

Instytut Chemii UMCS

Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej

Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Wanda BRZYSKA

O preparatyce i niektórych właściwościach trójmelitanów lantanowców i itru

О подготовке и некоторых свойствах тримелитатов лантанидов и иттрия

On the Preparation and some Properties of Trimelitates of Lanthanons and Yttrium

Kwas benzeno-1,2,4-trójkarboksylowy zwany kwasem trójmelitowym jest substancją krystaliczną, dobrze rozpuszczalną w wodzie i alkoholu [1]. W temp. 150°C przechodzi w bezwodnik. W piśmiennictwie można spotkać wzmianki o preparatyce trójmelitanów srebra i baru [2], które otrzymano jako trójpodstawne sole trudno rozpuszczalne w wodzie. Trójmelitany lantanowców nie były dotąd otrzymywane.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Celem niniejszej pracy było otrzymanie soli kwasu trójmelitowego z lantanowcami i itrem, przebadanie ich składu ilościowego i niektórych właściwości.

Do preparatyki trójmelitanów zastosowano tlenki: La, Pr, Nd, Sm, Gd i Y o czystości 99,8%, otrzymane w Zakładzie Chemii Nieorganicznej i Ogólnej UMCS; Dy, Ho, Er, Tm, Yb — 99,9% (prod. Fluka AG), azotan cerawy (prod. POCh — Gliwice) oraz bezwodnik kwasu trójmelitowego cz.d.a. (prod. Fluka AG).

Tlenki lantanowców przeprowadzano w chlorki (cer użyto w postaci azotanu) i w temp. 60—70°C wprowadzano do ich roztworów przy ciągłym mieszaniu równoważną ilość ok. 0,5 m roztworu trójmelitanu amonu (przygotowanego przez rozpuszczenie kwasu trójmelitowego w równoważnej ilości amoniaku). Po wprowadzeniu odczynnika natychmiast zaczęła się

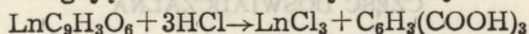
wytrącać osad. Powstający osad wygrzewano przez godzinę w roztworze macierzystym w temp. 60—70°C, a następnie odsączano, przemywano wodą do zaniku jonów chlorkowych i suszono na powietrzu do stałej masy.

Następnie ustalano skład otrzymanych preparatów, wyznaczając współczynnik a_d , określający stosunek masy soli do masy powstałego przez prażenie tlenku, i porównywano ze współczynnikiem a_t , wyliczonym teoretycznie, oraz określano zawartość wody krystalizacyjnej. Otrzymane wyniki podano w tab. 1.

Tab. 1. Skład trójmelitanów lantanowców i itru

Wzór kompleksu	a_t	a_d
$\text{LaC}_9\text{H}_3\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,566	2,587
$\text{CeC}_9\text{H}_3\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,440	2,400
$\text{PrC}_9\text{H}_3\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,682	2,739
$\text{NdC}_9\text{H}_3\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,731	2,674
$\text{SmC}_9\text{H}_3\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,464	2,514
$\text{GdC}_9\text{H}_3\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,408	2,430
$\text{DyC}_9\text{H}_3\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,368	2,414
$\text{HoC}_9\text{H}_3\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,349	2,351
$\text{ErC}_9\text{H}_3\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,334	2,363
$\text{TmC}_9\text{H}_3\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,323	2,365
$\text{YbC}_9\text{H}_3\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,295	2,299
$\text{YC}_9\text{H}_3\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3,260	3,302

Postępując w ten sposób otrzymano trójmelitany: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Y w postaci trójpodstawnych soli krystalizujących z 4 lub 6 cząsteczkami wody, o zabarwieniu charakterystycznym dla jonów Ln^{+3} . Trójmelitany lantanowców strącają się w postaci drobno-kryształicznych, pyłących się osadów, trudno rozpuszczalnych w wodzie, dobrze i szybko sączących się oraz łatwych do przemycia. Pod wpływem mocnych kwasów ulegają rozkładowi w myśl reakcji:



przy czym lantanowce przechodzą do roztworu w postaci odpowiednich soli.

Trójmelitany lantanowców ogrzewane tracą stopniowo wodę krystalizacyjną (tab. 2). Trójmelitany erbu i itru już w temp. 100°C przechodzą w sole bezwodne, gadolinu — w 160°, a sole pozostałych lantanowców — w temp. 180°C zawierają jeszcze 0,5—2 cząsteczek wody. Trójmelitany lantanowców prażone zwęglają się, a następnie przechodzą w tlenki.

Wyznaczono rozpuszczalność trójmelitanów lantanowców w wodzie w temp. 25°C. Rozrzut wyników określono za pomocą współczynnika zmienności v , obliczonego na podstawie wzoru Studenta. Otrzymane wyniki podano w tab. 3.

Jak wynika z uzyskanych danych, trójmelitany lantanowców są solami trudno rozpuszczalnymi w wodzie. Nie obserwuje się u nich regularnej

Tab. 2. Rozpuszczalność trójmelitanów lantanowców i itru w wodzie w temp. 25°C

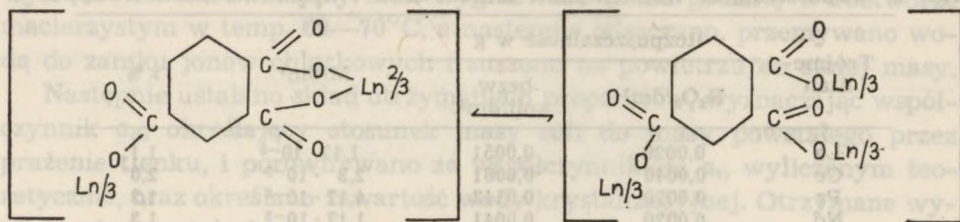
Trójmelitan	Rozpuszczalność w g		M/dm ³	ν %
	R ₂ O ₃ /dm ³	bezw. soli/dm ³		
La	0,0020	0,0051	1,47 · 10 ⁻⁵	1,1
Ce	0,0040	0,0081	2,3 · 10 ⁻⁵	2,0
Pr	0,0070	0,0143	4,17 · 10 ⁻⁵	1,2
Nd	0,0020	0,0041	1,17 · 10 ⁻⁵	1,3
Sm	0,0020	0,0041	1,14 · 10 ⁻⁵	2,1
Sd	0,0010	0,0020	5,5 · 10 ⁻⁶	4,0
Dy	0,0010	0,0020	5,4 · 10 ⁻⁶	2,1
Ho	0,0016	0,0032	8,05 · 10 ⁻⁶	2,2
Er	0,0015	0,0029	7,9 · 10 ⁻⁶	1,0
Tm	0,0015	—	7,7 · 10 ⁻⁵	3,0
Yb	0,0048	0,0100	2,22 · 10 ⁻⁵	2,1
Y	0,0020	0,0065	2,20 · 10 ⁻⁵	1,2

Tab. 3. Dehydratacja trójmelitanów lantanowców i itru

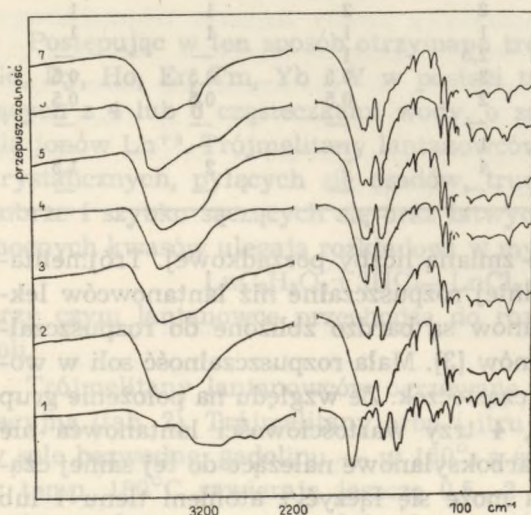
Trójmelitan	Liczba cząsteczek wody w związku w temp.					
	80°C	100°C	120°C	140°C	160°C	180°C
La	2	1,5	1,5	1,5	1,5	1
Ce	3,5	3	2,5	2,5	2	2
Pr	3,5	3	3	2,5	2	2
Nd	5	5	2	2	1	1
Sm	3	3	1	1	1	1
Gd	3	3	2,5	1	—	—
Dy	3	3	3	0,5	0,5	0,5
Ho	3	3	2	0,5	0,5	0,5
Eu	3	—	—	—	—	—
Tm	3	3	1	—	—	—
Yb	4	4	4	2	2	1,5
Y	2	—	—	—	—	—

zmiany rozpuszczalności wraz ze zmianą liczby porządkowej. Trójmelitany lantanowców ciężkich są trudniej rozpuszczalne niż lantanowców lekkich. Rozpuszczalności trójmelitanów są bardzo zbliżone do rozpuszczalności izomerycznych trójmezynianów [3]. Mała rozpuszczalność soli w wodzie jest spowodowana strukturą cząsteczek. Ze względu na położenie grup karboksylowych w pozycji 1, 2, 4 trzy wartościowości lantanowca nie mogą być wysyczone przez jony karboksylanowe należące do tej samej cząsteczki kwasu. Atom lantanowca może się łączyć z atomem tlenu 1 lub 2 grup. Tleny pozostałych grup karboksylowych łączą się z następnymi atomami metalu itd. Tworzy się w ten sposób makrocząsteczka o usieciowaniu przestrzennym, co jest powodem bardzo małej rozpuszczalności trójmelitanów lantanowców w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych.

Zarejestrowano również widma IR kwasu trójmelitowego i trójmelitanów: La, Ce, Pr, Nd, Sm (ryc. 1), Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Y (ryc. 2). Pomiary przeprowadzono na spektrofotometrze UR-20 w zakresie 5000—



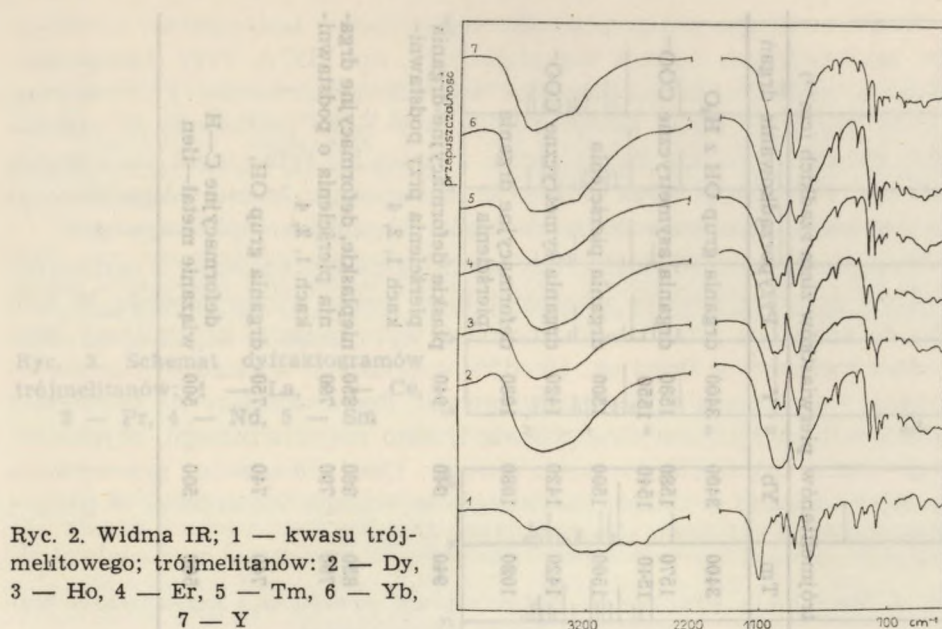
500 cm^{-1} . Próbkę przygotowywano w postaci pastylek z KBr. Kwas trójmelitowy wykazuje bardzo szerokie pasmo absorpcji drgań walencyjnych grup OH w obszarze 3300—2800 cm^{-1} z maksimum 3200 cm^{-1} , na które nakłada się aromatyczne pasmo walencyjne C—H ok. 3100—3000 cm^{-1} ; silne pasmo antysymetrycznych drgań walencyjnych C=O ok. 1710—1680 cm^{-1} , pasmo drgań walencyjnych atomów C w pierścieniu ok. 1510 cm^{-1} , symetrycznych drgań walencyjnych C—O i deformacyjnych OH ok. 1410 cm^{-1} , drgań walencyjnych C—O w dimerach ok. 1295 cm^{-1} , drgań deformacyjnych C—H ok. 1130 cm^{-1} , płaskich deformacyjnych drgań pierścienia przy podstawnikach 1, 2, 4 ok. 920 cm^{-1} oraz niepłaskich deformacyjnych drgań pierścienia ok. 780 cm^{-1} .



Ryc. 1. Widma IR; 1 — kwasu trójmelitowego; trójmelitanów: 2 — La, 3 — Ce, 4 — Pr, 5 — Nd, 6 — Sm, 7 — Gd

Przy przejściu kwasu w sól następuje zmiana widma (tab. 4). Brak pasm absorpcji ok. 1700 cm^{-1} świadczy o nieobecności grup COOH. Szerokie pasmo absorpcji z maksimum ok. 3300 cm^{-1} potwierdza istnienie wody krystalizacyjnej w cząsteczkach, a pasmo absorpcji ok. 500 cm^{-1} wskazuje na wiązanie metal—tlen.

Celem sprawdzenia, czy otrzymane preparaty są krystaliczne, przepro-



Ryc. 2. Widma IR; 1 — kwasu trójmelitowego; trójmelitanów: 2 — Dy, 3 — Ho, 4 — Er, 5 — Tm, 6 — Yb, 7 — Y

wadzone badania rentgenograficzne metodą proszkową Debye'a—Scherrer'a przy użyciu promieniowania $\text{CuK}\alpha$ z filtrem. Pomiar prowadzono na dyfraktometrze DRON-2 w interwale $20:5\text{--}60^\circ$. Otrzymane wyniki przedstawiono na ryc. 3 i 4.

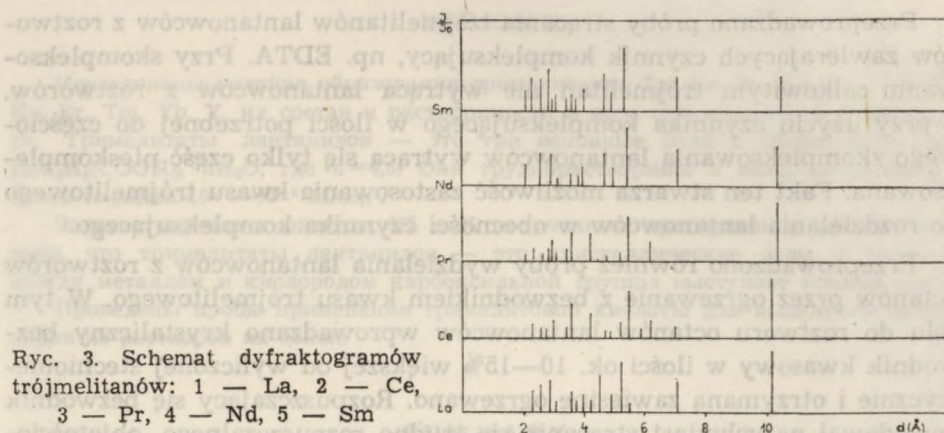
Trójmelitany lantanowców są krystaliczne, przy czym stopień krystaliczności soli lantanowców ciężkich i itru jest znacznie większy niż lantanowców lekkich. Trójmelitany Gd—Tm są izostrukuralne.

Przeprowadzono próby zastosowania kwasu trójmelitowego do wydzielania lantanowców z roztworów ich soli. W tym celu przygotowano roztwór chlorków mieszaniny lantanowców lekkich o $\text{pH}=5,5$ (o stężeniu ok. 16 g/dm^3). Z roztworu pobierano próbki po 25 cm^3 , rozcieńczano wodą do 200 cm^3 i wytrącano lantanowce z jednych próbek w postaci szczawianów, z innych w postaci trójmelitanów. Trójmelitany wytrącano na gorąco przez działanie $0,5 \text{ M}$ roztworem trójmelitanu amonu, stosując 1,5-krotny jego nadmiar. Osad trójmelitanów lantanowców wygrzewano ok. 30 min. na łaźni powietrznej, a następnie sączono na gorąco, przemywano z wodą z dodatkiem odczynnika strącającego, suszono i prażono do tlenków w temp. 900°C . Otrzymane wyniki podano w tab. 5.

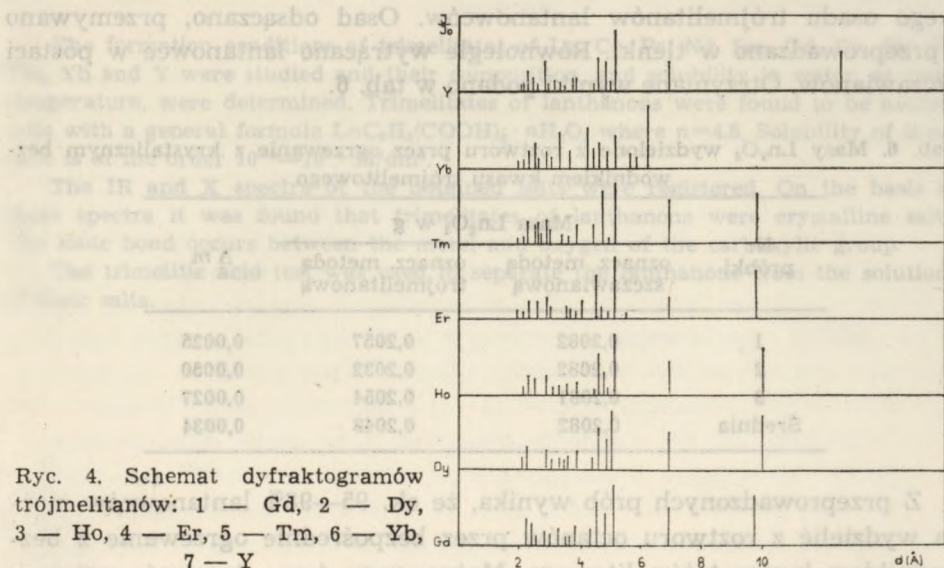
Jak wynika z danych doświadczalnych, lantanowce można wydzielać ilościowo z roztworów ich soli działając trójmelitanem amonu. Wyniki uzyskane metodą trójmelitanową są powtarzalne. Różnice między poszczególnymi wynikami mieszczą się w granicach błędu. Zaletą tej metody jest

Tab. 4. Częstotliwość maksimum pasm absorpcji w widmach IR trójmilitanów pierwiastków ziem rzadkich (cm^{-1})

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Ho	Eu	Tm	Yb	Y	Przyporządkowanie drgań
3300	3400	3300	3300	3300	3400	3400	3400	3400	3400	3400	3400	drgania grup OH z H_2O
1590	1590	1570	1560	1560	1570	1570	1570	1570	1570	1580	1580	drgania asymetryczne COO-
1340	1530	1560	1540	1540	1540	1540	1540	1540	1540	1540	1550	
1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	drgania pierścienia
1400	1400	1400	1420	1420	1420	1420	1420	1420	1420	1420	1420	drgania symetryczne COO-
1080	1080	1080	1080	1080	1080	1080	1080	1080	1080	1080	1080	deformacyjne drgania pierścienia
920	930	920	930	930	940	940	940	940	940	940	940	płaskie deformacyjne drgania pierścienia przy podstawnikach 1, 2, 4
840	840	840	840	840	840	840	840	850	850	860	850	niepłaskie, deformacyjne drgania pierścienia o podstawnikach 1, 2, 4
790	780	780	780	780	790	790	790	790	790	790	790	
750	750	750	750	750	750	750	750	740	740	740	750	drgania grup OH,
500	510	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	deformacyjne C—H związane metal—tlen



Ryc. 3. Schemat dyfraktogramów trójmelitanów: 1 — La, 2 — Ce, 3 — Pr, 4 — Nd, 5 — Sm



Ryc. 4. Schemat dyfraktogramów trójmelitanów: 1 — Gd, 2 — Dy, 3 — Ho, 4 — Er, 5 — Tm, 6 — Yb, 7 — Y

Tab. 5. Masy Ln_2O_3 oznaczone metodą szczawianową i trójmelitanową

Nr próbki	Masa Ln_2O_3 w g		Δm
	oznacz. met. szczawianową	oznacz. met. trójmelitanową	
1	0,4082	0,4080	0,0002
2	0,4076	0,4080	0,0004
3	0,4078	0,4080	0,0002
Średnia	0,4079	0,4080	0,0001

fakt, że trójmelitany lantanowców bardzo łatwo ulegają rozkładowi pod wpływem kwasów mineralnych, dzięki czemu można lantanowce przeprowadzać do roztworu przez zakwaszenie, unikając procesu prażenia.

Przeprowadzono próby strącania trójmelitanów lantanowców z roztworów zawierających czynnik kompleksujący, np. EDTA. Przy skompleksowaniu całkowitym trójmelitan nie wytrąca lantanowców z roztworów, a przy użyciu czynnika kompleksującego w ilości potrzebnej do częściowego skompleksowania lantanowców wytrąca się tylko część nieskompleksowana. Fakt ten stwarza możliwość zastosowania kwasu trójmelitowego do rozdzielania lantanowców w obecności czynnika kompleksującego.

Przeprowadzono również próby wydzielania lantanowców z roztworów octanów przez ogrzewanie z bezwodnikiem kwasu trójmelitowego. W tym celu do roztworu octanów lantanowców wprowadzano krystaliczny bezwodnik kwasowy w ilości ok. 10—15% większej od wyliczonej stechiometrycznie i otrzymaną zawiesinę ogrzewano. Rozpuszczający się bezwodnik powodował natychmiast strącanie się trudno rozpuszczalnego, objętościowego osadu trójmelitanów lantanowców. Osad odsączano, przemywano i przeprowadzano w tlenki. Równolegle wytrącano lantanowce w postaci szczawianów. Otrzymane wyniki podano w tab. 6.

Tab. 6. Masy Ln_2O_3 wydzielone z roztworu przez ogrzewanie z krystalicznym bezwodnikiem kwasu trójmelitowego

Nr próbki	Masa Ln_2O_3 w g		Δm
	oznacz. metodą szczawianową	oznacz. metodą trójmelitanową	
1	0,2082	0,2057	0,0025
2	0,2082	0,2032	0,0050
3	0,2081	0,2054	0,0027
Średnia	0,2082	0,2048	0,0034

Z przeprowadzonych prób wynika, że ok. 95—98% lantanowców można wydzielić z roztworu octanów przez bezpośrednie ogrzewanie z bezwodnikiem kwasu trójmelitowego. Można przy tym stosować roztwory o dużym stężeniu lantanowców, co pozwala na operowanie małymi objętościami roztworu. Przy prowadzeniu procesu na dużą skalę ma to ogromne znaczenie.

PIŚMIENNICTWO

1. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, Verlag Iulius von Springer, Berlin 1926.
2. Barth L., Schreder J.: Ber. 12, 1257 (1879).
3. Brzyska W.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, 31/32 301 (1976/1977).

РЕЗЮМЕ

Исследованы условия образования тримелитатов: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y, их состав и растворимость в воде при комнатной температуре. Тримелитаты лантанидов — это три основные соли с общей формулой $\text{LnC}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n=4,6$. Они труднорастворимы в воде, их растворимость порядка 10^{-5} — 10^{-6} M/dm³.

Зарегистрированы спектры ИК и X полученных препаратов и констатируется, что тримелитаты лантанидов — это кристаллические соли, у которых между металлом и кислородом карбоксильной группы выступает ионная связь.

Проведены пробы применения тримелитовой кислоты для выделения лантанидов из растворов их солей.

SUMMARY

The formation conditions of trimelitates of La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Y were studied and their composition and solubility in water, at room temperature, were determined. Trimelitates of lanthanons were found to be neutral salts with a general formula $\text{LnC}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, where $n=4.6$. Solubility of these salts is of the order 10^{-5} — 10^{-6} M/dm³.

The IR and X spectra of the obtained salts were registered. On the basis of these spectra it was found that trimelitates of lanthanons were crystalline salts. The ionic bond occurs between the metal and oxygen of the carboxylic group.

The trimelitic acid test was used to separate the lanthanons from the solutions of their salts.

