

Instytut Chemii UMCS  
Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej  
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Wanda BRZYSKA, Włodzimierz HUBICKI

### O fumaranach lantanowców i itru

О фумаратах лантанидов и иттрия

On the Fumarates of Lanthanons and Yttrium

Fumarany lantanowców są mało znane. W piśmiennictwie można spotkać wzmianki o niektórych właściwościach fumaranu ceru [1], europu [2] i itru [3]. Dwornikowa, Sewostijanow i Ambrożij [4] otrzymali fumarany ceru, neodymu i samaru oraz przebadali ich rozkład termiczny wyznaczając stałe dehydratacji.

Celem niniejszej pracy było otrzymanie fumaranów dostępnych lantanowców lekkich, ciężkich i itru, przebadanie ich składu i niektórych właściwości oraz budowy. W toku pracy stosowano następujący sposób postępowania.

Tlenek czystego lantanowca (ok. 99,9%) rozpuszczano w 2n HCl. Otrzymany roztwór odparowywano prawie do sucha celem usunięcia nadmiaru kwasu, po czym rozcieńczano wodą do otrzymania ok. 0,5% roztworu względem  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . Następnie dodawano po kropli, na gorąco, przy intensywnym mieszaniu równoważną ilość wodnego roztworu fumaranu amonu (fumaran amonu otrzymywano przez zobojętnienie kwasu fumarowego równoważną ilością amoniaku). W miarę dodawania odczynnika wytrącał się powoli osad fumaranu lantanowca. Po godzinie wygrzewania osad odsączano, przemywano wodą i suszono na powietrzu do uzyskania stałej masy. Otrzymano w ten sposób fumarany: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Lu i Y. Fumarany: La, Ce, Gd, Dy, Yb, Lu i Y są bezbarwne; fumaran Sm — kremowy, Pr — zielony, Nd — różowofioletowy, erbu — różowy. Wszystkie otrzymane sole są krystaliczne, dobrze sącające się i łatwe do przemycia. Fumarany lantanu i ceru tworzą tłuste w dotyku, puszyste i objętościowe osady o połysku jedwabistym. Fumarany prazeodymu i neodymu są drobnokrystaliczne. Wytrącają się w postaci pyłącego się proszku. Fumarany Gd, Dy, Yb, Lu i Y są grubokry-

staliczne. Osady ich bardzo szybko opadają na dno. Fumarany ogrzewane tracą wodę krystalizacyjną, a następnie prażone zwęglają się i przechodzą w tlenki.

Celem ustalenia składu otrzymanych soli wyznaczano współczynnik  $a_d$  określający stosunek masy soli do masy tlenu (otrzymanego przez prażenie preparatu do 900°) i porównywano ze współczynnikiem  $a_t$  obliczonym teoretycznie. Wyniki przedstawiono w tab. 1.

Tabela 1

Sól	$a_t$	$a_d$	$v$ %
$\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	2,342	2,235	0,5
$\text{Ce}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	2,122	2,136	0,4
$\text{Pr}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	2,366	2,340	0,4
$\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	2,512	2,530	0,4
$\text{Sm}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	2,154	2,177	1,0
$\text{Gd}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	2,109	2,124	2,0
$\text{Dy}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	2,080	2,100	0,2
$\text{Er}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	1,957	1,962	0,3
$\text{Yb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	1,929	1,941	0,6
$\text{Lu}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	2,010	2,020	0,1
$\text{Y}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	2,631	2,634	0,2

Jak wynika z analizy, fumarany tworzą sole uwodnione o stosunku molowym  $\text{Ln}:\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4=2:3$ , co odpowiada dwupodstawnym solom. Mimo rozmieszczenia grup karboksylowych w położeniu trans tworzą się sole obojętne.

Następnie wyznaczono rozpuszczalności fumaranów w wodzie w temperaturze pokojowej. W tym celu wysuszony osad wsypywano do kolb miarowych o pojemności 500 cm<sup>3</sup> napełnionych wodą redestylowaną i umieszczano je w mieszadle mechanicznym, poruszającym się z prędkością 10 obr./min. Osad mieszano przez 24 godz.

Po opadnięciu osadu nasycony roztwór przesączało przez sączek szklany Schott G4, odmierzano po 100 cm<sup>3</sup> i na gorąco wytrącano szczawiany lantanowców, a te z kolei przeprowadzano w tlenki. Masę tlenków ważono i obliczano rozpuszczalność badanej soli na podstawie 5—7 wyników. Rozrzut wyników charakteryzuje współczynnik zmienności  $v$  wyrażony w procentach, obliczony na podstawie wzoru Studenta. Uzyskane wyniki podano w tab. 2.

Tabela 2

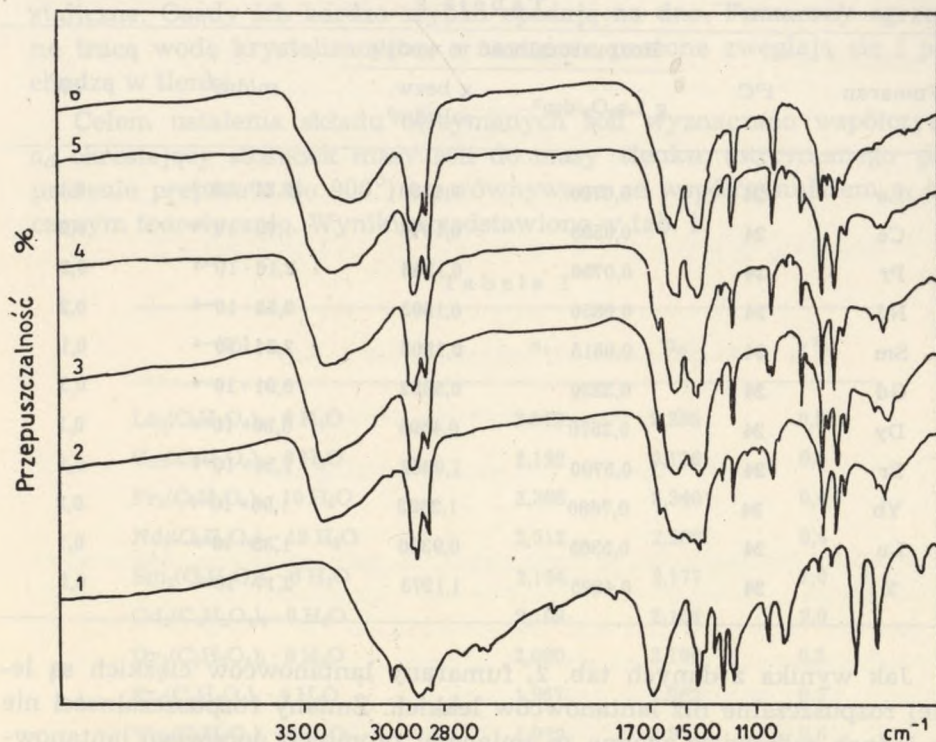
Fumaran	t°C	Rozpuszczalność w wodzie		m/dm <sup>3</sup>	v %
		g Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup>	g bezw. soli/dm <sup>3</sup>		
La	24	0,0720	0,1369	2,21 · 10 <sup>-4</sup>	0,1
Ce	24	0,0595	0,1076	1,73 · 10 <sup>-4</sup>	0,2
Pr	24	0,0750	0,1345	2,16 · 10 <sup>-4</sup>	0,2
Nd	24	0,0850	0,1593	2,52 · 10 <sup>-4</sup>	0,2
Sm	24	0,0815	0,1503	2,34 · 10 <sup>-4</sup>	0,1
Gd	24	0,3230	0,5852	8,91 · 10 <sup>-4</sup>	0,3
Dy	24	0,2570	0,4595	6,86 · 10 <sup>-4</sup>	0,1
Er	24	0,5790	1,0242	1,51 · 10 <sup>-3</sup>	0,1
Yb	24	0,7680	1,3393	1,95 · 10 <sup>-3</sup>	0,2
Lu	24	0,5365	0,9330	1,35 · 10 <sup>-3</sup>	0,1
Y	24	0,4895	1,1273	2,17 · 10 <sup>-3</sup>	0,2

Jak wynika z danych tab. 2, fumarany lantanowców ciężkich są lepiej rozpuszczalne niż lantanowców lekkich. Zmiany rozpuszczalności nie są jednak całkowicie zgodne ze zmianami promienia jonowego lantanowca. Najlepiej rozpuszczalną solą jest fumaran itru.

Fumarany lantanowców są o wiele trudniej rozpuszczalne niż izomeryczne maleiniany [1, 5]. Jest to zapewne spowodowane odmienną budową cząsteczki. U maleinianów ze względu na położenie grup karboksylowych w położeniu *cis*, dwie wartościowości Ln<sup>+3</sup> mogą być wysyczone jonami karboksylowymi należącym do tej samej cząsteczki kwasu, a u fumaranów jest to niemożliwe ze względów sterycznych. Jest oczywiste, że jeden atom lantanowca może się połączyć z atomem tlenu jednej grupy karboksylowej. Tlen drugiej grupy karboksylowej łączy się z drugim atomem metalu itd. Rozpatrując w ten sposób budowę dochodzi się do trójwymiarowego usieciowania i bardzo dużej cząsteczki. Wielkość kompleksu wielordzeniowego jest powodem, że związek jest trudno rozpuszczalny w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych.

Celem sprawdzenia budowy otrzymanych preparatów zarejestrowano widma IR kwasu fumarowego (ryc. 1), fumaranów: La, Ce, Pr, Nd, Sm (ryc. 1), Gd, Dy, Er, Yb, Lu, Y (ryc. 2).

Pomiary przeprowadzono na spektrofotometrze UR-20 w zakresie 5000—500 cm<sup>-1</sup>. Próbkę przygotowywano przez rozcieranie substancji z nujolem i analizowano między płytkami solnymi.



Ryc. 1. Widma IR: 1 — kwasu fumarowego, 2 — fumaranów La, 3 — Ce, 4 — Pr, 5 — Nd, 6 — Sm

Kwas fumarowy wykazuje silne pasmo absorpcji charakterystyczne dla grupy  $\text{—COOH}$  ok.  $1680\text{ cm}^{-1}$  i  $1430\text{ cm}^{-1}$ . W widmie preparowanych soli zanika pasmo absorpcji ok.  $1680\text{ cm}^{-1}$ , a pojawia się bardzo wyraźne pasmo charakterystyczne dla jonu karboksylanowego ok.  $1530\text{ cm}^{-1}$ .

Pasma absorpcji — szerokie: około  $3500\text{—}3200\text{ cm}^{-1}$  i słabsze: około  $1610\text{ cm}^{-1}$  — świadczą o istnieniu wody krystalizacyjnej w cząsteczkach badanych soli.

Na podstawie widm podczerwieni można stwierdzić, że w fumaranach lantanowców występuje wiązanie jonowe między metalem a tlenem grupy karboksylowej.

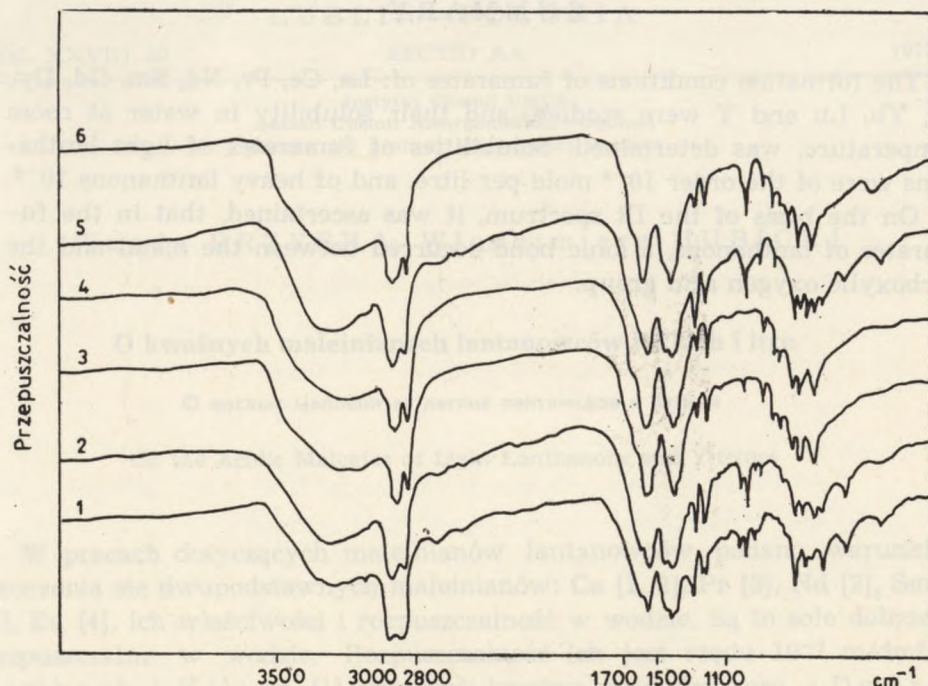


Рис. 2. Widma IR fumarанов: 1 — Gd, 2 — Dy, 3 — Er, 4 — Yb, 5 — Lu, 6 — Y

#### PIŚMIENNICTWO

1. Rimbach E., Kilian H. F. C.: *Ann.* **368**, 119 (1909).
2. McCoy H.: *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 2455 (1939).
3. Tanatar S., Woljanski J.: *Russ. Phys. Chem. Ges.* **42**, 568 (1910).
4. Дворникова Л. М., Севостьянов В. П., Амброжий М. Н.: Исследования в области химии редкоземельных элементов. Сборник статей под ред. Мерцлина. Издат. Саратовского университета 1969.
5. Gmelin-Kraut's: *Handbuch der anorganischen Chemie.* Heidelberg 1932.

#### РЕЗЮМЕ

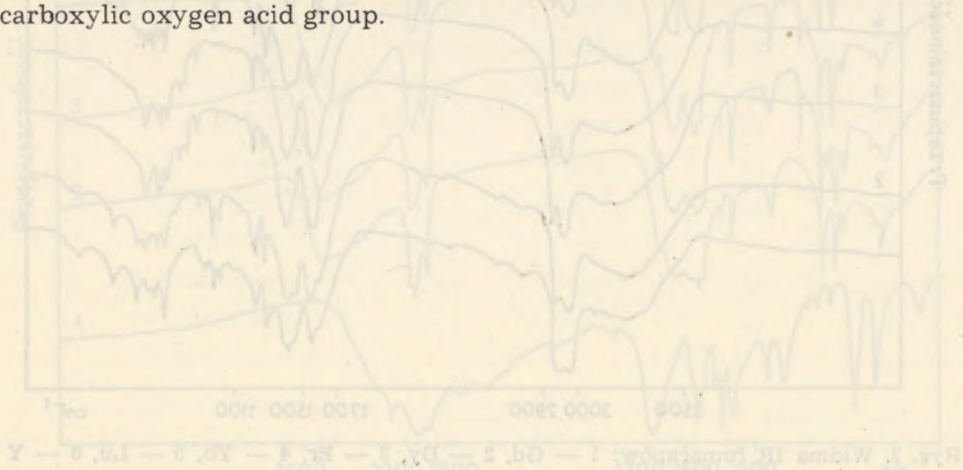
Исследовались условия образования фумаровокислых солей: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Lu, Y, их состав и определялась их растворимость в воде при комнатной температуре. Растворимость фумаратов легких лантанидов — это растворимость порядка  $10^{-4}$  м/дм<sup>3</sup>, а тяжелых —  $10^{-3}$  м/дм<sup>3</sup>.

На основе спектров IR установлено, что в фумаратах лантанидов между металлом и кислородом карбоксильной группы наблюдается ионная связь.

SUMMARY

The formation conditions of fumarates of: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Lu and Y were studied, and their solubility in water at room temperature, was determined. Solubilities of fumarates of light lanthanons were of the order  $10^{-4}$  mole per litre, and of heavy lanthanons  $10^{-3}$ .

On the basis of the IR spectrum, it was ascertained, that in the fumarates of lanthanons, a ionic bond occurred between the metal and the carboxylic oxygen acid group.



Резюме  
 Исследованы условия образования фумаратов лантаноидов La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Lu, Y. Их растворимость в воде при комнатной температуре. Растворимость фумаратов легких лантаноидов — это растворимость порядка  $10^{-4}$  м/л, а тяжелых —  $10^{-3}$  м/л.  
 На основе спектров ИР установлено, что в фумаратах лантаноидов имеет место образование ионной связи между металлом и кислородом карбоксильной группы.

RESUME  
 Conditions of formation of lanthanum fumarates of La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Lu, Y were studied. Their solubility in water at room temperature was determined. The solubility of fumarates of light lanthanons was of the order  $10^{-4}$  mole per litre, and of heavy lanthanons  $10^{-3}$  mole per litre.  
 On the basis of IR spectra it was ascertained that in lanthanum fumarates an ionic bond occurred between the metal and the carboxylic oxygen acid group.

ZUSAMMENFASSUNG  
 Die Bildungsbedingungen von Lanthanumfumaraten von La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Lu, Y wurden untersucht. Ihre Löslichkeit in Wasser bei Raumtemperatur wurde bestimmt. Die Löslichkeit von Fumaraten leichter Lanthanoide betrug die Ordnung  $10^{-4}$  Mol pro Liter, die der schweren Lanthanoide  $10^{-3}$  Mol pro Liter.  
 Auf Grund der IR-Spektren wurde festgestellt, dass in Lanthanumfumaraten eine ionische Bindung zwischen dem Metall und dem Sauerstoff der Carboxylgruppe auftritt.