

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 Orsolya<sup>1</sup>, Bajnóczi Éva<sup>2</sup>, Sipos Pál<sup>2</sup>, Pálinkó István<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Szegedi Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 8.

<sup>2</sup>Szegedi 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 <sup>117</sup>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  $M = \text{Sn, Pb}$ . 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  $4 \text{ mol/dm}^3$ -re állítottuk be NaCl-dal. A méréseket  $25^\circ\text{C}$ -on végeztük. Titrálószer  $3 \text{ mol/dm}^3$  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:YVO<sub>4</sub> lézert használtunk. A spektrumokat a  $3600 - 100 \text{ cm}^{-1}$  hullámszám-tartományban,  $4 \text{ cm}^{-1}$ -es felbontással, 4096 szkent alkalmazva rögzítettük. Az adatfeldolgozáshoz a SpekWin szoftvert használtuk.

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

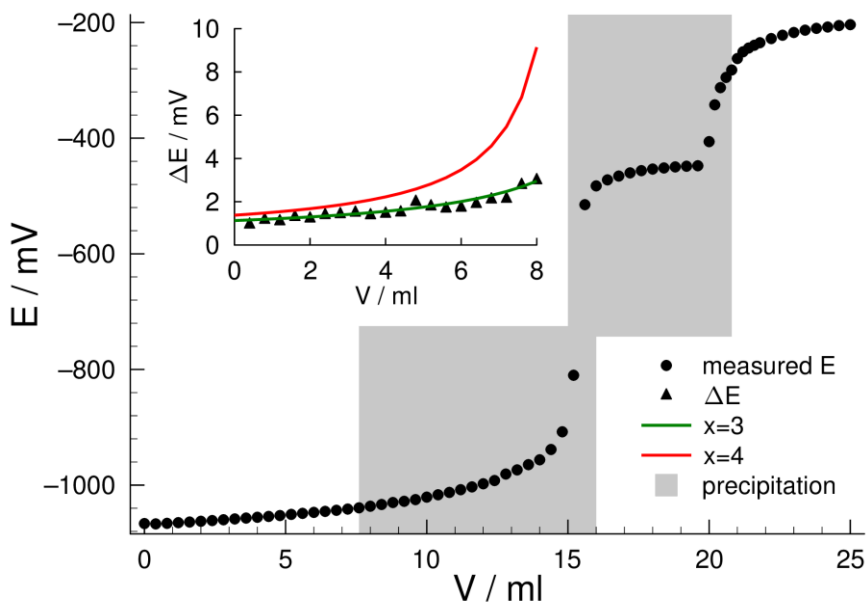
A feltételezett komplex ionok geometriai optimalizálását és a frekvencialízisét sűrűségfüggvény számításokkal végeztük, B3LYP funkcionált alkalmazva SDD bázison az ónra, és 6-31+G\*\* bázison az oxigén- és hidrogénatomokra.

### 3. Eredmények és tárgyalásuk

#### 3.1. Potenciometriás mérések

Annak érdekében, hogy meg tudjuk becsülni a fémion:hidroxid arányt, potenciometriás vizsgálatokat végeztünk  $\text{H}_2/\text{Pt}$  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.



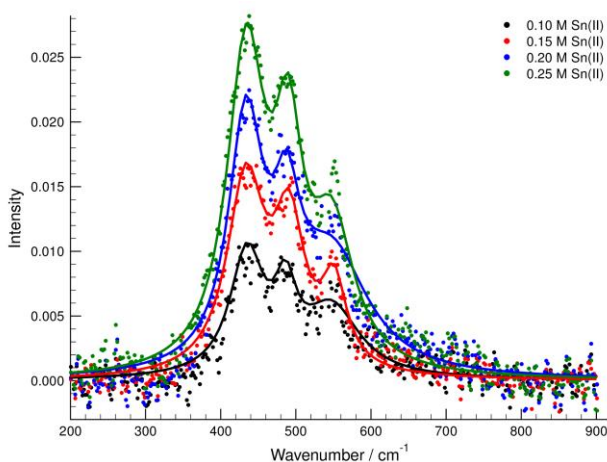
A titrálás eredményét az 1. ábrán mutatja. Látható, hogy a rendszer 7,60 ml és 20,80 ml hozzáadott sósavmennyiség között, csapadékképződés miatt inhomogénné válik. Az inhomogenitás miatt csupán a titrálási görbe első része volt kiértékelhető. Ebben a tartományban csak a többlet NaOH semlegesítődik a hozzáadott sav hatására. A megfigyelt cellapotenciál változása a szabad hidroxidion koncentrációjától függ, amit a keletkező komplex összetétele határoz meg. Az elméleti  $\Delta E$  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.

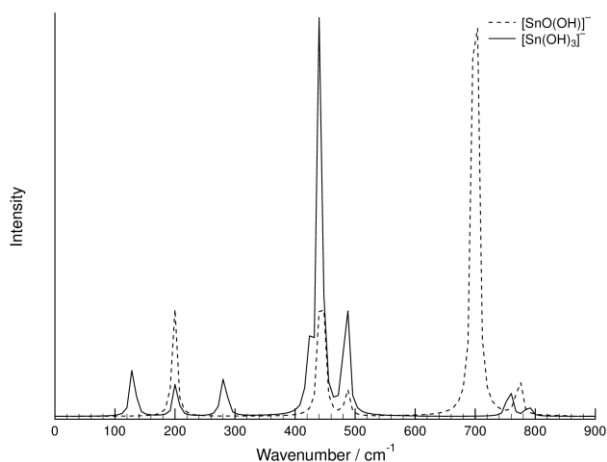
Az Sn(II)-ion esetén a 4 M-os NaOH oldatban képződött komplexnek két csúcsa van 430 és 480  $\text{cm}^{-1}$  környékén (2. ábra). A harmadik csúcs 580  $\text{cm}^{-1}$  környékén ón(IV) tartalmú részecskék képződésének tudható be, melyek az oxidáció következtében keletkeztek. A spektrum alakja a növekvő 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  $430\text{ cm}^{-1}$  és  $480\text{ cm}^{-1}$  környékén, csakúgy, mint a kísérleti spektrumon, míg a  $[\text{SnO}(\text{OH})]^-$  komplex  $700\text{ cm}^{-1}$  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.**

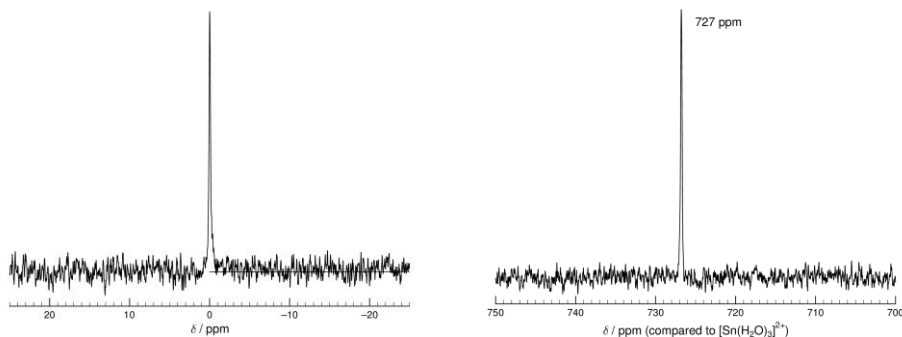
	N	$r_{\text{Pb-O}}$ (Å)	$r_{\text{Pb=O}}$ (Å)	Raman peaks ( $\text{cm}^{-1}$ )
Kísérlet				
minta	-	2.216		355w, 424s <sup>a</sup> (377w, 419sd <sup>b</sup> )
<i>Ab initio</i>				
$[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$	3	2.232	-	370s, 413s
$[\text{PbO}(\text{OH})_2]^{2-}$	3	2.430	2.050	222w, 256w, 523s
$[\text{PbO}(\text{OH})]$	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  $^{117}\text{Sn}$  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  $727\text{ ppm}$  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  $^{117}\text{Sn}$  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 számítások 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.