

Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei
Csoportja és a Magyar Kémikusok Egyesülete
rendezvénye

XXXVII. KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK

Program és előadás-összefoglalók



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza
Szeged, 2014. november 3-5.

Szerkesztették:

Bohner Biborka és Endrődi Balázs

SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

ISBN

978-963-9970-53-3

AZ Sn(II)- ÉS Pb(II)-IONOK VISELKEDÉSE ERŐSEN LÚGOS KÖZEGBEN

Gyulai Orsolya¹, Bajnóczi Éva², Sipos Pál², Pálinkó István¹

¹Szegedi Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 8.

²Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 7.

Raman spektroszkópiai mérések és *ab initio* modellezés együttes alkalmazásával megállapítottuk, hogy erősen lúgos közegben mind az Sn(II)-, mind az Pb(II)-ionok $M(OH)_3^-$ komplex ionként fordulnak elő. Az Sn(II)-tartalmú erősen lúgos oldatban ezt pH potenciometriás és ^{117}Sn NMR mérésekkel is sikerült alátámasztani.

1. Bevezetés

A kutatócsoport egyik fő kutatási területe különféle fémionok viselkedésének tanulmányozása hiperalkalikus közegben (nagyon nagy töménységű vizes lúgoldatokban) [1–3]. A projekt részeként az ón(II)- és ólom(II)-ionok hidrolitikus sajátosságait hasonlítottuk össze ilyen közegekben, tekintettel arra, hogy mindkét ion $d^{10}s^2$ elektronszerkezettel rendelkezik.

A szakirodalom alapján az $[M(OH)_3]^-$ összetételű komplex képződik a $2 < \text{pH} < 13$ tartományban az említett ionok hidrolízise következtében, ahol $M = \text{Sn}, \text{Pb}$. Kevés információ áll rendelkezésre azonban arról, hogy 13-as pH felett hogyan alakul a komplex sztöchiometriája és koordinációs szférája. Az alapvető vélekedés az, hogy $[M(OH)_3]^-$ összetételű komplex képződik mindkét ion esetén itt is, de egyesek szerint az $[MO(OH)]^-$ és $[M(OH)_4]^{2-}$ összetételű komplexek jelenléte is számottevő lehet. Sőt, nagyobb fémion-koncentráció esetén többmagvú komplexek megjelenését is valószínűsítették [4].

Mi, ezeket a rendszereket potenciometriával, Raman és NMR spektroszkópiai módszerekkel vizsgáltuk, valamint *ab initio* kvantumkémiai számolásokat végeztünk. Eredményeinket az alábbiakban mutatjuk be.

2. Kísérleti rész

Az Sn(II)- Pb(II)-ionokat tartalmazó oldatokat a fémion-koncentráció változtatása mellett készítettük el 4 M-os NaOH oldatban, a levegő oxigénjének kizárása mellett.

A pH potenciometriás titrálásokat egy Metrohm 888 Titrando készülékkel, H_2/Pt elektród alkalmazásával hajtottuk végre. Az ionerősséget 4 mol/dm^3 -re állítottuk be NaCl-dal. A méréseket 25°C -on végeztük. Titrálószer 3 mol/dm^3 koncentrációjú sósav-oldat volt. A kísérleti körülményeket a [5], [6] referenciák alapján állítottuk be.

A Raman spektrumokat egy a BIO-RAD Digilab Division FT-Raman spektrométerrel vettük fel. A gerjesztéshez Nd:YVO₄ lézert használtunk. A spektrumokat a $3600 - 100 \text{ cm}^{-1}$ hullámszám-tartományban, 4 cm^{-1} -es felbontással, 4096 szkent alkalmazva rögzítettük. Az adatfeldolgozáshoz a SpekWin szoftvert használtuk.

A ^{117}Sn NMR méréseket egy 1.75T Bruker Avance NMR spektrométerrel (500.13 MHz ^1H frekvencia) hajtottuk végre 178.03 MHz-en 5 mm Wilmad NMR csövek alkalmazásával.

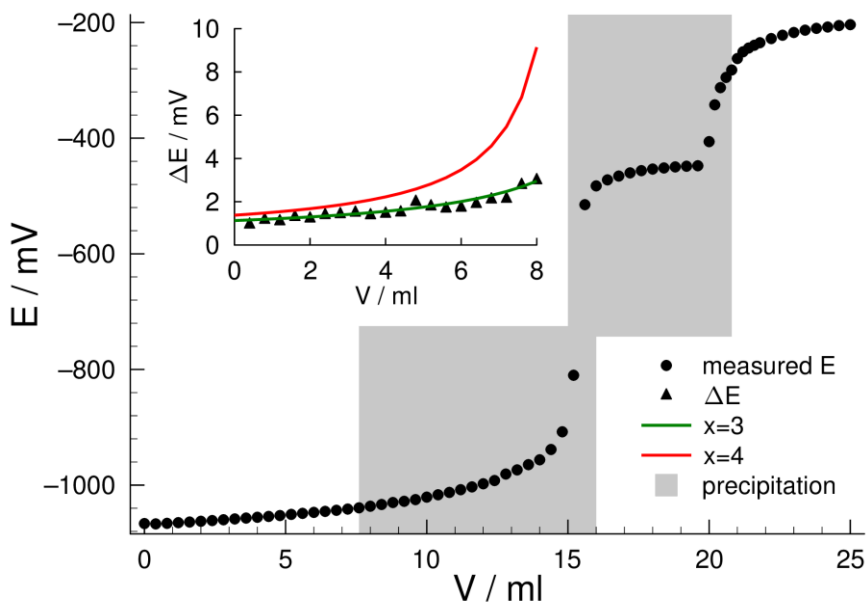
A feltételezett komplex ionok geometriai optimalizálását és a frekvencialízisét sűrűségfukcionál számításokkal végeztük, B3LYP funkcionált alkalmazva SDD bázison az ónra, és 6-31+G** bázison az oxigén- és hidrogénatomokra.

3. Eredmények és tárgyalásuk

3.1. Potenciometriás mérések

Annak érdekében, hogy meg tudjuk becsülni a fémion:hidroxid arányt, potenciometriás vizsgálatokat végeztünk H_2/Pt elektróddal. A mérést csupán az ón(II) tartalmú rendszer esetén tudtuk végrehajtani, tekintve, hogy az ólom(II) oldhatósága igen csekély ilyen fémion- és hidroxidion-koncentráció mellett.

1. ábra A potenciometriás mérések eredményei az Sn(II) ionok estén, ahol x a $[\text{Sn}(\text{OH})_x]^{2-x}$ képletben a koordinálódó hidroxid ionok száma.



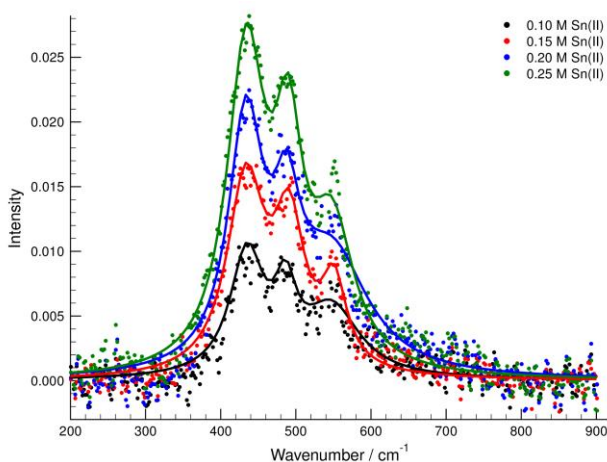
A titrálás eredményét az 1. ábrán mutatja. Látható, hogy a rendszer 7,60 ml és 20,80 ml hozzáadott sósavmennyiség között, csapadékképződés miatt inhomogénné válik. Az inhomogenitás miatt csupán a titrálási görbe első része volt kiértékelhető. Ebben a tartományban csak a többlet NaOH semlegesítődik a hozzáadott sav hatására. A megfigyelt cellapotenciál változása a szabad hidroxidion koncentrációjától függ, amit a keletkező komplex összetétele határoz meg. Az elméleti ΔE értékeket a Nernst-egyenlet alapján számoltuk ki, hármas vagy négyes hidroxidion koordinációt feltételezve. A számolt értékek azt mutatták, hogy ilyen körülmények között három hidroxidion koordinálódik. Az

$[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ és dehidratált formájának képződése tehát kizárható. Ugyanakkor van esély arra, hogy az $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ ion dehidratált formája, a $[\text{SnO}(\text{OH})]^-$ komplex ion keletkezzék.

A Raman spektroszkópiai vizsgálatokat elvégeztük mind az ón(II)-, mind pedig az ólom(II)-ionokat tartalmazó oldatokkal is.

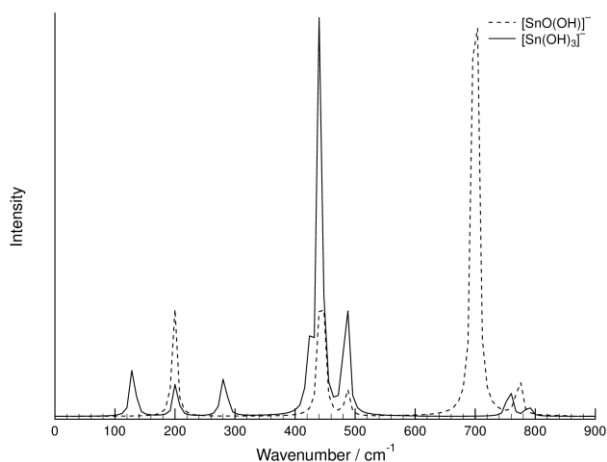
Az Sn(II)-ion esetén a 4 M-os NaOH oldatban képződött komplexnek két csúcsa van 430 és 480 cm^{-1} környékén (2. ábra). A harmadik csúcs 580 cm^{-1} környékén ón(IV) tartalmú részecskék képződésének tudható be, melyek az oxidáció következtében keletkeztek. A spektrum alakja a növekvő ón-koncentrációval nem változik, csupán a Lambert-Beer törvény szerint az intenzitásértékek növekednek. Ez azt is mutatja, hogy a komplex alakja a koncentráció növekedésének ellenére változatlan.

2. ábra A mért Raman spektrumok 0,10 M; 0,15 M; 0,20 M; 0,25 M Sn(II) és 4 M NaOH koncentráció esetén.



A két lehetséges részecske Raman spektrumát kiszámoltuk elméleti úton is (3. ábra).

3. ábra A számolt Raman spektrumok az $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ és $[\text{SnO}(\text{OH})]^-$ komplexekre.



Az $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ komplex két intenzív csúcsot ad 430 cm^{-1} és 480 cm^{-1} környékén, csakúgy, mint a kísérleti spektrumon, míg a $[\text{SnO}(\text{OH})]^-$ komplex 700 cm^{-1} körül egy nagyon intenzív csúcsot adna. Mindezek alapján azt mondhatjuk, hogy ezekben az erősen lúgos ón(II)-tartalmú rendszerekben az $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ komplex ion képződik.

Az ólom(II)-tartalmú lúgos oldatokra vonatkozó kísérleti és számítási Raman spektroszkópiai eredményeket az 1. táblázatban foglaljuk össze. Az elméleti számításokat elvégeztük az összes lehetséges származékra. Ezeket összehasonlítva a kísérleti adatokkal, bizonyítható, hogy a rendszerben jelen lévő egyetlen származék a $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$ komplex ion.

1. táblázat A Raman spektroszkópiás mérések eredményei ólom(II)-tartalmú, 4 M NaOH koncentrációjú oldatokban.

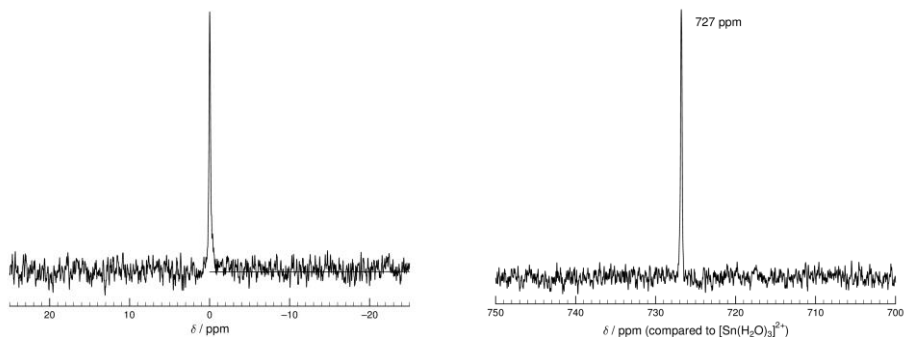
	N	$r_{\text{Pb-O}}$ (Å)	$r_{\text{Pb=O}}$ (Å)	Raman peaks (cm^{-1})
Kísérlet				
minta	-	2.216		355w, 424s ^a (377w, 419sd ^b)
<i>Ab initio</i>				
$[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$	3	2.232	-	370s, 413s
$[\text{PbO}(\text{OH})_2]^{2-}$	3	2.430	2.050	222w, 256w, 523s
$[\text{PbO}(\text{OH})]$	2	2.256	1.990	363w, 603s
$[\text{PbO}_2]^{2-}$	2	-	2.103	203w, 452s, 496s
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	2	2.123	-	459w, 488s
$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	3	2.440	-	261w, 291w

w: gyenge, s: intenzív,

a: jelen vizsgálat, b: Ref.: 7

Az erősen lúgos oldatok ^{117}Sn NMR spektrumát is megvizsgáltuk. Egy savas ón(II)-perklorát oldatot használtuk referenciaanyagként, mivel ilyen körülmények között az ón(II) mint $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ komplex van jelen a rendszerben, és éles szingulet jelet ad, amely jól felismerhető. A lúgos minta szintén éles jelet ad 727 ppm értéknél, tehát jól összehasonlítható a savas mintával. Az ón(II)-ion körüli vízmolekulák kicserélődése hidroxidionokra a nagyobb ppm értékek felé tolja el a spektrumot. Abból, hogy csak egyetlen, éles jelet látunk a spektrumon, arra következtethetünk, hogy egyetlen féle komplex van jelen az oldatunkban mérhető mennyiségben.

4. ábra A referenciaként használt $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, és az Sn(II)-tartalmú 4 M-os NaOH oldat ^{117}Sn NMR-spektruma.



4. Következtetések

Összegzésként tehát elmondható, hogy többféle mérés alapján a $\text{M}:\text{OH}^-$ arány 1:3 mindkét ion esetén, $\text{pH} = 13$ fölötti, erősen lúgos oldatban. Másfajta összetételű fémion-komplexere utaló jeleket nem találtunk. A kialakuló komplex egymagvú, a Raman spektroszkópiai mérések és az elméleti számolások szerint a komplexek $[\text{M}(\text{OH})_3]^-$ alakban fordulnak elő és szerkezetük trigonális piramisos.

5. Irodalomjegyzék

- [1] A. Pallagi, Z. Csendes, B. Kutus, E. Czeglédi, G. Peintler, P. Forgo, I. Pálinkó, P. Sipos, *Dalton Trans.* **2013** (42) 8460-8467 (2013).
- [2] A. Pallagi, Á.G. Tasi, G. Peintler, P. Forgo, I. Pálinkó, P. Sipos, *Dalton Trans.* **2013** (42) 13470-13476.
- [3] A. Pallagi, É.G. Bajnóczi, S.E. Canton, T.B. Bolin, G. Peintler, B. Kutus, Z. Kele, I. Pálinkó, P. Sipos, *Environ. Sci. Technol.* **2014** (48) 6604-6611.
- [4] C.F. Baes Jr., R.E. Mesmer, *The hydrolysis of cations*, John Wiley & Sons, 1976.
- [5] P. Sipos, G. T. Hefter, P. M. May, *Aust. J. Chem.* **1998** (51) 445-454.
- [6] P. Sipos, M. Schibeci, G. Peintler, P. M. May, G. T. Hefter, *Dalton Trans.* **2006** 1858-1866.
- [7] N. Perera, G. T. Hefter and P. Sipos, *Inorg. Chem.*, **2001** (40) 3974-3978.