	Oznaczono Sm^{3+} r/ml	Błąd %
1.	F^-	20	2,81	-6,34
		100	1,25	-58,4
		300	0,62	-79,3
2.	Cl^-	100	2,96	-1,33
		500	3,02	+0,67
		1000	3,00	0,00
3.	Br^-	100	3,04	+1,33
		500	3,00	0,00
		1000	3,02	+0,67
4.	J^-	100	3,00	0,00
		500	2,98	-0,67
		1000	3,00	0,00
5.	SCN^-	100	3,00	0,00
		500	3,00	0,00
		1000	3,02	+0,67
6.	NO_3^-	100	3,07	+2,33
		500	3,00	0,00
		1000	3,07	+2,33
7.	SO_4^{2-}	500	2,95	-1,67
		1000	2,95	-1,67
		2000	2,88	-4,00
8.	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	20	2,98	-0,67
		50	2,95	-1,67
		100	2,91	-3,00
		1000	2,95	-1,67
9.	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	10	1,78	-40,3
		50	0,40	-86,5
		100	0,22	-92,5
10.	PO_4^{3-}	5	3,00	0,00
		20	0,65	-78,3
		50	0,21	-93,0
11.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	20	3,02	+0,67
		100	2,98	-0,67
		1000	2,95	-1,67
12.	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ (winian)	100	2,76	-8,00
		400	1,92	-36,0
		800	1,35	-55,0
13.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ (cytrynian)	5	1,53	-49,0
		10	0,81	-73,0
		20	0,49	-83,5
		100	0,14	-95,3
		1000	0,00	-100
14.	EDTA	1	2,60	-13,3
		4	1,44	-52,6
		8	0,00	-100,0
15.	$\text{NH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$	5	2,75	-9,00
		10	2,59	-13,6
		25	2,40	-20,0
		50	1,86	-38,0
		100	1,21	-59,6
		1000	0,82	-72,6
		1000	0,16	-94,6

2.3.1.6. Ocena powtarzalności i dokładności wyników oznaczania pierwiastków ziem rzadkich oranżem ksylenolowym

Ocenę powtarzalności i dokładności wyników oznaczania pierwiastków ziem rzadkich oranżem ksylenolowym przeprowadzono na przykładzie kompleksu Sm^{3+} .

Wykonano 9 serii (potrójnych) oznaczeń samaru w próbkach zawierających stałą ilość Sm^{3+} . Stężenie oranżu ksylenolowego w badanych roztworach wynosiło 30 $\mu\text{g/ml}$, $\text{pH} = 5,5$. Pomiar absorpcji światła przeprowadzono w 1 cm kiuwetach szklanych względem wody, przy długości fali 576 nm . Na podstawie wzorów statystycznych/166, 167/ wyliczono odchylenie standardowe wyniku pojedynczego (s), wyniku średniego (\bar{x}), błąd względny (v) oraz przedział ufności (μ) na poziomie 95%. Otrzymane wyniki zestawiono w tabelicy 16.

Tablica 16. Ocena powtarzalności oznaczeń Sm^{3+} oranżem ksylenolowym

L.P.	Dodano Sm^{3+} γ/ml	Oznaczono Sm^{3+} γ/ml x_1	B ł ą d	
			γ/ml	%
1.	3,00	2,95	-0,05	-1,67
2.	3,00	3,02	+0,02	+0,66
3.	3,00	2,93	-0,07	-2,33
4.	3,00	2,95	-0,05	-1,67
5.	3,00	3,00	0,00	0,00
6.	3,00	3,02	+0,02	+0,66
7.	3,00	3,05	+0,05	+1,67
8.	3,00	3,00	0,00	0,00
9.	3,00	3,00	0,00	0,00

$$\bar{x} = \frac{\sum x_1}{n} = \frac{26,92}{9} = 2,99 \quad s = \pm \sqrt{\frac{\sum (x_1 - \bar{x})^2}{n - 1}} = \pm \sqrt{\frac{0,0125}{9 - 1}} = \pm 0,0396$$

$$\bar{s} = \pm \frac{s}{\sqrt{n}} = \pm \sqrt{\frac{\sum (x_1 - \bar{x})^2}{n(n - 1)}} = \pm \sqrt{\frac{0,0125}{72}} = \pm 0,0132$$

$$v = \frac{\bar{s}}{\bar{x}} \cdot 100 = \frac{0,0132}{2,99} \cdot 100 = 0,44 \%$$

$$\mu = \bar{x} \pm t \cdot \bar{s} \quad ; \quad t - \text{wartość z tablicy "Studenta"/166/}$$

$$\mu = 2,99 \pm 2,306 \cdot 0,0132 = 2,99 \pm 0,030$$

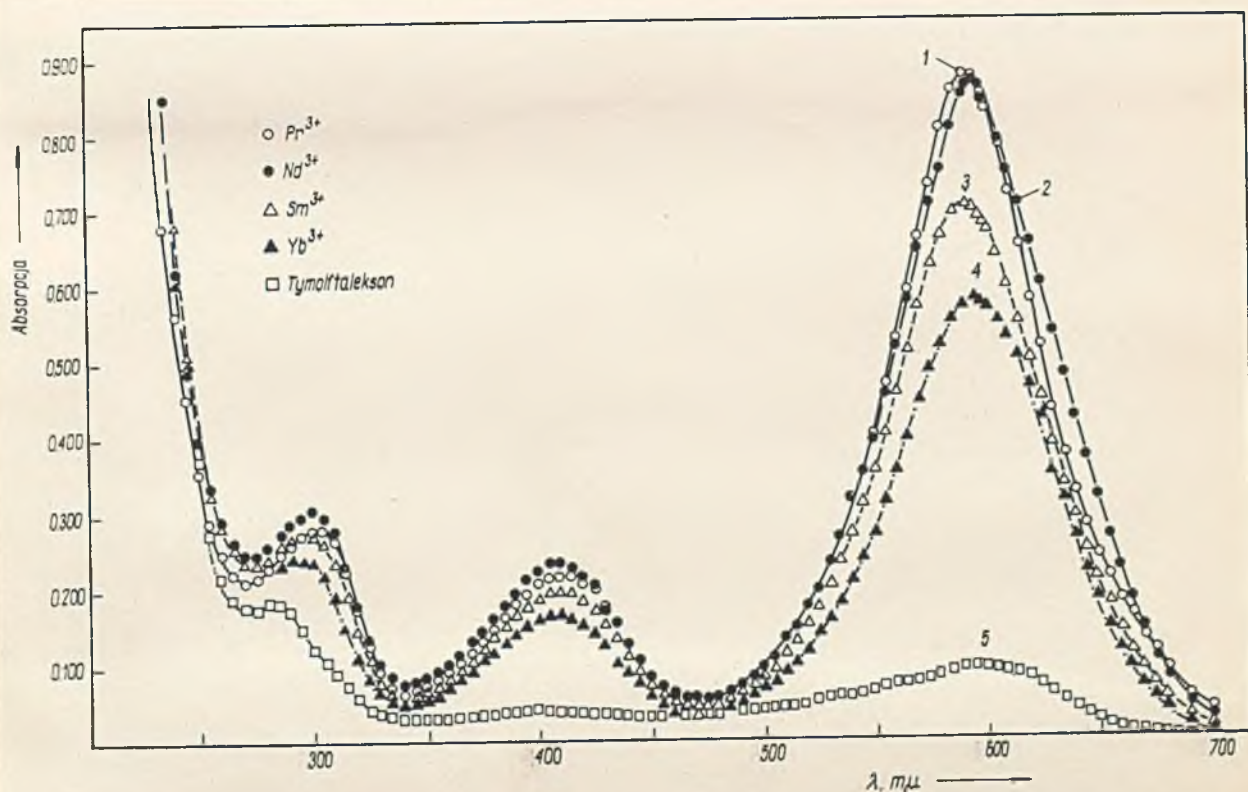
2.3.2. Spektrofotometryczna metoda oznaczania pierwiastków ziem rzadkich tymolftaleksonem

2.3.2.1. Zależność absorpcji światła kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z tymolftaleksonem od długości fali

Badanie zależności absorpcji światła od długości fali przeprowadzono dla kompleksów tymolftaleksonu z następującymi jonami: Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+} . Do badania stosowano roztwory zawierające w 1 ml 3 γ danego pierwiastka ziem rzadkich oraz 30 γ tymolftaleksonu. pH roztworów doprowadzano buforem octanowym do wartości 9,5. Absorpcję światła mierzono w 1 cm kiuwetach kwarcowych względem wody.

(str. 74)

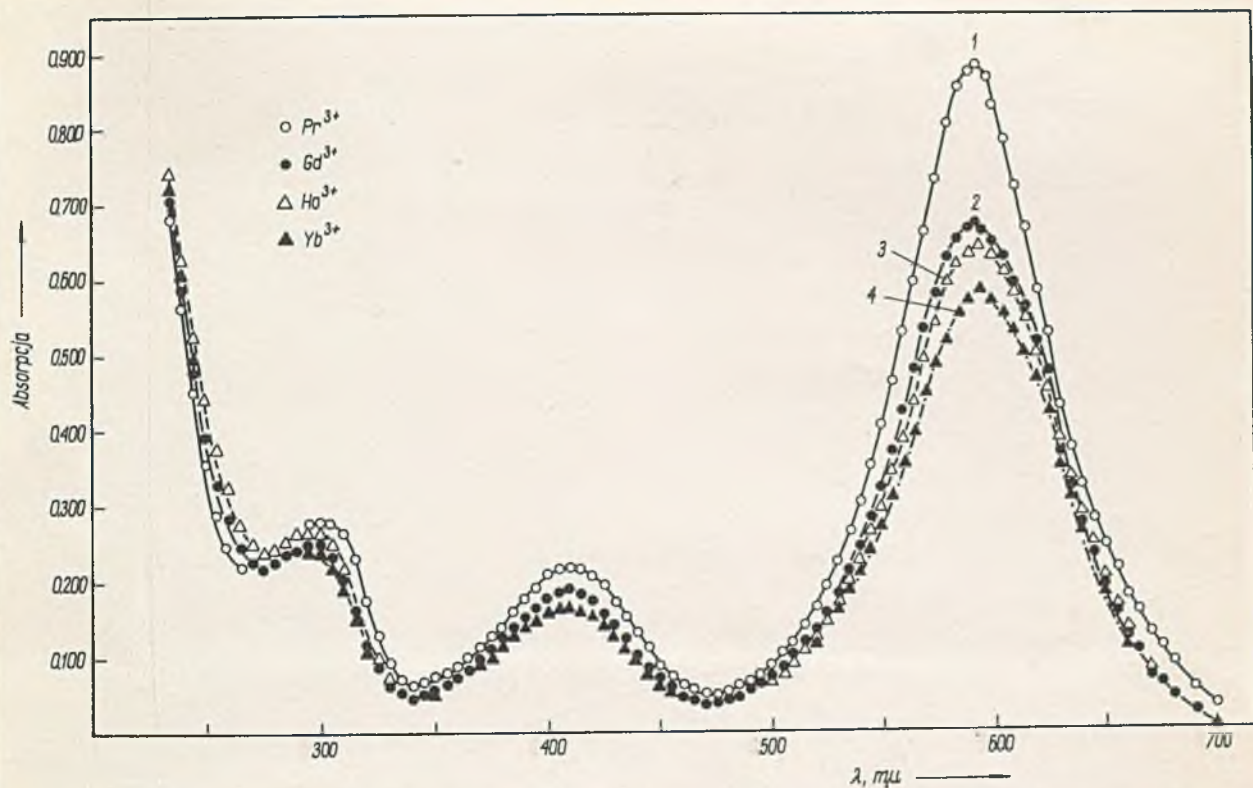
Wyniki pomiarów przedstawiono w tabelicy 17 oraz na rysunkach 45 i 46. (str. 73)



Rys. 45. Zależność absorpcji światła kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z tymolftaleksonem oraz tymolftaleksonu od długości fali

- | | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| 1 - kompleks Pr^{3+} | 4 - kompleks Yb^{3+} |
| 2 - kompleks Nd^{3+} | 5 - tymolftalekson |
| 3 - kompleks Sm^{3+} | |

Stężenie kationu 3 γ /ml, stężenie tymolftaleksonu 30 γ /ml
pH roztworów - 9,5, kiuwety kwarcowe 1 cm



Rys. 46. Zależność absorpcji światła kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z tymolftaleksenem od długości fali

- | | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| 1 - kompleks Pr^{3+} | 3 - kompleks Ho^{3+} |
| 2 - kompleks Gd^{3+} | 4 - kompleks Yb^{3+} |

Stężenie kationu $3 \gamma/\text{ml}$, stężenie tymolftaleksenu $30 \gamma/\text{ml}$
 pH roztworów = 9,5, kiuwety kwarcowe 1 cm

Z uzyskanych danych wynika, że tymolftalekson tworzy z pierwiastkami ziem rzadkich barwne związki kompleksowe, dla których dobrze wykształcone maksima absorpcji światła leżą w zakresie 592 - 594 mμ. Przy tej długości fali wartość absorpcji światła kompleksów pierwiastków ziem rzadkich jest 6 - 9-krotnie wyższa od absorpcji samego ligandu. Ze względu na dość znaczne różnice wartości absorpcji światła kompleksów poszczególnych pierwiastków ziem rzadkich, tymolftalekson nie jest odpowiednim odczynnikiem do oznaczania sumy pierwiastków.

Tablica 17. Zależność absorpcji światła kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z tymolftaleksoneu oraz tymolftaleksonu od długości fali

Stężenie kationu w badanych roztworze wynosiło 3 g/ml.
 Stężenie tymolftaleksonu 30 g/ml.
 Kiuwety kwarcowe, l = 1 cm, pH = 9,5

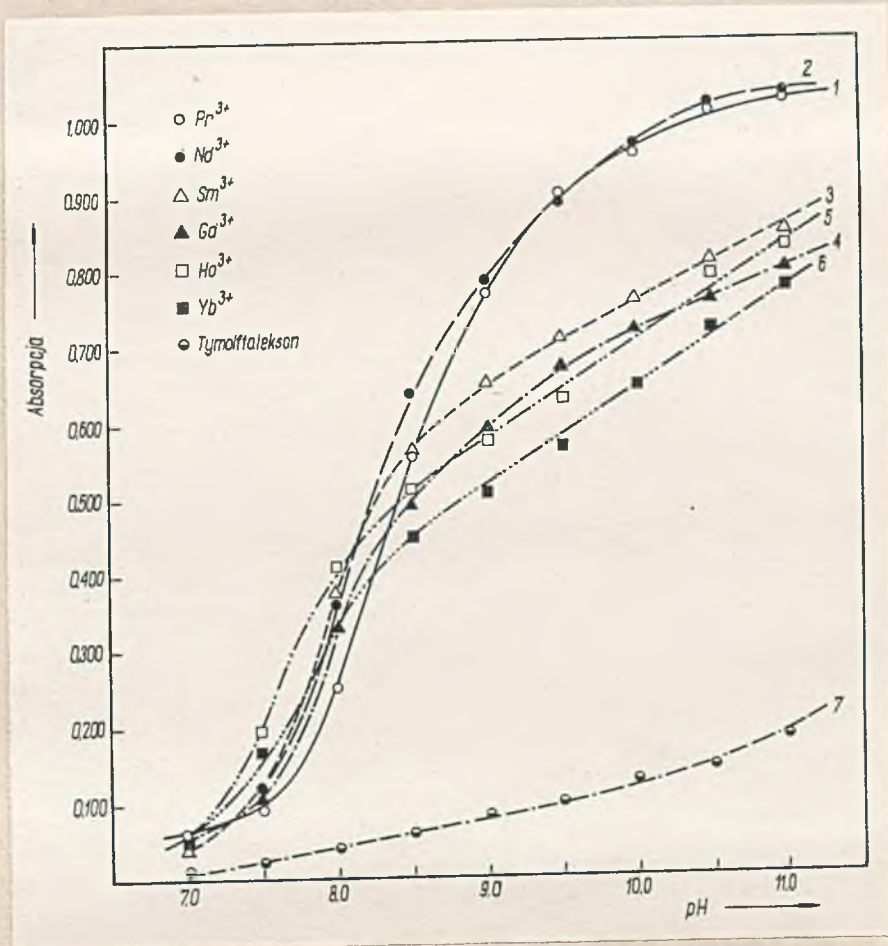
λ nm	A b s o r b c j a						
	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Sm ³⁺	Gd ³⁺	Ho ³⁺	Yb ³⁺	tymolftal
1	2	3	4	5	6	7	8
215	1,80	2	2	1,90	1,93	1,90	2
220	1,35	2	2	1,45	1,53	1,46	2
225	1,04	2	2	1,12	1,175	1,125	2
230	0,83	1,40	1,74	0,87	0,913	0,860	1,38
235	0,68	0,85	1,02	0,705	0,744	0,722	0,917
240	0,564	0,62	0,682	0,590	0,628	0,608	0,686
245	0,455	0,488	0,507	0,480	0,527	0,496	0,515
250	0,358	0,395	0,395	0,392	0,442	0,398	0,370
255	0,290	0,332	0,328	0,328	0,375	0,330	0,274
260	0,247	0,290	0,283	0,282	0,322	0,280	0,218
265	0,222	0,262	0,255	0,248	0,280	0,244	0,189
270	0,212	0,248	0,238	0,228	0,250	0,222	0,177
275	0,215	0,248	0,234	0,220	0,240	0,218	0,178
280	0,230	0,259	0,240	0,228	0,245	0,223	0,184
285	0,248	0,273	0,252	0,238	0,253	0,232	0,184
290	0,262	0,288	0,264	0,264	0,264	0,238	0,174
295	0,270	0,299	0,270	0,250	0,269	0,238	0,147
300	0,277	0,302	0,271	0,250	0,268	0,237	0,123
305	0,278	0,298	0,260	0,238	0,249	0,218	0,106
310	0,265	0,278	0,232	0,206	0,212	0,190	0,090
315	0,234	0,235	0,190	0,163	0,168	0,152	0,073
320	0,180	0,178	0,143	0,120	0,126	0,112	0,058
325	0,130	0,137	0,105	0,083	0,096	0,080	0,046
330	0,094	0,100	0,076	0,064	0,072	0,064	0,038
335	0,073	0,081	0,061	0,055	0,060	0,053	0,033
340	0,066	0,075	0,058	0,052	0,056	0,050	0,030
345	0,067	0,076	0,060	0,054	0,059	0,051	0,029
350	0,072	0,081	0,065	0,058	0,063	0,055	0,031
355	0,080	0,090	0,073	0,067	0,068	0,062	0,032
360	0,091	0,100	0,083	0,075	0,077	0,071	0,033
365	0,103	0,113	0,094	0,087	0,088	0,081	0,033
370	0,116	0,130	0,105	0,100	0,100	0,092	0,035
375	0,132	0,145	0,122	0,113	0,112	0,103	0,036
380	0,148	0,161	0,137	0,128	0,126	0,116	0,038
385	0,165	0,180	0,152	0,143	0,141	0,128	0,040
390	0,180	0,196	0,166	0,155	0,155	0,139	0,041
395	0,194	0,211	0,178	0,168	0,167	0,150	0,042
400	0,208	0,222	0,189	0,177	0,176	0,158	0,043
405	0,216	0,232	0,195	0,185	0,184	0,164	0,043
410	0,220	0,233	0,198	0,187	0,185	0,166	0,044
415	0,218	0,228	0,194	0,182	0,181	0,162	0,044
420	0,210	0,217	0,184	0,175	0,172	0,155	0,043
425	0,197	0,200	0,170	0,160	0,159	0,143	0,039
430	0,176	0,175	0,152	0,143	0,143	0,127	0,039
435	0,155	0,152	0,130	0,123	0,125	0,111	0,036
440	0,132	0,125	0,109	0,103	0,103	0,093	0,034
445	0,109	0,103	0,090	0,085	0,085	0,076	0,032

	2	3	4	5	6	7	8
50	0,090	0,082	0,072	0,068	0,070	0,062	0,052
55	0,073	0,070	0,059	0,055	0,056	0,052	0,052
60	0,062	0,057	0,050	0,046	0,047	0,044	0,038
65	0,054	0,053	0,045	0,042	0,042	0,039	0,033
70	0,050	0,053	0,042	0,032	0,038	0,037	0,034
75	0,049	0,051	0,043	0,038	0,039	0,039	0,035
80	0,052	0,055	0,047	0,042	0,041	0,042	0,035
85	0,058	0,062	0,053	0,046	0,045	0,045	0,037
90	0,064	0,070	0,060	0,054	0,051	0,052	0,039
95	0,075	0,082	0,070	0,063	0,059	0,058	0,040
00	0,088	0,095	0,081	0,072	0,067	0,067	0,041
05	0,103	0,106	0,093	0,085	0,078	0,074	0,042
10	0,120	0,132	0,110	0,098	0,092	0,088	0,045
15	0,141	0,149	0,128	0,116	0,108	0,103	0,045
20	0,166	0,175	0,150	0,136	0,126	0,116	0,048
25	0,193	0,198	0,173	0,155	0,145	0,138	0,050
30	0,225	0,232	0,201	0,182	0,166	0,157	0,052
35	0,263	0,266	0,233	0,210	0,195	0,182	0,054
40	0,306	0,313	0,270	0,245	0,226	0,208	0,056
45	0,249	0,350	0,308	0,280	0,258	0,238	0,060
50	0,400	0,400	0,352	0,322	0,292	0,270	0,064
55	0,463	0,456	0,402	0,368	0,342	0,310	0,068
60	0,527	0,519	0,458	0,420	0,385	0,351	0,072
65	0,590	0,580	0,512	0,478	0,435	0,394	0,073
70	0,660	0,648	0,569	0,530	0,490	0,444	0,077
75	0,730	0,702	0,622	0,580	0,542	0,485	0,081
80	0,804	0,750	0,666	0,623	0,595	0,515	0,087
85	0,853	0,805	0,694	0,650	0,618	0,553	0,090
90	0,875	0,850	0,699	0,665	0,630	0,568	0,094
92	0,876	0,860	0,700	0,667	0,638	0,572	0,095
94	0,870	0,870	0,698	0,662	0,640	0,574	0,095
96	0,865	0,868	0,688	0,658	0,636	0,572	0,095
98	0,850	0,860	0,680	0,652	0,630	0,570	0,095
00	0,830	0,850	0,670	0,648	0,629	0,568	0,096
05	0,785	0,790	0,638	0,628	0,610	0,553	0,094
10	0,720	0,749	0,598	0,592	0,580	0,530	0,092
15	0,650	0,706	0,550	0,560	0,547	0,502	0,085
20	0,583	0,652	0,500	0,515	0,500	0,464	0,079
25	0,520	0,600	0,450	0,475	0,450	0,422	0,070
30	0,430	0,532	0,389	0,368	0,388	0,352	0,058
35	0,375	0,480	0,335	0,322	0,335	0,312	0,050
40	0,325	0,425	0,293	0,272	0,288	0,264	0,039
45	0,280	0,370	0,248	0,232	0,250	0,220	0,031
50	0,240	0,318	0,210	0,188	0,200	0,181	0,024
55	0,213	0,268	0,175	0,154	0,165	0,146	0,018
60	0,180	0,224	0,141	0,123	0,135	0,116	0,013
65	0,160	0,184	0,113	0,105	0,102	0,093	0,010
70	0,131	0,146	0,091	0,073	0,078	0,067	0,006
75	0,110	0,108	0,070	0,060	0,056	0,051	0,006
80	0,088	0,087	0,052	0,040	0,043	0,037	0,004
90	0,054	0,046	0,025	0,020	0,023	0,017	0,003
100	0,032	0,024	0,010	0,00	0,010	0,008	0,003

2.3.2.2. Zależność absorpcji światła kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z tymolftaleksnem od pH

Zbadano zależność absorpcji światła kompleksów tymolftaleksonu z Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Ho^{3+} i Yb^{3+} od pH dla roztworów zawierających w 1 ml 3 γ badanego pierwiastka ziem rzadkich oraz 30 γ wskaźnika, w zakresie pH 7,0 - 11,0. Określoną wartość pH otrzymywano dodając kwas octowy lodowaty do wyjściowego roztworu o pH 11,0 (ustalonego buforem octanowym). Absorpcję światła mierzono w kiuwetach szklanych 1 cm względem wody, przy długości fali 594 m μ .

Otrzymane wyniki przedstawiono w tablicy 18 ^{str. 77} i na rysunku 47.



Rys. 47. Zależność absorpcji światła kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z tymolftaleksnem oraz tymolftaleksnu od pH

- | | |
|------------------------|------------------------|
| 1 - kompleks Pr^{3+} | 5 - kompleks Ho^{3+} |
| 2 - kompleks Nd^{3+} | 6 - kompleks Yb^{3+} |
| 3 - kompleks Sm^{3+} | 7 - tymolftaleksn |
| 4 - kompleks Gd^{3+} | |

Stężenia kationu 3 γ /ml, stężenie tymolftaleksnu 30 γ /ml
 $\lambda = 594 \text{ m}\mu$, kiuwety szklane 1 cm

Tablica 18. Zależność absorpcji światła kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z tymolftaleksonem oraz tymolftaleksanu od pH

Stężenie kationu w badanym roztworze wynosiło 3 μ /ml.
 Stężenie tymolftaleksanu 30 μ /ml., pH = 9,5
 $\lambda = 594 \text{ m}\mu$, kiuwety szklane 1 cm.

p.p.	pH	A b s o r p c j a						tymolftalekson
		Pr ³⁺	Nd ³⁺	Sm ³⁺	Gd ³⁺	Ho ³⁺	Yb ³⁺	
1.	7,0	0,057	0,055	0,047	0,036	0,049	0,048	0,01
2.	7,5	0,094	0,120	0,112	0,102	0,194	0,171	0,021
3.	8,0	0,253	0,360	0,379	0,327	0,408	0,328	0,041
4.	8,5	0,555	0,638	0,559	0,490	0,509	0,449	0,057
5.	9,0	0,770	0,784	0,650	0,590	0,575	0,504	0,081
6.	9,5	0,900	0,884	0,709	0,671	0,625	0,565	0,096
7.	10,0	0,950	0,960	0,760	0,718	0,715	0,650	0,120
8.	10,5	1,005	1,015	0,810	0,755	0,790	0,720	0,137
9.	11,0	1,02	1,026	0,847	0,794	0,824	0,770	0,176

Z rysunku 47 i z tablicy 18 wynika, że najmniejsze zróżnicowanie pomiędzy wartościami absorpcji światła kompleksów tymolftaleksonu z poszczególnymi pierwiastkami ziem rzadkich występuje w zakresie pH ok. 8,1 - 8,2, w tym zakresie pH wartości absorpcji światła kompleksów są jednak jeszcze stosunkowo niskie. Wartości absorpcji światła kompleksów znacznie narastają przy wyższym zakresie pH, wtedy jednak obserwuje się dość znaczne różnice pomiędzy poszczególnymi pierwiastkami. Optymalny zakres wartości pH dla oznaczania poszczególnych pierwiastków ziem rzadkich tymolftaleksone, w którym różnica pomiędzy wartościami absorpcji światła kompleksu i ligandu jest największa i niewiele zmienia się wraz z zmianą pH, to zakres od 9,5 - 11,0. Ze względu na stosowanie buforu amoniakalno-octanowego, wybrano do oznaczeń pH 9,5.

2.3.2.3. Zależność absorpcji światła kompleksów tymolftaleksonu z pierwiastkami ziem rzadkich od ich stężenia

Sporządzone 2 serie roztworów dla każdego z następujących pierwiastków ziem rzadkich: Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Ho^{3+} i Yb^{3+} w zakresie stężeń od 0,25 - 5,0 γ /ml. Jedna seria roztworów zawierała 30 γ tymolftaleksonu w 1 ml, druga - 40 γ /ml. pH badanych roztworów wynosiło 9,5. Pomiar absorpcji światła wykonano przy długości fali 594 m μ , w 1 cm kiuwetach szklanych względem wody.

Wyniki przedstawiono w tablicy 19 i na rysunkach 48, 49.

Jak wynika z przedstawionych danych, prawo Lamberta-Beer'a jest spełnione przy stężeniu tymolftaleksonu 30 γ /ml w zakresie stężeń pierwiastków ziem rzadkich od 0,5 - 3,5 γ /ml. Podwyższenie stężenia tymolftaleksonu do 40 γ /ml zwiększa zakres stosowalności prawa Lamberta-Beer'a do 4,5 γ pierwiastków ziem rzadkich w 1 ml.

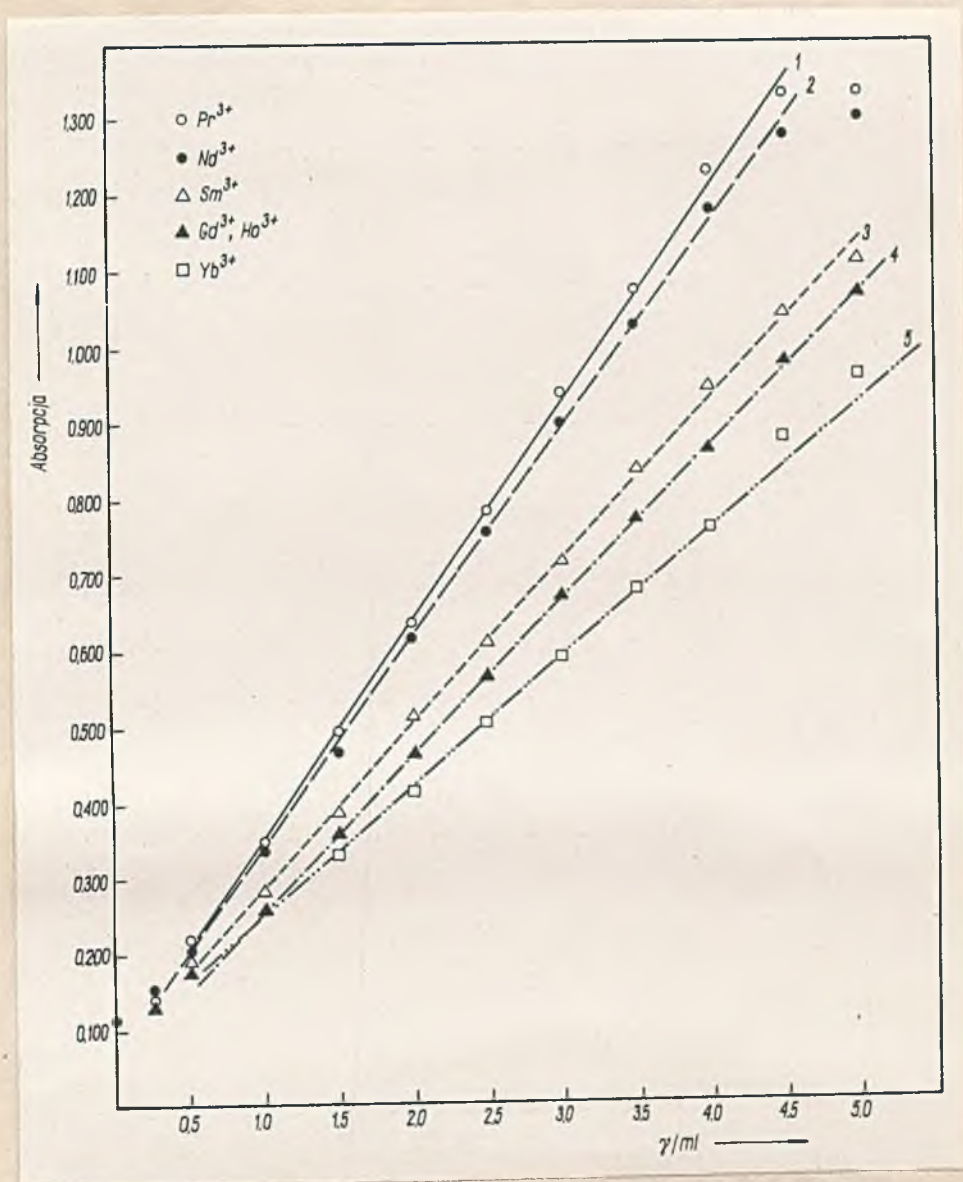
Tablica 19. Zależność absorpcji światła kompleksów tymolftaleksonu z pierwiastkami ziem rzadkich od ich stężenia.

$\lambda = 594 \text{ m}\mu$, kiuwety szklane 1 cm, pH = 9,5

Lp.	Stężenie pierwiastków ziem rzadkich r/ml	A b s o r p c j a											
		Pr ³⁺		Nd ³⁺		Sm ³⁺		Gd ³⁺		Ho ³⁺		Yb ³⁺	
		+	++	+	++	+	++	+	++	+	++	+	++
1.	0,00	0,085	0,111	0,084	0,112	0,088	0,118	0,090	0,125	0,088	0,114	0,090	0,120
2.	0,25	0,130	0,155	0,140	0,140	0,120	0,150	0,132	0,136	0,125	0,130	0,132	0,134
3.	0,50	0,180	0,203	0,184	0,220	0,167	0,184	0,175	0,178	0,165	0,185	0,150	0,180
4.	1,00	0,327	0,334	0,340	0,350	0,262	0,280	0,259	0,257	0,247	0,270	0,226	0,256
5.	1,50	0,459	0,464	0,458	0,492	0,360	0,387	0,359	0,350	0,348	0,360	0,307	0,350
6.	2,00	0,606	0,616	0,600	0,636	0,475	0,517	0,450	0,465	0,441	0,450	0,401	0,415
7.	2,50	0,750	0,754	0,755	0,785	0,577	0,610	0,560	0,567	0,542	0,558	0,587	0,505
8.	3,00	0,890	0,900	0,880	0,940	0,690	0,715	0,650	0,675	0,638	0,655	0,575	0,590
9.	3,50	1,000	1,025	0,990	1,076	0,803	0,840	0,746	0,774	0,728	0,762	0,668	0,680
10.	4,00	1,01	1,18	0,93	1,230	0,810	0,947	0,830	0,865	0,798	0,857	0,745	0,760
11.	4,50	0,91	1,28	0,87	1,33	0,686	1,04	0,790	0,980	0,740	0,969	0,748	0,878
12.	5,00		1,30	0,785	1,33	0,618	1,11	0,720	1,07	0,650	1,05	0,725	0,960

+ Stężenie tymolftaleksonu 30 r/ml

++ Stężenie tymolftaleksonu 40 r/ml

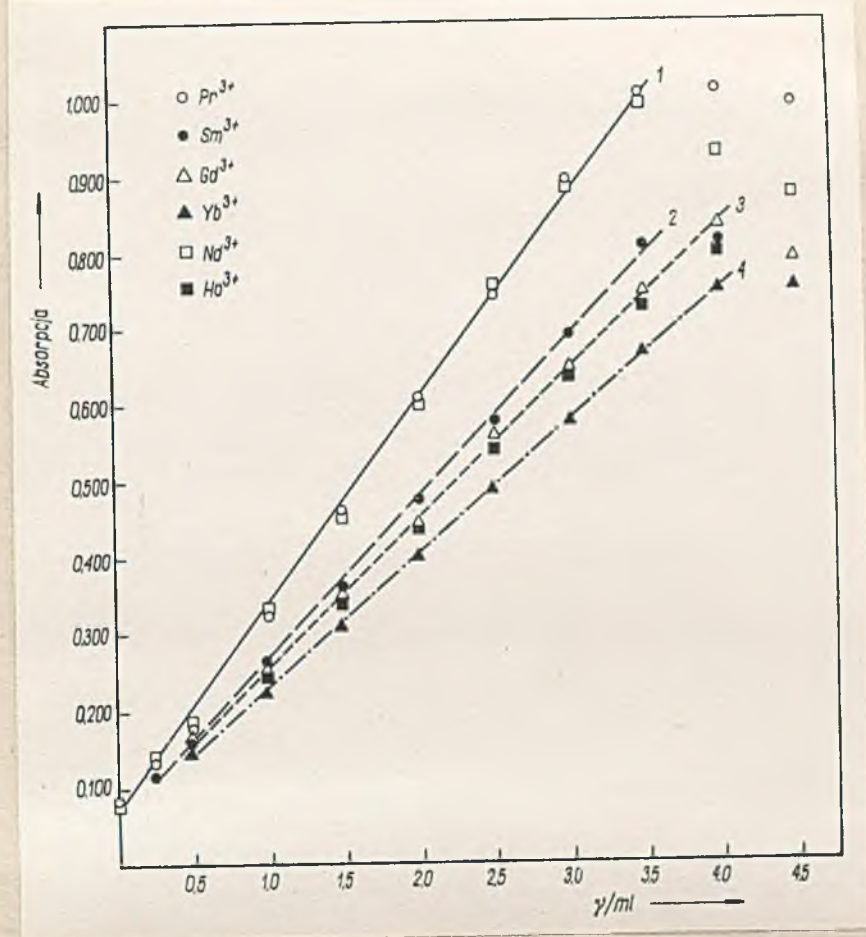


Rys. 48. Zależność absorpcji światła kompleksów tymolftaleksenu z pierwiastkami ziem rzadkich od ich stężenia

- 1 - Pr³⁺
- 2 - Nd³⁺
- 3 - Sm³⁺
- 4 - Gd³⁺ i Ho³⁺
- 5 - Yb³⁺

Stężenie tymolftaleksenu 40 γ/ml

λ = 594 mμ, kieszety szklane 1 cm, pH = 9,5



Rys. 49. Zależność absorpcji światła kompleksów tymolftaleksenu z pierwiastkami ziem rzadkich od ich stężenia

1 - Pr³⁺, Nd³⁺ 3 - Gd³⁺, Ho³⁺
 2 - Sm³⁺ 4 - Yb³⁺

Stężenie tymolftaleksenu 30 γ/ml,
 λ = 594 mμ, klawety szklane 1 cm, p_H = 9,5

2.3.2.4. Badanie trwałości kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z tymolftaleksenem

Trwałość kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z tymolftaleksenem przebadano na przykładzie Sm³⁺. W tym celu dokonano pomiarów absorpcji światła roztworów zawierających Sm³⁺ o stężeniu 0,0 γ/ml, 0,5 γ/ml, 1,5 γ/ml i 3,0 γ/ml oraz tymolftaleksen o stężeniu 30 γ/ml w różnych odstępach czasu. p_H badanych roztworów - 9,5, pomiary absorpcji światła przeprowadzono w 1 cm klawetach szklanych względem wody, przy długości fali 594 mμ.

Otrzymane wyniki przedstawiono w tabelicy 20.

Tablica 20. Wpływ czasu na absorpcję światła kompleksu tymolftaleksonu z Sm^{3+}

$\lambda = 594 \text{ m}\mu$, kiuwety szklane 1 cm, pH 9,5

L.p.	Czas (min.)	A b s o r p c j a			
		Stężenie Sm^{3+} γ / ml			
		0,0	0,5	1,5	3,0
1.	-	0,088	0,167	0,360	0,690
2.	10	0,089	0,166	0,358	0,686
3.	20	0,089	0,165	0,355	0,687
4.	60	0,090	0,169	0,359	0,689
5.	120	0,091	0,169	0,361	0,689
6.	270	0,095	0,167	0,361	0,690
7.	480	0,097	0,168		0,691
8.	1200	0,101	0,170		0,693
9.	2000	0,116	0,173		0,695

Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że absorpcja światła kompleksów tymolftaleksonu z pierwiastkami ziem rzadkich praktycznie nie zmienia się w ciągu kilku godzin. Absorpcja światła samego wskaźnika wzrasta już po 2 godzinach.

2.3.2.5. Wpływ jonów obcych na wyniki oznaczeń pierwiastków ziem rzadkich tymolftaleksone

Wpływ anionów na wyniki oznaczeń pierwiastków ziem rzadkich tymolftaleksone przebadano na przykładzie kompleksu z Sm^{3+} . Roztwory sporządzano wprowadzając do kolb miarowych stałą ilość roztworu tymolftaleksonu, stałą ilość wzorcowego roztworu Sm^{3+} , odpowiednie ilości roztworów jonów obcych i uzupełniano buforem octanowym do kreski. Stężenie Sm^{3+} wynosiło w badanych roztworach 3 γ /ml, tymolftaleksonu 30 γ /ml, pH 9,5.

lca 21. Wpływ jonów obcych na wyniki oznaczeń samaru tymoliftaleksenem
Stężenie Sm^{3+} w badanym roztworze wynosiło $3,00 \text{ } \gamma/\text{ml}$.

l.p.	Anion	Stężenie anionu γ/ml	Oznaczono Sm^{3+} γ/ml	Błąd %
1.	F^-	20	2,97	-1,00
		100	3,07	+2,33
		300	3,00	0,00
		500	2,79	-7,00
2.	Cl^-	100.	3,02	+0,65
		500	3,00	0,00
		1000	2,93	-2,33
3.	Br^-	100	3,00	0,00
		500	2,98	-0,65
		1000	2,98	-0,65
4.	I^-	100	2,98	-0,65
		500	3,00	0,00
		1000	3,00	0,00
5.	SCN^-	100	2,94	-2,00
		500	3,00	0,00
		1000	3,03	+1,00
6.	NO_3^-	100	3,00	0,00
		500	3,00	0,00
		1000	2,93	-2,33
7.	SO_4^{2-}	500	2,91	-3,00
		1000	3,00	0,00
		2000	2,88	-4,00
8.	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	20	3,05	+1,67
		50	3,01	+0,33
		100	3,01	+0,33
		1000	3,01	+0,33
9.	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	10	3,05	+1,67
		50	3,00	0,00
		100	2,96	-1,33
		1000	2,68	-10,60
10.	PO_4^{3-}	5	3,06	+2,00
		20	3,06	+2,00
		50	3,06	+2,00
		500	2,30	-2,33
		1000	1,68	-44,0
11.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	20	3,06	+2,00
		100	3,00	0,00
		1000	3,04	+1,33
12.	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ (winian)	100	3,06	+2,00
		400	3,06	+2,00
		800	3,14	+4,66
13.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ (cytrynian)	5	2,97	-1,00
		10	3,00	0,00
		100	2,97	-1,00
		1000	2,07	-31,0
14.	EDTA	1	2,84	-5,33
		4	1,90	-36,6
		8	0,75	-75,0
		5	2,90	-4,33
15.	$\text{NH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$	10	2,93	-2,34
		25	2,80	-6,66
		50	2,70	-10,0
		100	1,72	-42,6
		1000	0,31	-89,5

Pomiary absorpcji światła przeprowadzano w kiuwetach szklanych 1 cm względem wody, przy długości fali 594 nm.

Z uzyskanych wartości absorpcji światła wyznaczano stężenie Sm^{3+} wyrażone w γ /ml na podstawie krzywej wzorcowej.

Otrzymane wyniki przedstawiono w tabelicy 21.

Z otrzymanych danych wynika, że w oznaczaniu pierwiastków ziem rzadkich tymolftaleksonem nie przeszkadzają następujące aniony: F^- (do 300 γ /ml), Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, winian (do 400 γ /ml). Pozostałe aniony w niższych stężeniach również nie przeszkadzają w oznaczaniu pierwiastków ziem rzadkich, przy większych stężeniach obniżają jednak wartość absorpcji światła kompleksów tymolftaleksonem. I tak szczawian nie przeszkadza w oznaczaniu przy zawartości do 100 γ /ml, jon PO_4^{3-} do 50 γ /ml, cytrynian do 100 γ /ml, iminodwuocian do 10 γ /ml. EDTA już przy stężeniu 1 γ /ml powoduje widoczny błąd w oznaczeniu.

2.3.2.5. Ocena powtarzalności i dokładności wyników oznaczania

pierwiastków ziem rzadkich tymolftaleksonem

Ocenę powtarzalności i dokładności wyników oznaczania pierwiastków ziem rzadkich tymolftaleksonem przeprowadzono na przykładzie kompleksu Sm^{3+} w analogiczny sposób, jak w przypadku oranżu ksylenolowego (str. 71).

Stężenie tymolftaleksomu w badanych roztworach wynosiło 30 γ /ml, pH 9,5, pomiary absorpcji światła przeprowadzono w 1 cm kiuwetach szklanych względem wody, przy długości fali 594 nm.

Otrzymane wyniki zestawiono w tabelicy 22.

Tablica 22. Ocena powtarzalności oznaczeń Sm^{3+} tymolftaleksenem

L.p.	Dodano Sm^{3+} γ/ml	Oznaczono Sm^{3+} γ/ml x_1	B ł a ś	
			γ/ml	%
1.	3,00	2,97	-0,03	-1,00
2.	3,00	2,96	-0,04	-1,33
3.	3,00	3,00	0,00	0,00
4.	3,00	3,03	+0,03	+1,00
5.	3,00	2,94	-0,06	-2,00
6.	3,00	3,05	+0,05	+1,67
7.	3,00	3,03	+0,03	+1,00
8.	3,00	3,02	+0,02	+0,67
9.	3,00	3,00	0,00	0,00

$$\bar{x} = \frac{\sum x_1}{n} = \frac{27,00}{9} = 3,00$$

$$s = \pm \sqrt{\frac{\sum (x_1 - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0,0108}{9-1}} = \pm 0,0368$$

$$\bar{s} = \pm \frac{s}{\sqrt{n}} = \pm \sqrt{\frac{\sum (x_1 - \bar{x})^2}{n(n-1)}} = \pm \sqrt{\frac{0,0108}{72}} = \pm 0,0123$$

$$v = \frac{\bar{s}}{\bar{x}} \cdot 100 = \frac{0,0123}{3,00} \cdot 100 = 0,41 \%$$

$$\mu = \bar{x} \pm t \cdot \bar{s}, \quad t - \text{wartość } t \text{ tablic "Studenta"/166/}$$

$$\mu = 3,00 \pm 2,306 \cdot 0,0123 = 3,00 \pm 0,028$$

3. Dyskusja wyników i wnioski

3.1. Widma absorpcyjne kompleksonów sulfoftalein oraz ich kompleksów z pierwiastkami ziem rzadkich w zakresie 200-700 mμ

Z badań przedstawionych w rozdziałach 2.2.1. i 2.2.2. wynika, że widma absorpcyjne metylenoiminodwuoctowych pochodnych sulfoftalein (kompleksonów) oraz ich kompleksów z pierwiastkami ziem rzadkich wykazują duże podobieństwo do widm absorpcyjnych wyjściowych sulfoftalein. Widma te zmieniają się w podobny sposób w zależności od pH, posiadają maksima absorpcji przy zbliżonych długościach fali, stwierdza się jednak występowanie przesunięć charakterystycznych pasm absorpcji. Przesunięcia te, jak również ich interpretacja omówione zostaną na przykładzie oranżu ksylenolowego (OX), kompleksu oranżu ksylenolowego z Sm^{3+} (Sm-OX) oraz wyjściowej sulfoftaleiny dla oranżu ksylenolowego, czerwieńi kresolowej (CKr).

W tabelicy 23 zestawiono odpowiednie dane dotyczące położenia poszczególnych maksimów absorpcji światła badanych kompleksonów, kompleksów i wyjściowych sulfoftalein. Z zestawienia tego wynika, że zmiany widm absorpcyjnych kompleksonów mają podobny charakter, jak w przypadku oranżu ksylenolowego.

W zakresie 200 - 700 mμ wyróżnić można dla badanych kompleksonów, ich kompleksów z pierwiastkami ziem rzadkich oraz sulfoftalein następujące 4 najważniejsze pasma absorpcji światła

a) pasmo B z maksimum absorpcji światła przy ok. 440 mμ /w przypadku (OX) 440 mμ /. Pasma to odpowiadające różno barwionym roztworem kompleksonów, ich kompleksów oraz odpowiednich sulfoftalein związane jest z dominującymi udziałem w roztworach słabo kwaśnych asymetrycznych struktur mezoerycznych układów sulfoftaleinowych typu (III - VII) (str. 19, 20).

Tablica 23. Zestawienie długości fal maksimów absorpcji światła kompleksonów, ich kompleksów z Sn^{3+} oraz odpowiednich sulfoftalein.

Lp.	Nazwa kompleksonu	Długości fal maksimów absorpcji światła									pH
		Maksimum A			Maksimum B			Maksimum C			
		Sulfo-ftaleina	Komplek-son	Kom-pleks z Sn^{3+}	Sulfo-ftaleina	Komplek-son	Kom-pleks z Sn^{3+}	Sulfo-ftaleina x/	Komplek-son	Kom-pleks z Sn^{3+}	
1.	Oranż krezolowy	265	270	275	432	440	445	560	565 ^{x/}	555	5,5
2.	Oranż ksylenolowy	270	275	275	435	440	450 ^{xxx}	575	578 ^{x/}	576	5,5
3.	Oranż chloro-krezolowy	265	270	270	435	440	454	560	565 ^{x/}	560	5,0
4.	Oranż bromo-krezolowy	270	275	275	440	444	452	565	570 ^{x/}	565	4,0
5.	Purpura ksylenolowa	270	270	275	435	455	465	575	585 ^{x/}	585 ^{x/}	5,5
6.	Błękit metalo-tymolowy	275	280	290	440	445	-	555	605 ^{x/}	605	6,7
7.	Oranż etylo-krezolowy	270	275	275	435	434	444	575	580	575	5,9
8.	Komplekson fioleto-pirokatechinowego	280	290	300	445	460	-	595	610	500-560	5,5
9.	Komplekson osierwiani-pirogallolowej	280	280	282	470	490 ^{xxx}	494 ^{xxx}	540	545	540	6,5

x/ pH = 7,5

xxx/ pH = 3,5

Pasmo B przesunięte jest w widmie (OX) nieznacznie batochromowo i silnie hypochromowo w stosunku do maksimum (OKr). Przesunięcie to może być wywołane tworzeniem się wiązania chelatowego pomiędzy chinoidowym atomem tlenu grupy fenolowej a wodorem grupy amoniowej.

W widmie kompleksów obserwuje się dalsze nieznaczne batochromowe i hypochromowe przesunięcie pasma B, jednak dopiero przy tych wartościach pH, dla których zaczyna się pojawiać hyperchromowe przesunięcie pasma C / w przypadku (OX) powyżej pH 3,5 / (rysunek 18, str. 39 oraz rysunki 50 - 52, str. 90, 91).

b) Pasma C z maksimum absorpcji światła przy ok. 580 m μ /dla (OX) 578 m μ / odpowiadające intensywnie barwna formom sulfoftalein, tworzącym się przy podwyższeniu pH roztworów, w związku z możliwością udziału w absorpcji światła symetrycznych struktur rezonansowych wskaźnika /dla (OX) struktury (VIII - I), str. 20 /. Pasma te w przypadku kompleksonów przesunięte jest nieznacznie batochromowo w porównaniu z odpowiednimi sulfoftaleinami, natomiast w widmie kompleksów obserwuje się nieznaczne przesunięcie hypochromowe pasma C w porównaniu z kompleksonami. Znacznie wyraźniejsze jest natomiast hyperchromowe przesunięcie tego pasma w widmie kompleksów z pierwiastkami ziem rzadkich, w porównaniu z samymi kompleksonami. W przypadku kompleksu (Sn-OX) pasmo to pojawia się już przy pH ok. 3,5, podczas gdy dla samego (OX) dopiero przy pH ok. 6 (rysunek 18, str. 39). Taki charakter zmian pasma C w widmie kompleksów, związany z występowaniem symetrycznych struktur rezonansowych przy niższych wartościach pH dla kompleksu, niż dla samego ligandu dowodzi, że w chelatowaniu jonu metalu powyżej pH 3,5 biorą udział grupy fenolowe kompleksonów (por. /168/). Wyjaśnia to również hypochromowe przesunięcie pasma B, udział bowiem hydroksylowych grup w chelatowaniu

jonu Mn^{3+} powoduje zmniejszenie się ilości cząsteczek asymetrycznych, kosztem wzrostu ilości cząsteczek umożliwiających występowanie symetrycznych struktur rezonansowych. Nieznaczne hypsochromowe przesunięcie pasma C w kompleksach może wskazywać na udział obydwu fenolowych atomów tlenu kompleksonu w chelatowaniu jonu Mn^{3+} .

c) Pasma A z maksimum absorpcji światła przy ok. 270 nm. Obserwuje się nieznaczne bathochromowe przesunięcie tego pasma przy przejściu kolejno od sulfoftalein do kompleksonów i do kompleksów oraz dość znaczne hypochromowe przesunięcie pasma A w widmie kompleksonów i ich kompleksów w porównaniu z wyjściowymi sulfoftaleinami. W środowisku silnie alkalicznym pasmo to przesunęło się dla kompleksonów oraz kompleksów osiągając maksimum przy ok. 300 nm. W zakresie 200 - 350 nm widma absorpcyjne kompleksów są prawie identyczne z widmami odpowiednich kompleksonów.

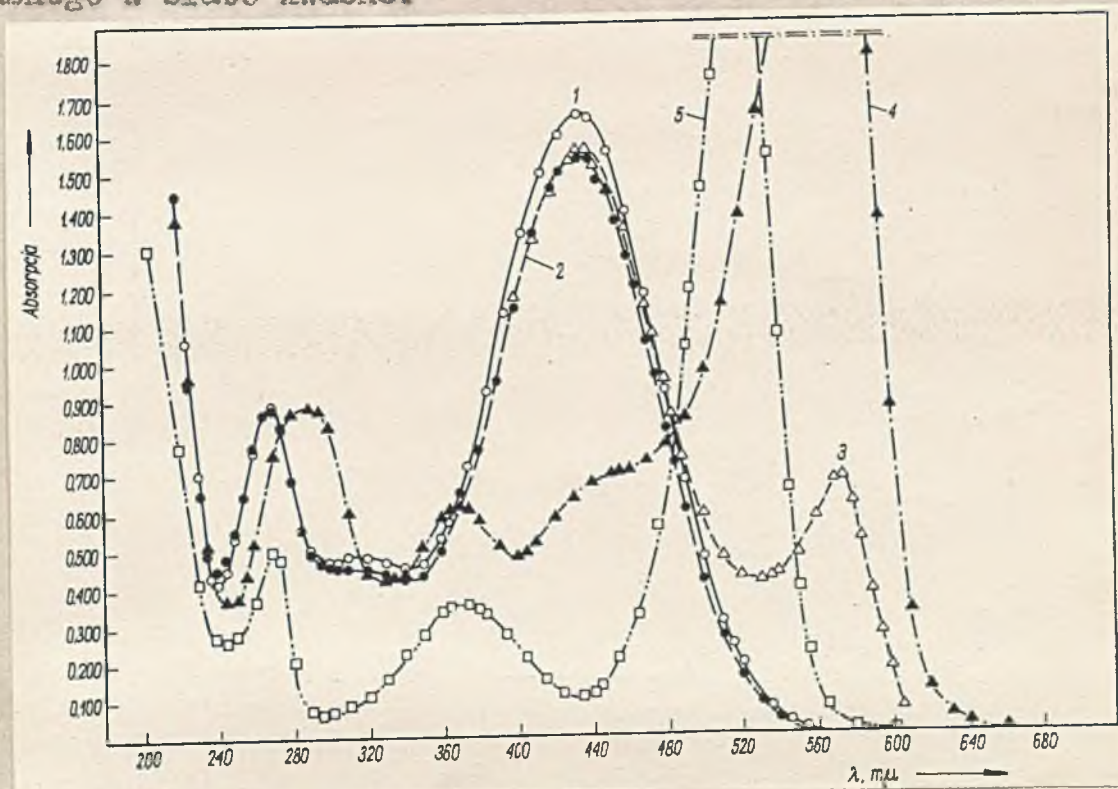
d) W silnie kwaśnym środowisku zarówno w widmie sulfoftalein, jak też kompleksów i kompleksonów pojawia się intensywne pasmo absorpcji światła z maksimum przy ok. 520 nm, odpowiadające symetrycznej strukturze rezonansowej protonowanej formy barwnej wskaźnika / struktury (I, II) (OX), str. 19 /. Widmo kompleksu (5a-OX) nie różni się przy tym pH od widma samego (OX) (rysunki 51, 52, str. 91), ponieważ przy tak dużym stężeniu jonów wodorowych kompleks jest nietrwały.

W widmie sulfoftalein, kompleksonów i ich kompleksów stwierdzić można poza tym słabe maksimum absorpcji światła przy długości fali ok. 360 nm, zwłaszcza przy niskich oraz wysokich wartościach pH (rysunki 50 - 52, str. 90, 91). W widmie kompleksonów i kompleksów w zakresie pH 2 - 6 maksimum to zwykle zanika.

Nieco odświeżone widmo obserwuje się jedynie dla kompleksów lantanowców z kompleksonami fioletu pirokatechimowego i czerwieni pirogallelowej. W zakresie 400 - 640 nm pojawia się w widmie kom-

pleksu szerokie, "rozmyte" pasmo absorpcji światła, co może być spowodowane udziałem w chelatowaniu jonu metalu więcej niż 2 grup fenolowych.

Badanie zależności widma absorpcyjnego kompleksonów i ich kompleksów od pH dowodzi występowania prostych równowag kwasowo-zasadowych pomiędzy poszczególnymi formami barwnymi. Przy przejściu od pH ok. 3 do pH 9 zarówno krzywe absorpcji światła (CKr), (OK), jak i (Sm-OK) przecinają się w punktach izobestycznych, charakterystycznych dla przejścia żółtej formy barwnej w czerwoną (rysunki 50 - 52, str. 90, 91); punkty izobestyczne występują odpowiednio przy ok. 485 m μ , 487 m μ i 500 m μ . W widmach (OK) i (Sm-OK), podobnie jak i dla (CKr) pojawia się również punkt izobestyczny charakterystyczny dla przejścia czerwonej formy barwnej w żółtą przy zmianie środowiska z silnie kwaśnego w słabo kwaśne.

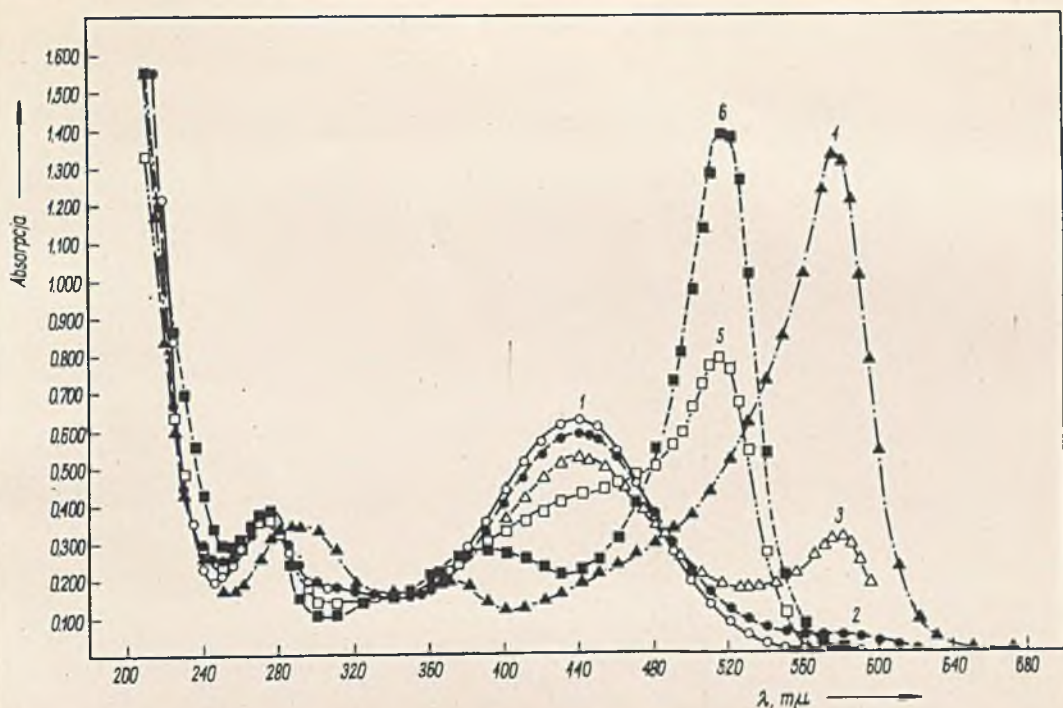


Rys. 50. Zależność absorpcji światła od długości fali czworoni c - k r e s o l o w a j przy różnych wartościach pH

- 1 - pH = 3,5 3 - pH = 7,5 5 - 3,8 n HCl
 2 - pH = 5,5 4 - pH = 9,0

Stężenie sulfoftaleiny 30% / ml

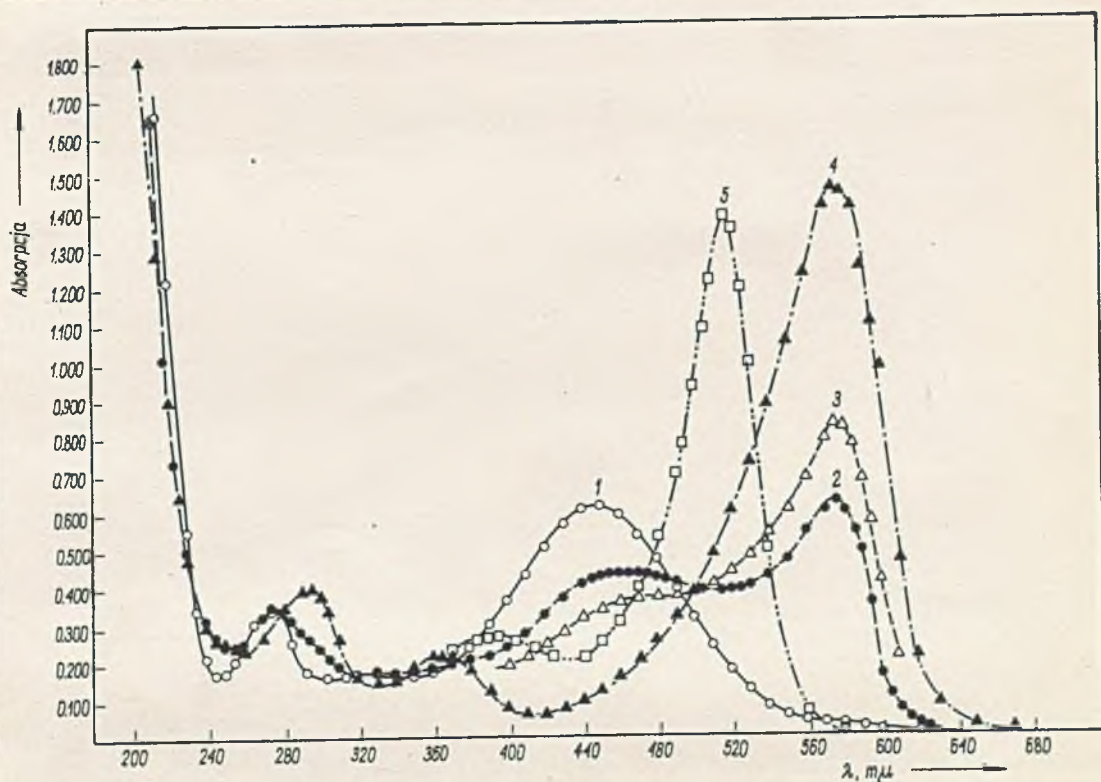
1 - 4 kiuwety kwarcowe 1 cm, 5 - kiuwety kwarcowe 0,5 cm



Rys. 51. Zależność absorpcji światła od długości fali oranżu ksylenolowego przy różnych wartościach pH

1 - pH = 3,5 3 - pH = 6,6 5 - 3,8 n HCl
 2 - pH = 5,5 4 - pH = 9,0 6 - 7,6 n HCl

Stężenie oranżu ksylenolowego 30 γ/ml, kiuwety kwarcowe 1 cm



Rys. 52. Zależność absorpcji światła od długości fali kompleksu oranżu ksylenolowego z Sm^{3+} przy różnych wartościach pH

1 - pH = 3,5 3 - pH = 6,6 5 - 7,6 n HCl
 2 - pH = 5,5 4 - pH = 9,0

Stężenie oranżu ksylenolowego 30 γ/ml, stężenie Sm^{3+} 3 γ/ml, kiuwety kwarcowe 1 cm

Badanie to, podobnie jak i poprzednio omówione wyniki dowodzą, że tworzenie kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z ligandami typu kompleksonów sulfoftalein wywiera skutek udziału w chelatowaniu jonu metalu fenolowych grup hydroksylowych taki sam wpływ na wskaźnik, jak podwyższenie pH. Obserwowane pojawienie się pogłębienia zabarwienia roztworu kompleksonu po dodaniu jonów pierwiastków ziem rzadkich przy odpowiednim pH spowodowane jest wzrostem ilości cząsteczek barwnej formy wskaźnika o symetrycznych strukturach rezonansowych.

Zbadanie zależności absorpcji światła w maksimum pasma C od pH pozwala wyznaczyć zakres pH, w którym występuje maksymalne zróżnicowanie pomiędzy wartościami absorpcji światła kompleksu a absorpcją samego ligandu. W przypadku oranżu ksylenolowego jest to zakres pH 5,5 - 6, również i dla pozostałych kompleksonów pochodnych sulfoftalein oraz ich kompleksów największe zróżnicowanie absorpcji światła występuje przeważnie w tym samym zakresie pH (rysunki 17 - 25, str. 39 - 41). Przy wzroście pH roztworu wzrasta absorpcja światła kompleksu, bardzo szybko wzrasta jednak absorpcja światła samego ligandu, przy pH ok. 7 występuje już tylko nieznaczne zróżnicowanie absorpcji światła.

Z porównania zależności absorpcji światła w maksimum pasma C od pH roztworów kompleksów oranżu ksylenolowego z różnymi jonami Me^{3+} pierwiastków ziem rzadkich (rysunek 43, str. 65) wynika, że przy pH ok. 5,5 wszystkie kompleksy mają prawie takie same wartości absorpcji światła. Ma to duże znaczenie praktyczne, gdyż przy tym pH możliwe jest spektrofotometryczne oznaczanie sumy pierwiastków ziem rzadkich. Zarówno przy wyższych, jak też przy niższych wartościach pH występują dość znaczne różnice pomiędzy wielkościami absorpcji światła kompleksów poszczególnych pierwiastków ziem rzadkich. Najwięk-

szereżnicowanie obserwuje się dla zakresów pH 4,0 - 4,5 i 7,0 - 7,5. Najwyższe wartości absorpcji światła wykazuje najcięższy ze zbadanych jonów, jon Ho^{3+} , najniższe wartości absorpcji światła znaleziono dla pierwiastków najlżejszych, Pr^{3+} i Nd^{3+} , zachowana jest więc na ogół monotoniczność zmian absorpcji światła. Od monotoniczności odbiega jedynie kompleks Pr^{3+} przy wyższych wartościach pH, różniąc się najbardziej wartością absorpcji światła od kompleksu Nd^{3+} .

Tego rodzaju monotoniczność zmian absorpcji światła zgodna jest z ogólną prawidłowością, wg. której najtrwalsze kompleksy tworzą najcięższe pierwiastki ziem rzadkich. Im trwalszy kompleks tworzy dany metal z grupą fenolową wskaźnika, tym wyższa jest absorpcja światła w maksimum pasma C, tym więcej bowiem utworzonych zostanie symetrycznych barwnych struktur układu sulfoftaleinowego typu (VIII) (str. 20). Wynika stąd również wniosek, że obecność grupy fenolowej w cząsteczce kwasu poliamino-polioctowego stwarza może przy odpowiednim pH podstawę do zróżnicowania trwałości kompleksów poszczególnych lantanowców.

Dla dalszego potwierdzenia tej prawidłowości konieczne byłoby zbadanie kompleksów możliwie wszystkich jonów pierwiastków ziem rzadkich.

Dość złożonym zagadnieniem jest wyjaśnienie wpływu podstawników w pierścieniach fenolowych kompleksonów zarówno na widmo absorpcyjne kompleksonów i kompleksów z pierwiastkami ziem rzadkich, jak też na kompleksotwórcze własności ligandu, powodujące zróżnicowanie absorpcji światła kompleksu i ligandu w maksimum absorpcji pasma C.

Wprowadzenie grup alkilowych w położenie orto- względem grupy hydroksylowej powoduje niewielkie batochromowe przesunięcie pasma C zarówno w widmie kompleksów, jak i kompleksonów, rzędu 10-15 mμ. Tego samego rzędu przesunięcia mają miejsce w widmie wyjściowych

sulfoftalein. Jedynie w przypadku błękitu tymolowego pasmo C przesunięte jest hypsochromowo, podczas gdy pasmo jego kompleksonu (błękitu metylotymolowego) jest dość znacznie przesunięte bathochromowo. Wprowadzenie atomu chloru nie wpływa na położenie pasma C, natomiast atom bromu przesuwają to maksimum nieznacznie bathochromowo zarówno dla sulfoftaleiny, jak też odpowiedniego kompleksonu oraz kompleksu, największy jest wpływ grupy hydroksylowej. Wprowadzone podstawniki wywierają zatem normalny auksochromowy wpływ na absorpcję światła układów sulfoftaleinowych. Jedynie w przypadku czerwieni pirogallolowej i bromopirogallolowej pasmo C ulega znacznemu hypsochromowemu przesunięciu, jest to już jednak odrębny układ z dodatkowym pierścieniem piranowym i z nowymi możliwościami mezomerii. Wielkość tego wpływu pozwala uszeregować podstawniki w kolejności przedstawionej w tabelicy 24 (str. 95).

Innego rodzaju wpływ wywierają podstawniki wymienione na kwasowość grup fenolowych, powodując w efekcie przesunięcie zakresu pH, w którym dany wskaźnik przechodzi z odmiany żółtej (absorpcja światła w zakresie pasma B) w odmianę czerwoną, fioletową, czy niebieską (pasmo C). Na podstawie literaturowych danych /177/ wyjściowe sulfoftaleiny uszeregować można odnośnie zakresu pH, w którym następuje zmiany barwy zgodnie z tabelicą 25.

Tablica 25. Wpływ budowy sulfoftalein na zakres pH, w którym występuje zmiana barwy wskaźnika

Podstawnik	o-Cl	o-Br	H	o-CH ₃	m-CH ₃	tymol
Zmiana barwy w zakresie pH	4,8-6,4	5,2-7,0	6,4-8,2	7,0-8,8	7,4-9,0	8,0-9,6

Na podstawie badania zależności absorpcji światła kompleksonów i ich kompleksów z pierwiastkami ziem rzadkich od pH można rów-

Tablica 24. Wpływ podstawników na przesunięcie pasma C w widmie absorpcyjnym kompleksonów oraz ich kompleksów z Sm^{3+}

Podstawnik	piro-gallol	H	o-Cl	o-Br	o-CH ₃	o-etylo	m-CH ₃	tymol	o-OH
Przesunięcie pasma C kompleksonu $\mu\mu$	-20	0	0	5	13	15	20	40	45
Przesunięcie pasma C kompleksu z Sm^{3+} $\mu\mu$	-15	0	5	10	21	20	30	50	-30

Tablica 26. Wpływ podstawników na zakres pH, w którym absorpcja światła kompleksonów i ich kompleksów z Sm^{3+} zmienia się od 0,1 - 0,6

Podstawnik	o-Br	o-Cl	m-CH ₃	o-OH	o-C ₂ H ₅	H	o-CH ₃	tymol	
Zakres pH w którym absorpcja światła zmienia się od 0,1-0,6	Komplekson	4,7-6,6	5,3-7,0	5,5-7,0	5,5-7,0	5,7-7,1	6,0-7,5	6,0-7,5	6,8-8,0
	Kompleks z Sm^{3+}	3,0-6,0	3,7-6,5	3,0-4,5	4,0-6,0	5,2-6,6	4,2-7,0	3,7-6,5	5,5-7,5

nież uszeregować tak kompleksony, jak i kompleksy w kolejności odpowiadającej zakresowi pH, w którym następuje przejście formy asymetrycznej żółtej, w barwną symetryczną formę deprotonowaną. W tablicy 26 (str.95) zestawiono kompleksony oraz ich kompleksy z Sm^{3+} w kolejności wzrastającego pH, przy którym absorpcja światła w maksimum pasma C wzrasta od wartości 0,1 do 0,6 (na podstawie rysunków 17 - 25, str. 39 - 41).

Z punktu widzenia analitycznego zastosowania badanych kompleksonów można je uszeregować w kolejności wzrastającego zróżnicowania absorpcji światła kompleksu Sm^{3+} i samego ligandu (na podstawie rysunków 17 - 25, str. 39 - 41), co przedstawia tablica 27.

Tablica 27. Maksymalne zróżnicowanie wartości absorpcji światła kompleksów Sm^{3+} i ligandów $/(A_{ML} - A_L)_{max}/$, badanych kompleksonów.

Lp.	Nazwa kompleksonu	$(A_{ML} - A_L)_{max}$
1.	Komplekson czerwieni pirogallowej	0,120
2.	Oranż bromo-krezolowy	0,145
3.	Komplekson fioleto pirokatechinowego	0,170
4.	Oranż krezolowy	0,190
5.	Oranż etylo-krezolowy	0,215
6.	Purpura ksylenolowa	0,295
7.	Błękit metylo-tymolowy	0,380
8.	Oranż chloro-krezolowy	0,410
9.	Czerwień pirogallolowa ^x	0,510
10.	Oranż ksylenolowy	0,602

x kompleks bardzo nietrwały

Z tablicy 27 wynika, że największa różnica absorpcji światła pomiędzy kompleksem a ligandem dla określonego pH ma miejsce w przypadku oranżu ksylenolowego, niewiele gorsze własności wykazuje czerwień pirogallolowa oraz oranż chlorofenolowy. Taka kolejność kompleksonów i najkorzystniejsze analityczne własności oranżu ksylenolowego nie pozostają w korelacji z żadnym z szeregów podstawników przedstawionych w tablicach 24 i 26 (str. 95). Nie można zatem przewidzieć ostatecznych własności kompleksotwórczych wskaźnika na podstawie elektrodonorowych własności podstawnika, jego działania jako auksochromu, czy też kwasowości grupy fenolowej sulfoftaleiny. Być może, dużą rolę odgrywa w tym wypadku geometria podstawnika, jego rozmiary. Dla pełniejszego wyjaśnienia wpływu podstawników konieczne są dalsze badania.

Odmienne własności od pozostałych kompleksonów pochodnych sulfoftalein wykazuje komplekson czerwień pirogallolowej. W tym wypadku znacznie lepsze własności kompleksotwórcze ma wyjąciwa sulfoftaleina. Utworzony kompleks jest jednak bardzo nietrwały.

Chelatowanie jonu metalu grupami fenolowymi w kompleksonie może być utrudnione usztywnieniem układu trójfenylometanowego mostkiem tlenowym.

Największe hyperchromowe przesunięcie pasma C kompleksu z jodem Me^{3+} pierwiastków ziem rzadkich wykazuje w porównaniu z badanymi kompleksonami czerwień bromopirogallolowa (rysunek 16 str. 38). Powstający kompleks jest trudno rozpuszczalny i po zmieszaniu reagentów wydziela się po ok. 1 godzinie w postaci osadu. Czerwień bromopirogallolowa może jednak być zastosowana do spektrofotometrycznego oznaczania pierwiastków ziem rzadkich /156/.

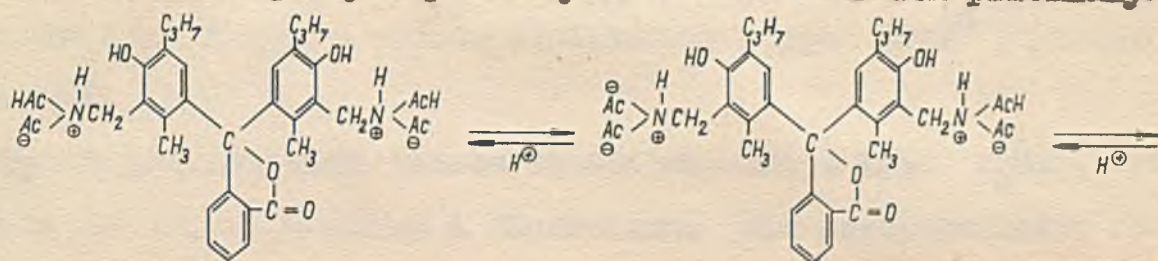
3.2. Widma absorpcyjne kompleksonów ftalein oraz ich kompleksów z pierwiastkami ziem rzadkich w zakresie 200 - 700 m μ

W podobny sposób, jak dla pochodnych sulfoftalein przeprowadzono spektrofotometryczne badania kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z trzema kompleksonami, otrzymanymi przez kondensację odpowiednich ftalein z kwasem iminodwuoctowym: metaloftaleiną /sól sodowa 3,3'-bis-(N,N-dwu-/karboksymetylo/-aminometylo)-o-krezoloftaleiny/, tymolftaleksonem /sól sodowa 3,3'-bis-(N,N-dwu-/karboksymetylo/-aminometylo)-tymoloftaleiny/ i fluoreksonem /sól sodowa 3,5-bis-(N,N-dwu-/karboksymetylo/-aminometylo)-fluoresceiny/.

Widma absorpcyjne wymienionych kompleksonów różnią się znacznie od widm kompleksonów sulfoftalein. W obszarze widzialnym intensywne pasmo absorpcji światła metaloftaleiny i tymolftaleksonu pojawia się dopiero w środowisku zasadowym, podobnie jak w przypadku wyjściowych ftalein /169, 175/. W środowisku obojętnym obydwa kompleksy są bezbarwne.

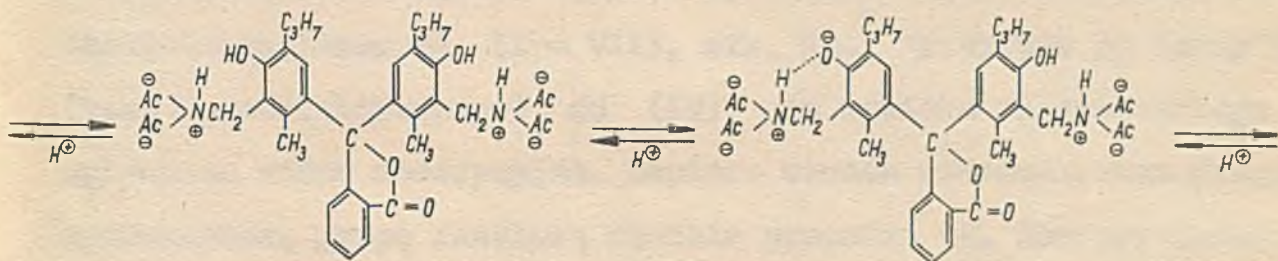
W obecności jonów Me^{3+} pierwiastków ziem rzadkich tylko w przypadku tymolftaleksonu obserwuje się silne hyperchromowe przesunięcie zarówno maksimum przy 410 m μ , jak zwłaszcza maksimum przy 600 m μ (rysunek 13, str. 37). Badanie zależności absorpcji światła w maksimum przy 600 m μ od pH (rysunek 26, str. 41) pozwoliło wykazać, że wprowadzenie jonu Me^{3+} powoduje znaczny wzrost absorpcji światła już przy pH 7,5, podczas gdy absorpcja światła samego tymolftaleksonu zaczyna wyraźnie wzrastać dopiero powyżej pH 11. Tak więc również i w przypadku tymolftaleksonu powstawanie kompleksów z pierwiastkami ziem rzadkich wywiera taki sam wpływ na widmo absorpcyjne, jak podwyższenie pH. Wskazuje to na udział fenolowych grup hydroksylowych w chelatowaniu jonu metalu w tym zakresie pH, wskutek czego łatwiej tworzy się barwna

Budowa poszczególnych jonów tymolftaleksonu i ich przemiany



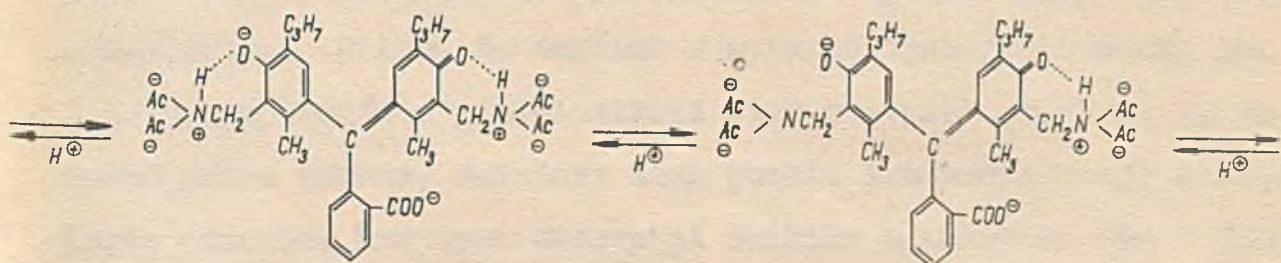
(I) H_6TMF

(II) H_5TMF^-



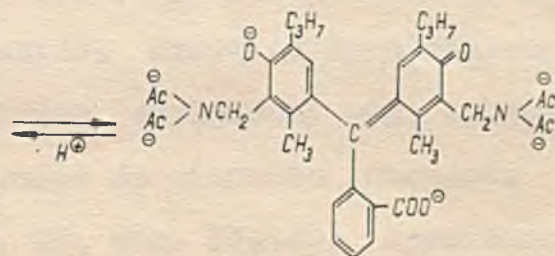
(III) H_4TMF^{2-}

(IV) H_3TMF^{3-}



(V) H_2TMF^{4-}

(VI) $HTMF^{5-}$



(VII) TMF^{6-}

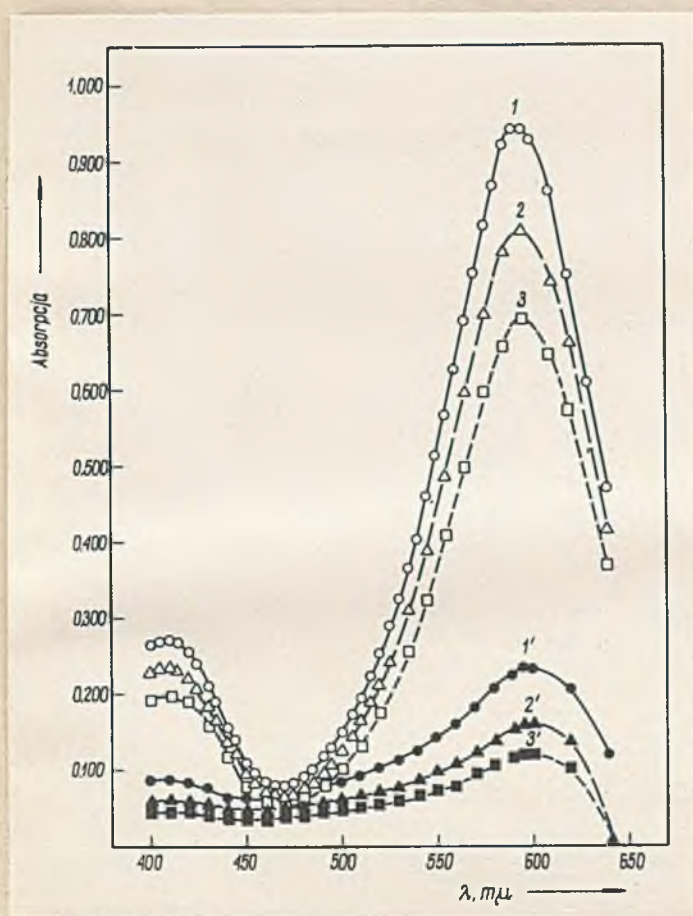
Ac = $-CH_2COO^-$

struktura sysetryczna układu ftaleinowego typu (TMF^{6-}) /wzory (V - VII), str. 99/.

Tymolftalekson jest kwasem sześćozasadowym typu H_6TMF , podobnie, jak metaloftaleina i fluorekson. Nie przeprowadzono do tej pory pomiarów stałych dysocjacji tymolftaleksanu, wyznaczone je natomiast dla fluoreksanu /169/. Zbadano też zależność absorpcji światła od pH dla metaloftaleiny i tymolftaleksanu /174/. Struktury ilustrujące poszczególne stopnie dysocjacji tymolftaleksanu przedstawić można wzorami (I - VII), str. 99. Przejście od formy (I) (kwas tymolftaleksanowy) do (IV) nie wywiera znaczącego wpływu na widmo absorpcyjne. Dopiero utrata protonu przez drugą hydroksylową grupę fenolową ftalein prowadzi wg. Schwarzenbacha /170, 175/ do rozzerwania pierścienia laktonowego i utworzenia symetrycznej barwnej struktury, którą dla tymolftaleksanu można przedstawić wzorem (V). Deprotonacja grup amoniowych /wzory (VI) i (VII)/ również nie wywiera znaczącego wpływu na widmo absorpcyjne. O tym, że zarówno w wypadku tymolftaleksanu, jak i jego kompleksów z pierwiastkami ziem rzadkich powstaje tylko jedna forma barwna, świadczy brak punktu izozbestycznego i równoległy przebieg krzywych absorpcji światła w zakresie 350 - 700 m μ , przy zmianie pH (rysunek 53), (str. 101).

Grupy fenolowe biorące udział w chelatowaniu jonów metalu tworzą wg. Körbla /169/ z metalem wiązania jonowe przy niższych wartościach pH, przy wyższych natomiast wartościach pH powstają wiązania kowalentne. Przykład tymolftaleksanu dowodzi, że przy pH ok. 10 niektóre kompleksy mogą tworzyć z metalami wiązania zbliżone charakterem do wiązania jonowego. W przypadku metaloftaleiny (rysunki 14, 27, str. 37, 42) hyperchromowe przesunięcie maksimum absorpcji światła wywołane chelatowaniem jonu metalu występuje przy jeszcze wyższych wartościach pH, niż dla tymolftaleksanu, w zakre-

sie tym jednak sam komplekson wykazuje już wysoką absorpcję światła. Szczególnie silny efekt hyperchromowy wywołany chelatowaniem jonu Me^{3+} w przypadku tymolftaleksonu wyjaśnić można wpływem grup alkilowych w pierścieniach fenolowych na przestrzenną budowę kompleksu, sprzyjającym udziałowi hydroksylowych grup fenolowych w kompleksowaniu.



Rys. 53.

Zależność absorpcji światła tymolftaleksonu oraz jego kompleksu z Sm^{3+} od długości fali przy różnych wartościach pH

- 1 - kompleks Sm^{3+} , pH = 9,5
- 2 - kompleks Sm^{3+} , pH = 9,0
- 3 - kompleks Sm^{3+} , pH = 8,5
- 1' - tymolftaleksen, pH = 9,5
- 2' - tymolftaleksen, pH = 9,0
- 3' - tymolftaleksen, pH = 8,5

W odróżnieniu od oranżu ksylenolowego wartości absorpcji światła kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z tymolftaleksenem w maksimum przy ok. 600 mμ są zróżnicowane dla poszczególnych pierwiastków w badanym zakresie pH (rysunek 47, str. 76). Powyżej pH 8,5 najwyższe wartości absorpcji światła wykazują kompleksy pierwiastków najlżejszych, najniższe - pierwiastków najcięższych. W zakresie pH 9,0 - 10,0 zachowana jest monotoniczność zmian absorpcji światła dla badanych pierwiastków.

Widmo absorpcyjne fluoreksonu nie wykazuje w obecności jonów pierwiastków ziem rzadkich większych różnic, zarówno w środowisku

kwaśnym, jak i w zasadowym (rysunek 15, str. 38). Po wprowadzeniu do roztworu jonów pierwiastków ziem rzadkich zmienia się natomiast fluorescencja, co zgodne jest z wynikami badań Wallacha /169/ w odniesieniu do pierwiastków ziem alkalicznych

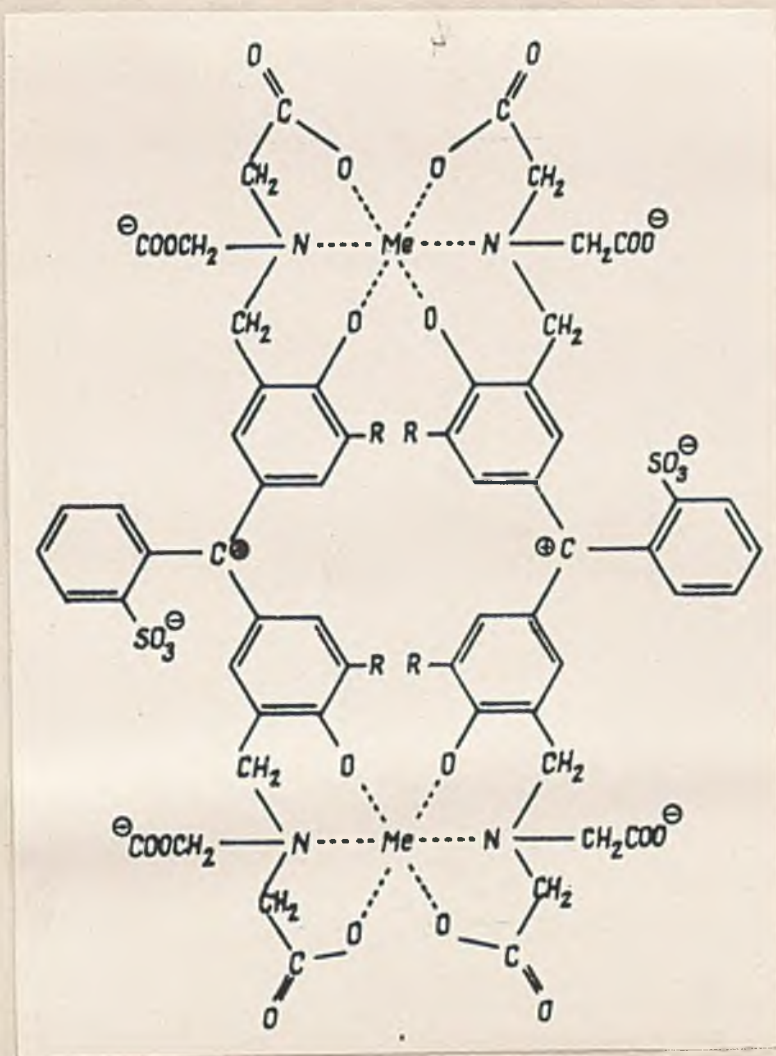
3.3. Badanie składu kompleksów poliaminopoliocetowych pochodnych sulfoftalein i ftalein z pierwiastkami ziem rzadkich

Dążąc do wyjaśnienia budowy kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z kompleksonami pochodnymi sulfoftalein i ftalein przeprowadzono badania ich składu metodą zmian ciągłych Job'a oraz metodą miareczkowania spektrofotometrycznego /172/ (str. 43 - 53).

Z przeprowadzonych badań wynika, że kompleksy pochodne sulfoftalein tworzą z pierwiastkami ziem rzadkich kompleksy o stosunku ligandu do metalu równym 1 : 1. Stosunek ten pozostaje stały przy różnych stężeniach reagentów (rysunek 30, str. 43).

Przez analogię do budowy kompleksów EDTA z pierwiastkami ziem rzadkich (rysunek 1, str. 14) można się spodziewać również i w przypadku kompleksonów sulfoftalein składu ~~składu~~ kompleksu Me_1L_1 , a więc tworzenia się kompleksów wewnętrznych jednordzeniowych. Przeciw takiemu przypuszczeniu przemawiają wyniki badania widm absorpcyjnych kompleksów dowodzące, że w tworzeniu się barwnych kompleksów z jonami Me^{3+} biorą udział atomy tlenu fenolowych grup hydroksylowych. W takim przypadku względy przestrzenne uniemożliwiają powstawanie kompleksu Me_1L_1 z powodu zbyt dużych odległości grup funkcyjnych biorących udział w chelatowaniu metalu. Mało prawdopodobne jest również przypuszczenie, że w tworzeniu kompleksu uczestniczy tylko jedna grupa metylenoiminodwuoctowa kompleksonu. Pełne wykorzystanie kompleksotwórczych własności onawianych pochodnych sulfoftalein z zachowaniem stosunku reagentów równym 1 : 1 jest możliwe przy założeniu tworzenia się kom-

pleksów dwurdzeniowych Me_2L_2 , przedstawionych za przykładzie oranżu ksylenolowego na rysunku 54.



Rys. 54. Uproszczony wadr kompleksu oranżu ksylenolowego z jonami Me^{3+} pierwiastków ziem rzadkich

Po opublikowaniu niektórych wlasnych wyników spektrofotometrycznych badań kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z oranżem ksylenolowym /171/ i z tymolftaleksonem /173/ okazało się w literaturze szereg prac, dotyczących analitycznych zastosowań oranżu ksylenolowego do/99b, 178, 179, 180/ oraz bykitu metylotymolowego /181, 182/ do oznaczania lantanowców. W pracach tych niektóry z autorów ustosunkowali się rownie do skadu kompleksów oranżu ksylenolowego. Tonosaki i Otomo /178/ oraz Serdink /180/ przyjmują dla kompleksów oranżu ksylenolowego z pierwiastkami ziem rzadkich skad Me_1L_1 , Budeinskiy /179/ uważa natomiast

że oranż ksylenolowy tworzy z jonami Me^{3+} oraz z U^{IV} /183/ kompleksy dwurdzeniowe Me_2L_2 , taki skład kompleksu przyjmuje również dla błękitu metylotymolowego /182/. W oparciu o takie założenie przeprowadził on także obliczenia stałych tworzenia i stałych trwałości dla tych kompleksonów.

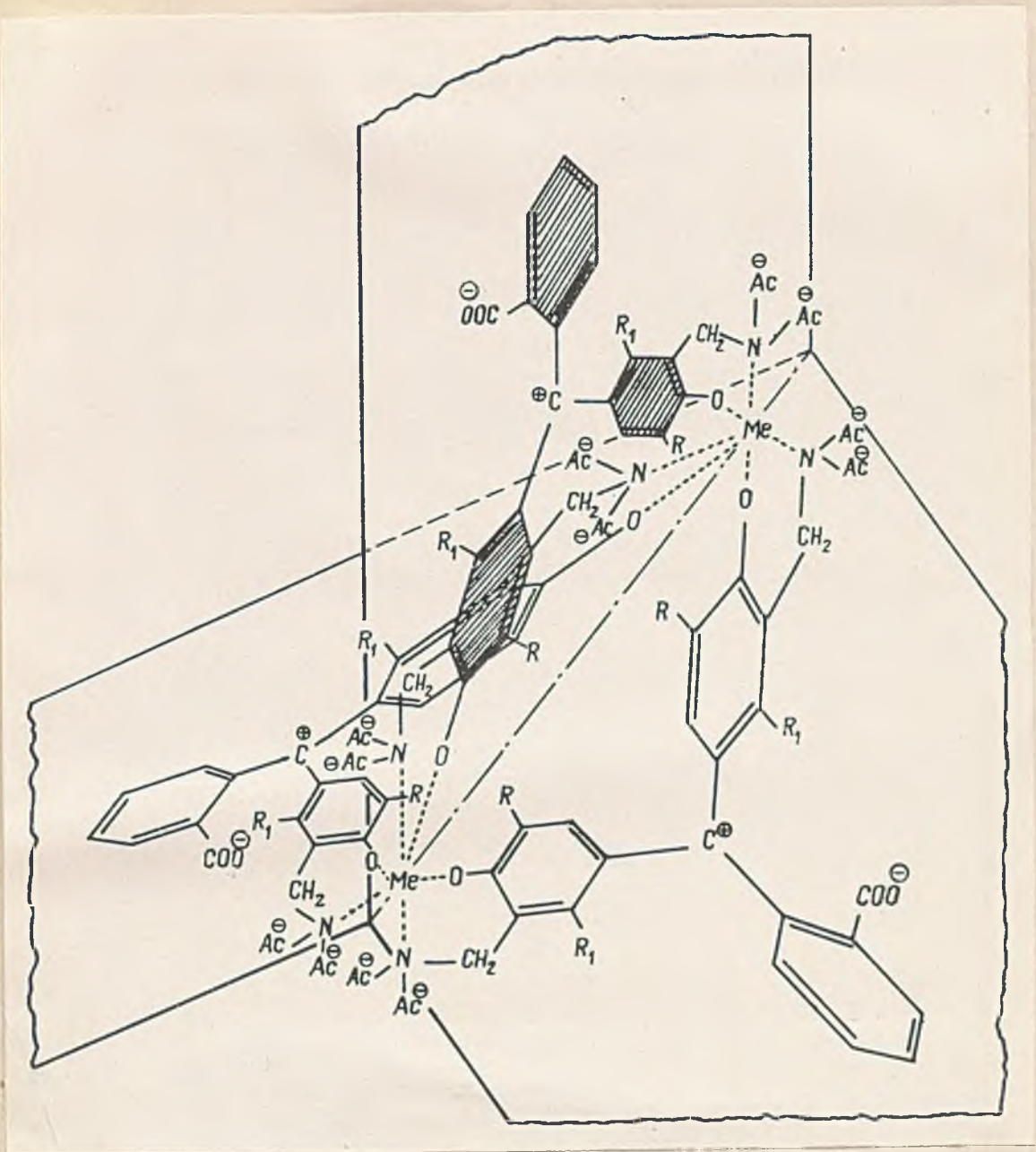
Nie wydzielono do tej pory omawianych kompleksów w stanie stałym i nie przeprowadzono odpowiednich badań fizykochemicznych, bardziej uzasadnionym wydaje się jednak przyjęcie założenia, że kompleksy sulfoftalein tworzą z jonami Me^{3+} pierwiastków ziem rzadkich dwurdzeniowe kompleksy.

Wyniki badań dotyczące składu kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z tymolftaleksonez wskazują, że tworzy on kompleksy o stosunku reagentów $TMF : Me^{3+} = 3 : 2$. Wynikający stąd skład kompleksu Me_2L_3 potwierdza przyjęte poprzednio założenie o tworzeniu się dwurdzeniowych kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z kompleksonami sulfoftalein.

Kształt krzywej Job'a (rysunki 34, 35, str. 45, 46) w zakresie niskich stężeń tymolftaleksonu może świadczyć o powstawaniu w tych warunkach hydroksy-kompleksów.

Inny skład kompleksów tymolftaleksonu z pierwiastkami ziem rzadkich w porównaniu z pochodnymi sulfoftalein jest spowodowany przypuszczalnie zmianą pH roztworów. Wg. Kőrbla /168/ z wzrostem pH maleją kompleksotwórcze własności grup karboksylowych kompleksonów. Ze względu na to, że fenolowe grupy hydroksylowe oraz grupy aminowe są silniej kompleksotwórcze, niż grupy karboksylowe, przy wyższych pH one głównie będą brać udział w chelatowaniu jonu Me^{3+} .

Przypuszczalną budowę barwnych kompleksów tymolftaleksonu z pierwiastkami ziem rzadkich można przedstawić w uproszczony sposób, jak na rysunku 55, str. 105.



Rys. 55. Uproszczony wzór kompleksów tymolftaleksomu z jonami Me^{3+} pierwiastków ziem rzadkich

Kompleksy ftalein tworzą z pierwiastkami ziem rzadkich kompleksy w szerokim zakresie pH, obejmującym również roztwory słabo kwaśne. Świadczy o tym znaczne obniżenie absorpcji światła kompleksów oranżu ksylenolowego z pierwiastkami ziem rzadkich (pH = 5,5) po dodaniu tymolftaleksomu, względnie metaloftaleiny. Dodanie 100 γ /ml tymolftaleksomu, względnie metaloftaleiny powoduje obniżenie absorpcji światła odpowiednio o 15 % i 45 %.

3.4. Wnioski

1. Na podstawie literatury patentowej opracowano metodę otrzymywania kompleksonów pochodnych sulfoftalein. Otrzymano kilka nowych, nie opisanych w literaturze kompleksonów, otrzymano też nie opisaną do tej pory sulfoftaleinę, czerwień etylofenolową.

2. Zbadano zależność absorpcji światła od długości fali w zakresie 200 - 700 m μ kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z otrzymanymi kompleksonami i porównano widma absorpcyjne kompleksów z widmami odpowiednich kompleksonów i sulfoftalein, względnie ftalein. Z porównania tego wynika, zgodnie z wnioskami innych autorów, że zmiana widma absorpcyjnego kompleksów i obserwowana zmiana barwy są związane z udziałem fenolowych grup hydroksylowych w chelatowaniu jonu metalu.

3. Na podstawie badania wpływu pH na absorpcję światła w maksimum absorpcji pasma C wyznaczono dla poszczególnych kompleksonów zakresy pH, w których występuje największe zróżnicowanie wartości absorpcji światła kompleksu z jonem Me^{3+} i samego ligandu. Dla pochodnych sulfoftalein jest to przeważnie zakres pH od 4 - 5, dla pochodnych ftalein (tymolftalekson) zakres pH od 9 - 10. Dla oranżu ksylenolowego stwierdzono istnienie zakresu pH, w którym wartości absorpcji światła kompleksów z różnymi pierwiastkami ziem rzadkich praktycznie się nie różnią, co umożliwia spektrofotometryczne oznaczanie sumy pierwiastków ziem rzadkich.

4. Skład kompleksów badano metodą zmian ciągłych Job'a i metodą miareczkowania spektrofotometrycznego.

Kompleksy pochodne sulfoftalein tworzą z pierwiastkami ziem rzadkich kompleksy o stosunku reagentów równym 1 : 1; z rozważań nad przestrzenną budową kompleksów wynika, że powstają dwurdzeniowe kompleksy o składzie M_2L_2 . Zaproponowano uproszczony wzór kompleksu.

Tymolftaleksen (pochodna ftaleiny) tworzy z pierwiastkami ziem rzadkich kompleks o składzie $M_3 : L = 2 : 3$, a więc również kompleks dwurdzeniowy. Zaproponowano uproszczony wzór kompleksu.

5. Obliczono stałą tworzenia K kompleksu tymolftaleksenu z Nd^{3+} , dla $pH = 9,5$ znaleziono wartość $K = 8,3 \times 10^{21}$. Do wyznaczenia stałej K zastosowano zmodyfikowaną przez Buděšinského graficzną metodę Schwarzenbacha.

6. Z przeprowadzonego rozważania wpływu budowy kompleksu na widmo absorpcyjne jego kompleksu z pierwiastkami ziem rzadkich wynika, że najkorzystniejsze dla celów analitycznych własności wykazuje oranż ksylenolowy oraz tymolftaleksen, możliwe jest jednak wykorzystanie do tych celów i innych kompleksów, zwłaszcza takich, jak oranż chlorokrezolowy, purpury ksylenolowej, błękitu metylotyzolowego, oranżu etylkrezolowego.

7. Zastosowano oranż ksylenolowy i tymolftaleksen do spektrofotometrycznego oznaczenia mikrogramowych ilości pierwiastków ziem rzadkich w obszarze widna widzialnego. Prawo Lamberta-Beera stosuje się dla wymienionych odczynników w zakresie stężeń oznaczanego metalu od $0,5 - 4 \mu g/ml$. Zbadano wpływ jonów obcych

na błąd oznaczenia, stwierdzono znaczny wpływ anionów w przypadku orcażu ksylenolowego, w przypadku tymolftaleksanu wpływ anionów jest o wiele mniejszy.

L i t e r a t u r a

1. Klemm W., *Angew. Chem.*, 51, 575 (1938).
2. Klemm W., Bommer H., *Z.anorg.allgem.Chem.*, 241, 264 (1939).
3. Yost D.M., Russel H., Garner C.S., *The Rare Earth Elements and their Compounds*, J.Wiley a.Sons inc., New York, 1947, 20.
a) *ibid*, 51. b) *ibid* 71.
4. Moeller T., Brantley I., *Anal.Chem.*, 22, 433 (1950).
5. Holleck L., Hartinger L., *Angew.Chem.*, 67, 648 (1955).
6. Banks C.V., Klingsman D.W., *Anal.Chim.Acta*, 15, 356 (1956).
7. Stewart D.C., Kate D., *Anal.Chem.*, 30, 164 (1958).
8. Main Smith J.D., *Nature*, 12, 583 (1927).
a) Cotton F.A., *Progress in Inorganic Chemistry*, Int.Publ., New York, 1960, II, 267.
9. Cleve P.T., *Bull.Soc.Chim.*, (2) 21, 196 (1874); (2) 39, 289 (1883); *Chem.News*, 53, 30, 45, 62, 80, 91, 100 (1886); Prandtl W., *Ber.*, 55, 692 (1922).
10. Smith G.T., *Cerate Oxidimetry*, Smith G.F., Chemical Co., Columbus, Ohio, 1942.
11. *Chimia rastworow riedkoziemielných elementow*, Izd. A.N.USSR, Kijów, 1962, III, 19.
12. Moeller T., *Chemia Nieorganiczna dla Zaawansowanych (tłum.)*, PWT Warszawa, 1959, 794.
13. Bailar J.C., *Chem.Revs.*, 23, 65 (1938).
14. Spedding F.H., Daane A.H., *The Rare Earths*, J.Wiley a.Sons Inc., New York, 1961, 44. a) *ibid.*, 55.
15. Sonesson A., *Acta Chem.Scand.*, 12, 165 (1958); 12, 1937 (1958); 14, 1495 (1960).
16. Vickery R.C., *J.Mol.Spectr.*, 2, 308 (1958).
17. Rjabczikow D.I., Terentjewa E.A., *Izw.Akad.Nauk SSSR*, Otd. Chim.Nauk, 1949, 44.
18. Wagina N.S., *Ž.nieorg.chim.*, 2, 2109 (1957); 3, 1366 (1958); Zaborenko K.B., Zawalskaja A.W., Fomin W.W., *Radiochimia*, 1, 387 (1959), Freibush A.M., Rowley K., Gordon L., *Anal. Chem.*, 30, 1610 (1958).
19. Gelles E., Mancellas G.H., *Trans.Faraday Soc.*, 52, 98 (1956).
20. Póeacock J.M., James J.C., *J.Chem.Soc.*, 1951, 2233.

21. Bobtelsky M., Ben-Bassat A.H.I., Bull.soc.chim.France, 1958, 1138.
22. Sonesson A., Acta Chem.Scand., 13, 998, 1437 (1959); 14, 1495 (1960).
23. Mayer S.W., Freiling E.C., J.Am.Chem.Soc., 75, 5647 (1953);
a) Stewart D.C., Anal.Chem., 27, 1279 (1955).
24. Freiling E.C., Bunney L.R., J.Am.Chem.Soc., 76, 1021 (1954).
25. Masłowa G.B., Nazarowa P.P., Czmutow K.W., Z.nieorg.chim., 5, 356 (1960); Przeobrażensij B.K., Kaljamin A.W., Litowa D.M., ibid, 2, 1164 (1957).
26. Kostromina N.A., Jakubson S.I., Z.nieorg.Chim., 3, 2506 (1958);
a) U Tsin Huan, Sui Huan-Sjan, Ref.Žurn.Chim., 1960, 26046.
27. Vickery R.C., J.Chem.Soc., 1952, 4357.
28. Fiałkow Ja.A., Kostromina N.A., Z.nieorg.chim., 4, 1507 (1959);
5, 95 (1960); Kostromina N.A., Ukr.chim.Žurn., 26, 299 (1960);
Radiochim., 4, 167 (1962).
29. Fiałkow Ja.A., Dawidienko N.K., Z.nieorg.chim., 2, 2562 (1957);
1, 2504 (1956); Dawidienko N.K., ibid., 4, 2469 (1959).
30. Fiałkow Ja.A., Jermolenko W.I., ibid., 4, 389, 1369 (1959);
Bhattacharya A.K., Saxena M.C., Current Sci, 29, 128 (1960).
31. Holleck L., Hartinger L., Eckard D., Angew.Chem., 65, 347 (1953);
Z.anal.Chem., 146, 103 (1955).
32. Wolfsberg K., Anal.Chem., 34, 518 (1962); Choppin G.R., Silva R.J.,
J.Inorg.Nuclear Chem., 3, 153 (1956).
33. Tompkins E.R., Mayer S.W., J.Am.Chem.Soc., 69, 2859 (1947);
Senyavin M.M., Soroczan A.M., Z.nieorgan.chim., 3, 301 (1958);
Stiepanow A.W., Szwedow W.P., Radiochim., 1, 668 (1959);
Leal R.S., J.Inorg.Nuclear Chem., 10, 199 (1959).
34. Gelles E., ibid., 8, 625 (1958).
35. Dutt N.K., Bandyapadhyay P., Sci and Culture, 22, 69 (1957);
23, 105 (1958); 23, 365 (1958); Nature, 181, 1682 (1958).
36. Maljarow E.L., Sudakow F.P., Z.nieorg.Chim., 6, 1559 (1961).
Ingmar G., Fernelius F., J.Am.Chem.Soc., 82, 6258 (1960);
Izatt R.M., Fernelius W.C., J.Phys.Chem., 58, 1133 (1954);
59, 170, 253 (1955).
37. Van Uitert L.G., Fernelius W.C., Douglas B.E., J.Am.Chem. Soc.,
75, 3862 (1953).
38. Stary I., Rudenko N.P., Z. nieorg. chim., 4, 2405 (1959).
39. Dutt N.K., Bandyopadhyay P., Sci and Culture, 24, 38 (1958).

40. Onishi H., Banks C.V., *Anal.Chem.*, 35, 1887 (1963);
Eenan J.K., Suffle J.F., *J.Am.Chem.Soc.*, 76, 2184 (1954).
41. Sheka Z.A., Kriss E.E., *Ž.nieorg.chim.*, 6, 1930 (1961);
Peppard D.F., Faris J.P. i in., *J.Phys.Chem.*, 57, 294 (1953).
42. Peppard D.F., Masson G.W., Moline S.W., *ibid.*, 5, 141 (1957).
43. Peppard D.F., Masson G.W., Maier J.L., Driscoll W.J.,
J.Inorg.Nucl.Chem., 4, 334 (1957).
44. Peppard D.F., i in. *ibid.*, 7, 276 (1958).
45. Manning P.G., *Can.J.Chem.*, 40, 1684 (1962).
46. Vickery R.C., *Chemistry of the Lanthanons*, London, 1953, 84.
47. Batiajew I.M., Larionow S.W., Szulman W.M., *Ž.nieorg.chim.*,
6, 153 (1961).
48. Ingmar G., *J.Ag.Chem.Soc.*, 83, 360 (1961).
49. Dyrssen D., *Acta Chem.Scand.*, 10, 353 (1956).
50. Sieriebriennikow W.W., Iwanowa E.I., Aleksiejenko L.A.,
Ž.nieorg.chim., 4, 1377 (1959).
51. Moaath S.S., Chandry S., *Z.anorg.Chem.*, 306, 111 (1960).
52. Bobtelsky M., Kertes S., *Bull.Soc.Chim.France*, 1955, 328.
53. Grinberg A., *Wstęp do chemii związków kompleksowych (tłum.
z ros.)*, PWN Warszawa 1955, 394.
54. Charles R.G., Freiser H., *Anal.Chim.Acta*, 11, 1 (1954);
55. Freiser H., *Analyst*, 77, 830 (1952).
56. Johnston W.D., Freiser H., *J.Am.Chem.Soc.*, 74, 5239 (1952).
57. Murthy A.S., Sarma T.P., Rao B.S.V.E., *Z.anal.Chem.*, 145,
418 (1955).
58. Freiser H., *Anal.Chim.Acta*, 11, 201 (1954).
59. Moeller T., Jackson D.E., *Anal.Chem.*, 22, 1393 (1950).
60. Kiba T., Ohashi S., Maeda T., *Bull.Chem.Soc.Japan*, 33, 818
(1960); *Chem. Abs.*, 55, 157e (1961).
61. Popow A.I., Wendlandt W.W., *Anal.Chem.*, 26, 883 (1954).
62. Jefimow I.P., Iwanow B.M., *Ž.anal.chim.*, 15, 750 (1960).
63. Rinehart R.N., *Anal.Chem.*, 26, 1820 (1954).
64. Fritz J.S., Richard M.J., Lane W.J., *Anal.Chem.*, 30, 1776
(1958).
65. Schwarzenbach G., Freitag E., *Helv.chim.Acta*, 34, 1503 (1951)
Schwarzenbach G., Gut R., Anderegg G., *ibid.*, 37, 91 (1954).
66. Wheelwright E.J., Spedding F.H., Schwarzenbach G., *J.Am.
Chem.Soc.*, 75, 4196 (1953).
67. Moeller T., Brantley J.C., *ibid.*, 72, 5447 (1950).

68. Moeller T., Moss F.A., Marshall R.H., *ibid.*, 72, 3182 (1955).
69. Vickery R.C., *J.Chem.Soc.*, 1951, 1847;
a) 1952, 421; b) 1952, 1895; c) 1954, 385.
70. Hoßleck L., Liebold G., *Naturwissen.*, 44, 582 (1957).
71. Betts R.H., Dahlinger O.F., *Canad.J.Chem.*, 37, 91 (1959).
72. Wagina N.S., *Z.nieorg.chim.*, 2, 1522 (1957);
Rjabczikow B.J., Wagina N.S., *Z.nieorg.chim.*, 5, 162 (1960);
Wagina N.S., *ibid.*, 6, 1565, 1569 (1961); *Radiochim.*, 2, 1522 (1957).
Szwedow W.P., Stiepanow A.W., *ibid.*, 1, 162 (1959); 2, 261 (1960).
73. Mikrofanowa N.D. i in., *Z.nieorg.chim.*, 3, 2496 (1958).
74. Brunisholz G., Vescovi E., Loretan M., *Helv.chim.Acta*, 38, 1186 (1955).
75. Schwarzenbach G., Freitag E., *ibid.*, 28, 828 (1945);
Schwarzenbach G., Gut R., *ibid.*, 39, 1589 (1956).
76. Anderegg G., *ibid.*, 43, 825 (1960).
77. Noddack W., Oertel G., *Z.Elektrochem.*, 61, 1216 (1957).
78. Krawczyk I., *Nukleonika*, 5, 649 (1960); Dybczyński R.,
Chem.Anal., 4, 531 (1959); Dybczyński R., Kinczewski J., *ibid.*,
6, 275 (1961); *J.Chromatogr.*, 7, 98, 568 (1962).
Marsh J.K., *J.Chem.Soc.*, 1950, 1879; 1951, 1461.
79. Welcher F.J., *Analityczne zastosowania kwasu wersenowego (tłum.)*, WNT Warszawa, 1963, 182.
80. Schwarzenbach G., Ackerman H., *Helv.chim.Acta*, 30, 1738 (1947); 31, 1029 (1948).
81. Brintzinger H., Thiele H., Mueller U., *Z.anorg.allgem.Chem.*, 249, 113 (1942).
82. Holleck L., Hartinger L., *Angew.Chem.*, 66, 586 (1954).
83. Powell J.E., Spedding F.H., *Trans. AIME*, 215, 457 (1959).
84. Spedding F.H., Powell J.E., *J.Am.Chem.Soc.*, 78, 34 (1956).
85. Holloway J.H., Reiley Ch.N., *Anal.Chem.*, 32, 249 (1960).
86. Anderegg G.A., Naegli P., Mueller F., Schwarzenbach G., *Helv.chim.Acta*, 42, 827 (1959).
87. Kurmienko A.A., *Z.nieorg.chim.*, 3, 1829 (1958).
88. Schwarzenbach G., Biederman W., *Helv.chim.Acta*, 31, 456 (1948).
89. Anderegg G., Flaschka H., Sallman R., Schwarzenbach G., *ibid.*, 37, 113 (1954).
90. Koerbl J., Pribil R., *Chem.and Ind.*, 233 (1957).

91. Koerbl J., Přibil R., Ehr A., Chem.Listy, 50, 1440 (1956);
Koerbl J., Přibil R., Chemist Analyst, 45, 102 (1956);
Z.anal.Chem., 156, 292 (1957).
92. Rehak B., Koerbl J., Coll.Czech.chem.comm., 25, 797 (1960).
93. Koerbl J., Kakač B., Chem.Listy, 51, 1680 (1957);
Coll.Czech.chem.comm., 23, 889 (1958).
94. Fresenius R., Jander G., Handbuch der Analytischen Chemie,
Springer Ver., Berlin 1956, B. III α /III b, III-Teil, 163.
95. Wendlandt W.W., Anal.Chem., 30, 58 (1958); 31, 408 (1959);
Anal.Chim.Acta, 21, 94 (1959).
96. Flaschka H., Barnard H.T., Broad W.C., Chemist-Analyst, 47,
52, 78 (1958); Mikrochim.Acta, 1955, 55.
97. Nowicka-Jankowska T., Radwan Z., Chem.Anal., 8, 127, 307, 481
(1963).
98. Vickery R.C., Analytical Chemistry of the Rare Earths,
Pergamon Press, Oxford, 1961.
99. Metody opriedelenia i analiza riedkikh elementow, red.
Winogradow A.P., Ribačzikow D.I., Izd.A.N.SSSR, Moskwa 1961,
130. a) ibid., 160, 162; b) ibid., 158.
100. Savvin S.B., Talanta, 8, 673 (1961).
101. Kolthoff M., Elmquist R., J.Am.Chem.Soc., 53, 1217 (1931).
102. Rinehart R., Anal.Chem., 26, 1820 (1954); Serdiuk L.S.,
Fiedorowa G.P., Ukr.Chim.Žurn., 27, 252 (1961).
103. Komarowski A.S., Korenman I.M., Z.Anal.Chem., 94, 247 (1933).
104. Szemiakin F.M., Z.anorg.allgem.Chem., 217, 272 (1934).
105. Kuzniecowa W.I., Dokl.Akad.Nauk SSSR, 31, 895 (1941).
106. Kuzniecowa W.I., Ž.Obszcz.Chim., 14, 914 (1944); 20, 816 (1950).
107. Kuzniecowa W.I., Ž.anal.chim., 7, 226 (1952).
108. Kuzniecowa W.I., ibid., 14, 7 (1959).
109. Banks C.V., Thompson J.A., O'Laughlin J.W., Anal.Chem., 30,
1792 (1958).
110. Kutiejnikow A.F., Zav.Lab., 24, 1050 (1958).
111. Kutiejnikow A.F., Lanskoj C.A., Ž.anal.chim., 14, 686 (1959).
112. Zajkowski F.W., Baszmakowa W.S., ibid., 14, 50 (1959);
Zajkowski F.W., i in. ibid. 18, 1464 (1963).
113. Sentiurina N.N., ibid., 17, 442 (1962).
114. Shibata S., Takeuchi F., Matsumo T., Anal.Chim.Acta., 21,
177 (1959).

115. Bernong B.I., Hortiary J.L., *Anal.Chem.*, 34, 871 (1962).
116. Onishi H., Banks Ch.V., *Talanta*, 10, 399 (1963); Emi K., Toei K., Furukawa K., *J.Chem.Soc.Japan*, 79, 681 (1958); Fenjanc-kich F.A., *Chem.Abs.*, 56, 10904 (1962); Barbieri W., Steppa C., Lorenzini L., *Italy Report CNEN - 135* (1962).
117. Onishi H., Nagai H., Teita Y., *Anal.Chim.Acta*, 26, 528 (1962).
118. Kuznecow W.I., Pietrowa T.W., *Z.anal.chim.*, 14, 404 (1959).
119. Paskowa W.M., Gromowa M.I., Aleksandrowa V.U., *ibid.*, 17, 218 (1962).
120. Jordanow N., Daniew H., *Ref.Zurn.Chim.*, 1963, 19 G, 99.
121. Tatajew O.A., *Materiały 4-oj naucz.konf.aspir.Rost.Uniw.*, Rostow 1962, 133; *Ref.Zurn.Chim.*, 1963, 17 G, 45.
122. Sawwin S.B., *Dokl.Akad.Nauk.SSSR*, 127, 1231 (1959); *Zav.Lab.*, 29, 131 (1963).
123. Sawwin S.B., *Z.anal.chim.*, 17, 785 (1962); Sawwin S.B., *ibid.*, 18, 1340 (1963).
124. Sawwin S.B., Buk A.A., *Bull.Inst.Nuclear Sci, "Boris Kidrich"* (Belgrad), 12, 97 (1961).
125. Buděšinsky B., *Coll.Czech.Chem.Comm.*, 28, 2902 (1963).
126. Shibata S., *Anal.Chim.Acta*, 28, 388 (1963).
127. Jefizow I.P., Iwanow D.M., *Z.anal.chim.*, 15, 750 (1960).
128. Serdiuk L.S., Piederowa G.P., *ibid.*, 15, 287 (1960).
129. Caerkiosow A.I., Zigalina T.S., *ibid.*, 16, 364 (1961).
130. Serdiuk L.S., Piederowa G.P., *Ukr.chim.Zurn.*, 25, 644 (1959); *Z.nisorg.Chim.*, 4, 88 (1959).
131. Sarma T.P., Rao B.S.V.R., *J.Sci.Ind.Res.*, 14 B, 450 (1955).
132. Sarma T.P., *ibid.*, 14B, 538 (1955); 15 B, 696 (1956); Pischoll R., *Microchim.Acta*, 1960, 344.
133. Zajkowski F.W., Sadowa G.F., *Z.anal.chim.*, 16, 29 (1961).
134. Jankowska E., *Konwersatorium spektrofotometryczne Kom. Anal.PAN, Warszawa, 15.5.1961.*
135. Nowicka-Jankowska T., Szysko H., Hinczewski J., *Acta chim.Acad.Sci.Hung.*, 33, 135 (1962).
136. Murthy A.S., Sarma T.P., Rao B.S.V.R., *Z.anal.Chem.*, 145, 418 (1955); Muto G., Mamiya H., *Jap.Analyst.*, 7, 21 (1958).
137. Misumi S., Nagano H., *Anal.Chem.*, 34, 1723 (1962); Alinarin I.P., Przewalski E.S., Puzdronkova I.W., Golosina A.P., *Tr.Kom. po anal.chim.Izd. AN SSSR*, 8, 152 (1958).
138. Misumi S., Taketatsu T., Ide Y., *Res.Fac.Sci, Kiushu Univ. Ser.C.*, 3, 55 (1958); *Chem.Abs.*, 53, 12940 h (1962).

139. Serdiuk L.S., Ukr.chim.Zurn., 28, 786 (1962); 27, 252 (1961).
140. Moeller T., Tecotzky M., J.Am.Chem.Soc., 77, 2649 (1955).
141. Jordanow N., Dajow Ch., Z.anal.chim., 15, 443 (1960).
142. Popa G., Negoiu D., Baiulescu Gh., Z.anal.Chem., 167, 329 (1959).
143. Murthy T.K.S., Rao B.S.V.R., J.Indian Chem.Soc., 27, 383 (1950).
144. Mayaud E., Chemist-Analyst, 51, 36 (1962).
145. Voicu V., Dema J., Suddi si Cerc.Chim.Acad.RPR, Chem.Abs., 54, 10659c (1960).
146. Goto H., Kakita Y., Nippon Kagaku Zasshi, 79, 1524 (1958); Chem.Abs., 53, 7860 d (1959).
147. Culkin F., Riley J.P., Anal.Chim.Acta, 24, 167 (1961).
Verbeck F., Bull.Soc.Chim.Belg., 70, 415 (1961).
148. Sarma P.L., Anal.Chim.Acta, 27, 370 (1962);
Krause A., Sławek J., Monatsch., 93, 965 (1962).
149. Kulberg L.M., Ambrozij M.N., Z.anal.chim., 7, 233 (1952).
150. Onosowa S.P., Zaw.Zab., 28, 271 (1962).
151. Feldman C., Ellenburg J.Y., Anal.Chem., 30, 418 (1958);
Menis O., Rains T.C., Dean J.A., ibid., 31, 187 (1959).
152. Marczenko Z., Minczewski J., Chem.Anal., 5, 903 (1960).
153. Okač A., Vrchlabský M., Z.Anal.Chem., 182, 425 (1961).
154. Antoniadou H.N., Chemist-Analyst, 44, 34 (1955).
155. Misumi S., Bull.Yamagat.Univ. (Natl.Sci), 4, 319 (1951);
Chem.Abs., 49, 77c (1955).
156. Herrington J., Steed K.C., Anal.Chim.Acta, 22, 180 (1960).
157. Jeničkova A., Suk V., Malat M., Chem.Listy, 50, 760 (1956).
158. Young J.P., White J.C., Ball R., Anal.Chem., 32, 928 (1960).
159. Ambrožij M.N.A., Slyczkova L.I., Ucz.zap.Sarat.Uniw., 71, 65 (1959).
160. Siła B., Lesiak T., Zacharawicz W., 1 in., Przemysł Chem., 41, 70 (1962).
161. Kiboku M., Yoshimura C., Japan Analyst, 10, 23 (1961).
162. Prajsnar D., Karmiński W., w przygotowaniu do druku.
163. Kozak W., Dębowski Z., Zesz.Nauk.Pol.Śl., 85, Chemia 16, 47 (1963).
164. Heller J., Schwarzenbach G., Helv.Chim.Acta, 34, 1876 (1951).
Kruh R., J.Am.Chem.Soc., 76, 4865 (1954).
165. Buděšinsky B., Z.anal.Chem., 195, 244 (1963).
166. Rokosz A., Metody Statystyczne, PWT Warszawa, 1957, 124.

167. Świętosławska J., *Przem.Chem.*, 34, 659 (1955).
168. Körbl J., Svoboda V., *Talanta*, 3, 370 (1960).
169. Wallach D.F.H., Surgenor D.M., Soderberg J., Delano E., *Analyt.Chem.*, 31, 456 (1959).
170. Schwarzenbach G., Hagger O., *Helv.chim.Acta*, 20, 1591 (1937).
171. Prajsnar D., *Chem.Snal.*, 6, 885 (1961); 8, 71 (1963).
172. Świętosławska J., *Spektrofotometria Absorpcyjna*, PWN Warszawa, 1962, 448.
173. Prajsnar D., *Chem.Anal.*, 7, 861 (1962).
174. Körbl J., Přibil R., *Coll.Czech.Chem.Comm.*, 23, 1213 (1958).
175. Anderegg G., Flaschka H., Sallman R., Schwarzenbach G., *Helv.Chim.Acta*, 37, 113 (1954).
176. Babko A.K., Wdowlenko M.E., Kopa M.W., *Zaw.Łab.*, 29, 645 (1963).
177. Kolthoff I.M., *Säure-Basen Indikatoren*, Berlin 1932, 116.
178. Tonosaki K., Otomo M., *Bull.Chem.Soc.Japan.*, 35, 1683 (1962).
179. Buděšinsky B., Bezdekova A., *Z.Anal.Chem.*, 196, 172 (1963).
180. Serdiuk L.S., Smirnaja W.S., *Z.anal.Chim.*, 19, 451 (1964).
181. Okada H., Kaneko K., Goseki S., *Japan Analyst*, 822, 850 (1964);
Chem.Abstr., 60, 1110 d, 4772b (1964).
182. Buděšinsky B., Antonescu E., *Coll.Czech.Chem.Comm.*, 28, 32 64 (1963).
183. Buděšinsky B., *Z.Anal.Chem.*, 188, 266 (1962).



BG Politechniki Śląskiej

nr inw.: 11 - 15049



Cz.Ab 35465