

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

XXXVI.
KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK

Program és előadás-összefoglalók



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza
Szeged, 2013. október 28-30.

Szerkesztették:

Endrődi Balázs

SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Laufer Noémi

ISBN

ÓN(II)-HIDROXO KOMPLEXEK TÖMÉNY LÚGOS VIZES OLDATOKBAN

**Czeglédi Eszter¹, Bajnóczy Éva Gabriella¹, Peintler Gábor², Berkesi Ottó²,
Kuzmann Ernő⁴, Pálinkó István³, Sipos Pál¹**

¹ SZTE Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 7.

² SZTE Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék, 6720 Szeged, Rerrich Béla tér 1.

³ SZTE Szerves Kémia Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 8.

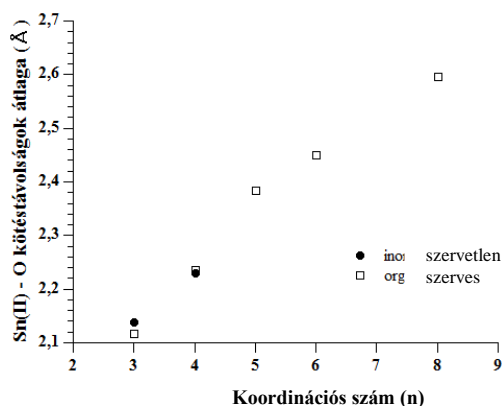
⁴ ELTE Kémiai Intézet, 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/A

Az ón(II) ionok hidrolízise viszonylag jól ismert a pH=1-13 közötti tartományon, környezetvédelmi szempontok miatt főleg pH=5-8 között vizsgálták, mivel ez a leggyakoribb a természetben.^[1;2] Elegendő információnk van a rendszer viselkedéséről, a képződő részecskék összetételéről és eloszlásáról a fent említett körülmények között, ám az ennél lúgosabb oldatokról nem rendelkezünk mélyebb ismeretekkel.

Munkánk célja, hogy meghatározzuk a pH=13-nál lúgosabb körülmények között képződő ón(II)-tartalmú részecskék összetételét és szerkezetét. A feladatot nehezíti az ón(II) ionok jelentős oxigénérzékenysége és az extrém tömény lúgoldatok kezelése és tárolása során fellépő egyéb komplikációk.

Röntgen abszorpciós méréseket végeztünk 0,2-12 M NaOH-t és 0,05-0,2 M Sn(II)-t tartalmazó mintákon a párizsi Soleil szinkrotronban. Azt találtuk, hogy a teljes általunk vizsgált tartományon egyféle részecske van jelen, amelyben a kötэшossz 2,078 Å, ami tudomásunk szerint az eddig ismert legrövidebb Sn(II)-O kötэшávolság. A koordinációs szám már kevésbé pontosan adható meg az EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) spektrumok alapján, ezért az Inorganic Structure Database és a Cambridge Crystal Structure Database kristályszerkezeti adatai alapján ábrázoltuk az Sn(II)-O átlagos kötэшávolságok és a koordinációs szám közötti kapcsolatot különböző szervetlen és szerves ligandumok esetén, hogy ez alapján tudjunk következtetést levonni. (1. ábra.)

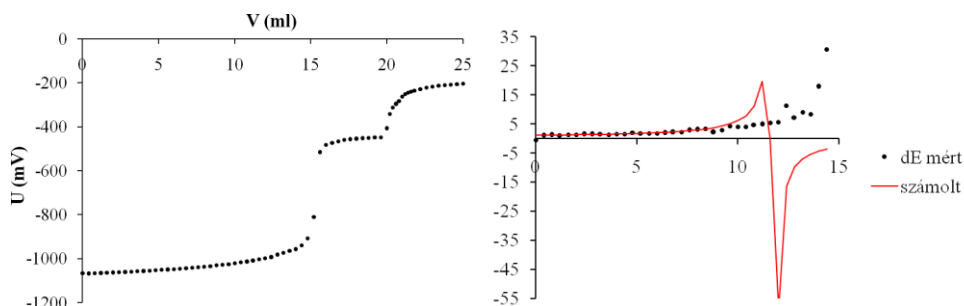
1. ábra Az Sn(II)-O átlagos kötэшávolságok és a koordinációs szám kapcsolata különböző szervetlen és szerves ligandumok esetén.



Az 1. ábra alapján extrapolálva az általunk kapott kötőhosszú részecskében az ón(II) koordinációs száma valószínűleg 2, ami vagy az $[\text{SnO}(\text{OH})]^-$ vagy az $[\text{SnO}_2]^{2-}$ komplexre igaz. Az irodalomban az utolsó ismert lépcsőzetesen képződő hidroxó-komplex az $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ [1;2], ami termodinamikailag nem megkülönböztethető az $[\text{SnO}(\text{OH})]^-$ -tól. Nagy lúgfelesleg esetében az $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ képződése sem kizárható [3], amiből dehidratálódással az $[\text{SnO}_2]^{2-}$ levezethető.

H_2/Pt potenciometriás méréseket végeztünk irodalomban extrém lúgos közegben feltételezett $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ komplex [3] képződésének vizsgálatára. A 2. ábrán feltüntetünk egy reprezentatív titrálási görbét, illetve az $\text{Sn}(\text{OH})_2$ csapadék megjelenése előtti homogén tartomány mért pontjait az azokra illesztett számolt görbével együtt. A számolt értékek az $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ vagy $[\text{SnO}(\text{OH})]^-$ komplexek képződése esetén a Nernst-egyenlet alapján várható potenciál-változást jelentik. A mért és számolt adataink az értékelhető tartományban tökéletes egyezést mutatnak.

2. ábra Egy reprezentatív lúgos ón(II) oldat sósavval való titrálásának görbéje ($c_{\text{Sn(II)}} \sim 0,2 \text{ M}$; $c_{\text{NaOH}} \sim 1,6 \text{ M}$; $c_{\text{HCl}} \sim 3 \text{ M}$; $I = 4 \text{ M}$; $T = 25,0^\circ\text{C}$) és a mérési pontok illesztése számolt értékekkel a homogén tartományban, $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ vagy $[\text{SnO}(\text{OH})]^-$ részecskék feltételezése esetén.

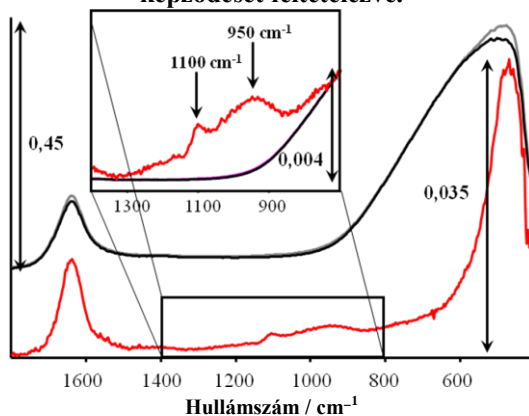


Miután bizonyítottuk, hogy a vizsgált, $\text{pH} = 13$ -nál lúgosabb közegben $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ vagy $[\text{SnO}(\text{OH})]^-$ részecskék vannak jelen, célunk a két lehetőség közül az egyik egyértelmű alátámasztása volt, illetve az asszociátum jellemzése különböző módszerekkel.

A két lehetséges komplex geometriájában lényegesen különbözik, míg az $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ a C_{3v} pontcsoportba, addig az $[\text{SnO}(\text{OH})]^-$ a C_s pontcsoportba sorolható. Mivel ezek rezgési spektrumai eltérőek, felvettük egy kiválasztott ón(II)-tartalmú lúgos minta ATR-IR spektrumát, hogy összehasonlíthassuk azonos pontcsoportban lévő vegyületek IR spektrumaival. A 3. ábrán látható, hogy 2 rezgési sávot tudtunk a vizsgált komplexhez rendelni, 950 illetve 1100 cm^{-1} értékeknél. Az irodalmi adatokkal való összehasonlítás sajnos nem vezetett egyértelmű eredményre, $\text{MO}(\text{OH})$ és $\text{M}(\text{OH})_3$ összetételű vegyületek spektrumaival is találtunk egyezést és különbséget is.

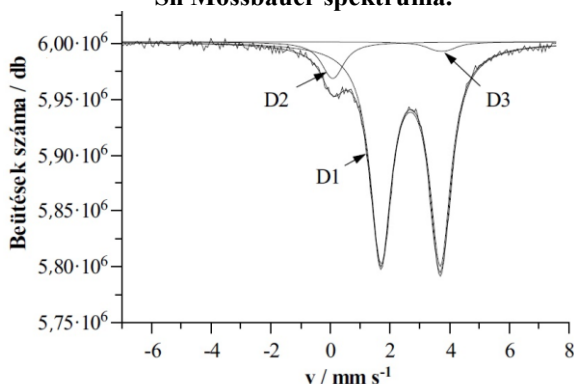
Másik rezgési spektroszkópiai módszerrel, Raman mérésekkel is jellemeztük a képződő hidrolízis terméket. A spektrumokon 440 és 490 cm^{-1} értékeknél lévő rezgési sávok egyértelműen az ón(II)-tartalmú részecskéhez rendelhetők.

3. ábra $c_{\text{Sn(II)}} \sim 0,2 \text{ M}$ és $c_{\text{NaOH}} \sim 1,1 \text{ M}$ összetételű minta ATR-IR spektruma. Háttérként $\sim 0,5 \text{ M NaOH}$ oldatot használtunk, $[\text{Sn(OH)}_3]^-$ vagy $[\text{SnO(OH)}]^-$ részecske képződését feltételezve.



Az ELTE Magkémia Laboratóriumában, Dr. Kuzmann Ernő közreműködésével ^{119}Sn Mössbauer méréseket végeztünk extrém lúgos gyorsfagyasztott mintákon. Egy reprezentatív spektrum látható a 4. ábrán, amely 3 dublettel írható le, amelyek közül a D3 csupán matematikai szempontból szükséges az illesztéshez, kémiai tartalma feltehetően nincs. A D1 dublett rendelhető az ón(II)-tartalmú részecskéhez, ennek izomer eltolódása $2,694 \text{ mm s}^{-1}$, kvadrupól felhasadása pedig $1,997 \text{ mm s}^{-1}$. A D2 dublett a $<10\%$ -ban jelenlévő ón(IV)-hez rendelhető, ami a minta preparálása során lejátszódott oxidáció eredménye. A Mössbauer paraméterek igen érzékenyek a kémiai környezetre, így ez a módszer lehet a legígéretesebb annak eldöntésére, hogy extrém lúgos közegben $[\text{Sn(OH)}_3]^-$ vagy $[\text{SnO(OH)}]^-$ komplexek vannak-e jelen az oldatban. Folyamatban van a Mössbauer Effect Data Center adatainak összevetése a saját mérési eredményeinkkel.

4. ábra $\sim 0,2 \text{ M Sn(II)-t}$ és 4 M NaOH-t tartalmazó minta gyorsfagyasztott (80 K) ^{119}Sn Mössbauer spektruma.



Összefoglalva, megállapítottuk, hogy $\text{pH}=13$ -nál lúgosabb oldatokban ($0,2\text{-}12 \text{ M NaOH}$) egyféle ón(II)-tartalmú részecske képződik, melyben az Sn(II) és az O közötti kötéshossz lényegesen rövidebb, mint az irodalomban eddig leírt Sn(II)–O távolságok.

H₂/Pt potenciometriás mérések segítségével pedig kizártuk az [Sn(OH)₄]²⁻ ill. [SnO₂]²⁻ komplexek képződésének lehetőségét és megállapítottuk, hogy az utolsó lépcsőzetes Sn(II)-hidroxokomplexben az OH⁻/Sn(II) sztöchiometriai arány 3. A képződő komplexet ATR-IR, Raman és Mössbauer spektroszkópiás módszerekkel jellemeztük. Az eddigi adatok alapján nem tudjuk eldönteni, hogy az oldatokban az eddig feltételezett [Sn(OH)₃]⁻ komplex vagy a tőle termodinamikailag nem megkülönböztethető [SnO(OH)]⁻ részecske van jelen.

Köszönetnyilvánítás

Kutatásunkat támogatta az Országos Tudományos Kutatási Alapprogram (OTKA K83889).

Hivatkozások:

- [1] Séby, F., Potin–Gautier, M., Giffaut, E. és Donard, O. F. X. - *A critical review of thermodynamic data for inorganic tin species*, Geochim. Cosmochim. Acta, 65, 3041–3053 (2001)
- [2] Baes, C. F. és Mesmer, R. E. - *The hydrolysis of cations*, John Wiley & Sons, New York (1976)
- [3] Mark, W. - *Hydrolysis of the Tin(II) Ion, Sn²⁺, in Alkaline Solution*, Acta Chemica Scandinavica, A31, 157-162 (1977)