

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej

Wanda BRZYSKA, Janina MARSZAŁ, Danuta WAŃCZOWSKA

Dwufenylooctany niektórych kationów III- i II-wartościowych

Дифенилоацетаты некоторых катионов III и II-валентных

Diphenyloacetates of some III and II-valence Cations

Kwas dwufenylooctanowy (α -karboksylowy) zwany kwasem dwufenylooctanowym jest substancją krystaliczną, trudno rozpuszczalną w wodzie [1]. Do chwili obecnej otrzymano i zbadano tylko nieliczne kompleksy kwasu dwufenylooctanowego. Krasowski, Pirkes i Kurbatowa [2] otrzymali dwufenylooctany La i lantanowców w formie uwodnionych, izostrukтурalnych soli, bardzo trudno rozpuszczalnych w wodzie. Dwufenylooctany La i lantanowców ogrzewane tracą wodę krystalizacyjną, a następnie zachodzi rozkład bezwodnych soli do tlenków.

Celem niniejszej pracy było otrzymanie dwufenylooctanów Fe(III), In(III), Cr(III), Al(III), Cu(II), Pb(II), Zn(II) i Cd(II).

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki: $(C_6H_5)_2CHCOOH$ cz.d.a. Fluka AG, Buchs SG, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ cz.d.a., $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ cz.d.a., $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ cz.d.a., $InCl_3$ cz.d.a., $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ cz.d.a., $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ cz.d.a., $CdSO_4 \cdot 8H_2O$ cz.d.a., $Pb(NO_3)_2$ cz.d.a. — POCh — Gliwice, woda amoniakalna 20% — Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej UMCS.

0,2 M roztwór dwufenylooctanu amonu przygotowano przez rozpuszczenie zawiesziny kwasu dwufenylooctanowego (42,5 g kwasu w 500 cm^3 wody) w równoważnej ilości wody amoniakalnej na gorąco i rozcieńczenie roztworu do objętości 1 dm^3 ($pH\ 5-5,5$).

Aparatura: spektrofotometr UR-20, dyfraktometr DRON-2, polarograf OH-104.

Preparatyka kompleksów. Dwufenylooctany Al(III), In(III), Cr(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Cd(II) i Pb(II) otrzymano przez działanie na gorące roztwory odpowiednich soli równoważną ilością 0,2 M roztworu dwufenylooctanu amonu o $pH\ 5-5,5$. Wydzielane osady odsączano, przemywano wodą do zaniku anionów pochodzących z soli wyjściowej i suszono w temp. 303K do stałej masy.

Analiza elementarna. Zawartość węgla i wodoru w otrzymanych kompleksach oznaczano na podstawie analizy elementarnej; zawartość Fe(III), Cr(III), Al(III), In(III), Cu(II), Zn(II) przez prażenie preparatów do tlenków w odpowiednich temperaturach, Pb(II) i Cd(II) – metodą fosforanową. Uzyskane wyniki podano w tab. 1.

Widma IR. Widma IR otrzymanych kompleksów zarejestrowano na spektrofotometrze UR-20 w zakresie 4000–400 cm^{-1} . Próbkę przygotowano w postaci pastylek z KBr. Uzyskane wyniki podano w tab. 2.

Widma rentgenowskie. Widma rentgenowskie dwufenylooctanów Al(III), In(III), Cr(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) zarejestrowano na dyfraktometrze DRON-2 z użyciem promieniowania lampy miedzianej CuK_α z filtrem. Stosowano metodę proszkową Debye'a–Scherrera (tab. 3, 4).

Wyznaczanie rozpuszczalności. Wyznaczono rozpuszczalności otrzymanych dwufenylooctanów w wodzie w temp. 278K. Stężenie kationów w nasyconym roztworze oznaczono po 50-krotnym zatężeniu, Al(III), In(III), Cr(III), Fe(III) metodą wodorotlenkową oraz metodą polarograficzną, Cu(II) – metodą tereftalanową [3], Zn(II), Cd(II) i Pb(II) – metodą fosforanową.

OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Dwufenylooctany Al(III), In(III), Cr(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Cd(II) i Pb(II) otrzymano na drodze podwójnej wymiany przez działanie na gorące roztwory rozpuszczalnych soli tych kationów dwufenylooctanem amonu o pH 5–5,5. Wytrącają się one w postaci drobnokrystalicznych, dobrze sączących się osadów. Dwufenylooctany Al(III), In(III), Zn(II), Cd(II) i Pb(II) są bezbarwne, Fe(III) – o barwie żółtej, Cr(III) – szaroniebieskiej, Cu(II) – niebieskiej.

W tab. 1 podano wyniki analizy elementarnej, na podstawie której ustalono wzory otrzymanych kompleksów. Dwufenylooctany kationów II-wartościowych otrzymano w formie hydratów o ogólnym wzorze $\text{Me}^{\text{II}}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, gdzie $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}$. $n = 0,5–6$, dwufenylooctan chromu jako $\text{Cr}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a dwufeniany Al, In i Fe w postaci zasadowych soli o ogólnym wzorze $\text{Me}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, gdzie $n = 4–8$.

Tab. 1. Skład procentowy dwufenylooctanów Al(III), In(III), Cr(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Cd(II) i Pb(II)

Kompleks	% Me		% C		% H	
	obliczono	znaleziono	obliczono	znaleziono	obliczono	znaleziono
$\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5,00	4,99	62,47	62,37	5,98	5,97
$\text{In}(\text{OH})(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	16,45	16,54	48,15	48,41	5,63	5,66
$\text{Cr}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	7,03	7,03	68,18	68,15	5,31	5,28
$\text{Fe}(\text{OH})(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	8,99	9,07	54,10	54,24	5,96	6,00
$\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	12,61	12,72	66,70	67,30	4,80	4,61
$\text{Pb}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	32,02	32,00	51,93	51,67	3,72	3,68
$\text{Zn}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10,98	10,99	56,42	56,49	5,74	5,58
$\text{Cd}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	20,68	20,75	61,81	62,02	4,25	4,26

Zarejestrowano widma IR kwasu dwufenylooctowego i otrzymanych dwufenylooctanów (tab. 2). Kwas dwufenylooctowy wykazuje silne pasma absorpcji ok. 3020 cm^{-1} , 2910 cm^{-1} , 2820 cm^{-1} drgań walencyjnych grupy C-H w związkach aromatycznych, 1850 cm^{-1} – pasmo drgań deformacyjnych C-H, 1710 cm^{-1} – pasmo drgań grupy -COOH; 1610 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} – pasma drgań pierścienia, 1410 cm^{-1} i 1340 cm^{-1} – pasma drgań grupy C-OH występujących w dimerach kwasów karboksylowych, 1190 cm^{-1} – pasma drgań deformacyjnych pierścienia.

Po przejściu kwasu w sól zanikają pasma absorpcji ok. 1710 cm^{-1} , a pojawiają się pasma absorpcji ok. 1580 cm^{-1} i 1420 cm^{-1} , wywołane asymetrycznymi i symetrycznymi drganiami grup -COO^- oraz pasma absorpcji z maksimum ok. 3430 cm^{-1} i 1610 cm^{-1} , charakterystyczne dla uwodnionych soli. W widmie dwufenylooctanu Al(III), In(III) i Fe(III) występuje pasmo absorpcji ok. 3650 cm^{-1} drgań walencyjnych swobodnej grupy OH, co świadczy o zasadowym charakterze soli. Pasma absorpcji ok. $430\text{--}420\text{ cm}^{-1}$ wskazują na jonowy charakter wiązania metal-tlen.

Tab. 2. Częstotliwość maksimum pasm absorpcji w widmach IR dwufenylooctanów kationów III- i II-wartościowych (cm^{-1})

Dwufenylooctany									Przyporządkowanie drgań
Al	In	Cr	Fe	Cu	Zn	Cd	Pb		
3650	3650	—	3650	—	—	—	—	—	drzania walencyjne swobodnej grupy OH
3420	3420	3420	3420	3430	3430	3430	3430	3430	drzania walencyjne OH uwodnionych soli
3030	3030	3030	3030	3030	3030	3030	3030	3030	drzania walencyjne grupy C-H
2930	2930	2930	2930	2930	2930	2930	2930	2930	drzania walencyjne grupy C-H
1610	1610	1610	1610	1610	1610	1620	1620	1620	drzania HOH
1590	1550	1560	1570	1560	1580	1580	1570	1570	drzania asymetryczne COO^-
1510	1510	1510	1510	1510	1510	1510	1510	1510	drzania pierścienia
1460	1460	1460	1460	1460	1460	1460	1460	1460	drzania pierścienia
1420	1420	1420	1420	1420	1420	1420	1420	1420	plaskie deformacyjne drzania C-H i symetryczne walencyjne COO^-
1230	1230	1230	1230	1230	1230	1230	1230	1230	drzania walencyjne C-O
1040	1040	1040	1040	1040	1040	1040	1040	1040	drzania pierścienia
930	930	930	930	930	930	930	930	930	symetryczne walencyjne drzania pierścienia
750	750	750	750	750	750	750	750	750	
700	700	700	700	700	700	700	700	700	
660	660	660	650	650	650	650	650	650	drzania deformacyjne C-H
580	570	560	560	560	560	560	560	560	
430	430	430	430	430	430	430	430	430	wiazanie metal-tlen

Celem sprawdzenia struktury krystalicznej otrzymanych dwufenylooctanów Al(III), In(III), Cr(III), Fe(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) i Pb(II) zarejestrowano widma rentgenowskie w zakresie $2Q = 6\text{--}80^\circ$. Na podstawie analizy tych widm stwierdzono, że otrzymane kompleksy są związkami krystalicznymi, charakteryzującymi się niską symetrią, gdyż refleksy interferencyjne zanikają przy niezbyt dużych kątach ($2Q \approx 50^\circ$). Pierwsze refleksy interferencyjne występują przy bardzo małych kątach odbłytku ($2Q = 6^\circ$), co świadczy o dużych rozmiarach elementarnej komórki sieciowej. Otrzymane wyniki podano w tab. 3-5, przyjmując maksymalne natężenie $I_0 = 100$. Z uzyskanych danych wynika, że otrzymane kompleksy różnią się strukturą krystaliczną. Dwufeniany kationów II-wartości-

Tab. 3. Dane analizy rentgenograficznej dwufenylloctanów
Al(III), In(III), Cr(III), Fe(III)

Al		In		Cr		Fe	
I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)
73,2	13,19	100,0	13,39	8,7	15,24	78,6	11,19
41,0	11,63	47,3	11,48	12,2	13,64	75,0	10,53
7,9	9,12	35,1	10,53	27,3	8,85	54,8	9,51
12,6	6,92	13,0	9,12	8,1	7,69	26,2	7,56
15,8	6,37	9,9	8,12	5,8	7,08	26,2	7,08
16,3	6,11	25,9	6,86	12,2	6,19	46,4	5,99
38,4	5,61	33,6	6,61	9,3	5,61	55,9	5,61
38,9	5,37	10,6	0,07	12,2	5,13	72,6	5,10
54,2	4,93	18,3	5,75	100,0	4,42	78,6	4,82
66,3	4,67	32,8	5,25	17,4	4,04	100,0	4,48
100,0	4,44	38,9	4,70	19,8	3,79	98,9	4,42
43,7	4,00	59,5	4,40	18,0	3,49	66,7	4,15
51,6	3,78	9,2	4,17	9,3	3,13	72,7	3,90
35,8	3,49	19,1	3,82	13,9	2,93	70,2	3,79
17,9	3,12	23,7	3,48	6,4	2,76	65,5	3,48
12,1	2,99	7,6	3,14			44,0	3,33
3,2	2,41	10,7	2,81			35,7	3,13
5,3	2,31	13,0	2,76			30,9	3,02
5,8	2,19	6,1	2,61			21,4	2,91
4,8	2,06	4,6	2,53			22,6	2,76
3,2	1,97	5,3	2,46			15,5	2,71
		9,9	2,40			6,0	2,54
		6,9	2,32				
		6,8	2,29				
		9,2	2,19				

Tab. 4. Dane analizy rentgenograficznej dwufenylloctanów
Cu(II), Zn(II)

Cu		Cu		Zn		Zn	
I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)
100,0	14,25	24,8	3,42	100,0	14,25	10,7	2,20
59,7	13,00	19,9	3,25	74,0	11,78	7,5	2,13
67,2	11,63	13,7	3,12	94,8	10,78	4,9	2,11
18,6	10,65	15,0	3,06	48,7	8,34	2,9	2,08
16,4	7,76	11,1	2,94	8,1	7,56	9,7	2,01
19,5	7,08	11,1	2,89	41,0	6,91	7,1	1,98
7,5	6,46	10,2	2,78	5,2	6,19	9,7	1,93
13,3	6,23	14,2	2,71	12,3	5,30	4,9	1,86
15,5	5,86	13,3	2,63	89,6	4,92	7,8	1,79
28,7	5,30	13,3	2,68	29,5	4,77	5,8	1,77
29,2	5,06	8,9	2,32	39,6	4,62		
66,7	4,84	8,0	2,30	53,3	4,35		
32,3	4,72	10,2	2,22	47,1	4,15		
50,0	4,59	9,7	2,11	51,9	3,93		
38,5	4,43	9,7	2,06	42,5	3,80		
40,7	4,23	8,1	2,04	72,7	3,57		
38,5	4,04	8,0	1,97	34,3	3,37		
19,0	3,83	5,8	1,92	11,7	3,18		
24,3	3,69	4,0	1,84	29,6	3,04		
21,2	23,50	4,4	1,79	13,3	2,87		
				39,6	2,74		
				7,8	2,65		
				10,7	2,59		
				4,2	2,53		
				7,1	2,46		
				12,0	2,42		
				9,7	2,37		
				8,4	2,32		
				3,6	2,25		

Tab. 5. Dane analizy rentgenograficznej dwufenylooctanów Cd(II) i Pb(II)

Cd		Cd		Pb		Pb	
I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)
100,0	16,67	10,9	3,70	100,0	11,94	13,0	2,92
91,6	15,50	4,2	3,54	29,5	11,33	9,6	2,88
93,2	14,73	7,3	3,44	29,8	10,40	18,5	2,83
59,5	13,19	5,2	3,37	70,2	9,31	7,8	2,73
40,2	11,79	6,8	3,26	33,5	8,58	22,6	2,68
34,9	11,05	6,3	3,17	4,1	7,37	9,4	2,61
14,1	8,50	8,3	3,09	16,4	6,55	14,4	2,56
10,9	7,89	6,3	2,98	20,1	6,19	15,1	2,50
21,4	7,19	6,3	2,94	22,6	6,06	8,6	2,40
14,1	6,70	5,2	2,88	4,8	5,75	8,6	2,31
14,1	6,15	8,3	2,82	17,4	5,53	10,3	2,29
14,6	5,64	4,7	2,69	8,9	5,43	4,5	2,23
35,4	5,43	5,2	2,59	43,2	5,12	4,5	2,20
24,5	5,27	7,8	2,44	42,1	4,95	8,6	2,18
13,5	4,98	6,3	2,37	4,5	4,74	8,6	2,16
26,6	4,82	5,2	2,27	6,5	4,57	10,6	2,12
13,5	4,35	4,2	2,21	39,3	4,27	8,7	2,06
12,5	4,15	6,3	2,16	44,2	4,11	7,8	2,04
14,6	3,96	5,2	2,09	19,2	3,96	8,2	1,99
10,9	3,80	5,2	1,99	17,4	3,90	6,2	1,94
				13,0	3,75	7,8	1,93
				23,3	3,61	4,5	1,89
				26,7	3,45	6,8	1,84
				20,6	3,36	7,2	1,79
				31,9	3,29	6,8	1,75
				26,4	3,16	5,5	1,73
				29,8	3,11	4,5	1,68
				20,6	2,97	6,8	1,66
						3,1	1,60

Tab. 6. Rozpuszczalność dwufenylooctanów kationów III- i II-wartościowych w wodzie w 298K

Kompleks	Rozpuszczalność bezwodnej soli	
	g/dm ³	M/dm ³
Al(OH)(C ₁₄ H ₁₁ O ₂) ₂ ·4H ₂ O	0,006	1,3·10 ⁻⁵
In(OH)(C ₁₄ H ₁₁ O ₂) ₂ ·8H ₂ O	0,011	2,0·10 ⁻⁵
Cr(C ₁₄ H ₁₁ O ₂) ₃ ·3H ₂ O	0,003	5,0·10 ⁻⁵
Fe(OH)(C ₁₄ H ₁₁ O ₂) ₃ ·7H ₂ O	0,015	3,1·10 ⁻⁵
Cu(C ₁₄ H ₁₁ O ₂) ₂ ·H ₂ O	0,076	1,58·10 ⁻³
Pb(C ₁₄ H ₁₁ O ₂) ₂ ·H ₂ O	0,076	1,2·10 ⁻⁴
Zn(C ₁₄ H ₁₁ O ₂) ₂ ·6H ₂ O	0,555	1,0·10 ⁻³
Cd(C ₁₄ H ₁₁ O ₂) ₂ ·0,5H ₂ O	1,126	2,0·10 ⁻³

ciowych charakteryzują się większym stopniem krystaliczności niż dwufenylooctany kationów III-wartościowych.

Wyznaczono także rozpuszczalność w wodzie otrzymanych dwufenylooctanów w temp. 298K. Uzyskane wyniki podano w tab. 6. Jak wynika z uzyskanych danych, dwufenylooctany kationów Cu(II), Zn(II), Cd(II) i Pb(II) są znacznie lepiej rozpuszczalne niż kationy Al(III), In(III), Cr(III) i Fe(III). Dwufenylooctany kationów III-wartościowych są bardzo trudno rozpuszczalne w wodzie i mogą być wydzielane praktycznie ilościowo z roztworów ich soli działaniem dwufenylooctanu amonu.

PIŚMIENNICTWO

1. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. Verlag von I. Springer, Berlin 1926.
2. Красовски Т. А., Пиркес С. Б., Курбатова С. В.: Жур. неорг. хим. 23, 385 (1978).
3. Brzyska W., Bobryk H., Hubicki W.: Folia Scientiarum Societatis Lublinensis 21 (1) 49 (1979).

РЕЗЮМЕ

Исследовано условия образования дифенилоацетатов Al(III), In(III), Cr(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Pb(II) количественный состав и растворимость в воде при температуре 298 К. Дифенилоацетаты получено как гидраты с общей формулой $Me^{II}(C_{14}H_{11}O_2)_2 \cdot nH_2O$, где $Me^{II} = Cu, Zn, Cd, Pb, n = 0,5-6$, $Me^{II}(C_{14}H_{11}O_2)_3 \cdot 3H_2O$, где $Me^{III} = Cr$ и как основные соли $Me^{III}(OH)(C_{14}H_{11}O_2)_2 \cdot nH_2O$, где $Me^{III} = Al, In, Fe, n = 4-8$. Зарегистрировано IR и X спектры полученных препаратов и констатировано, что исследованные дифенилоацетаты это низкосимметрические кристаллические соли.

SUMMARY

The formation conditions of diphenylacetates of Al(III), In(III), Cr(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II), their quantitative composition and solubilities in water at a temperature of 298K have been studied. Diphenylacetates were prepared as hydrated salts of the following formulas $Me^{II}(C_{14}H_{11}O_2)_2 \cdot nH_2O$, where $Me^{II} = Cu, Zn, Cd, Pb, n = 0.5-6$, $Me^{III}(C_{14}H_{11}O_2)_3 \cdot 3H_2O$, where $Me^{III} = Cr$ and as basic salts $Me^{III}(OH)(C_{14}H_{11}O_2)_2 \cdot nH_2O$, where $Me^{III} = Al, In, Fe, n = 4-8$. The IR and X spectra of the prepared salts were recorded. It has been found out that the obtained diphenylacetates are crystalline salts with a low symmetry.