ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN — POLONIA
VOL. XXXIII, 8 SECTIO AA 1978

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej

Wanda BRZYSKA, Renata KURPIEL

Benzenodwukarboksylany skandu

Бензенодикарбоксилаты скандия

Benzenodicarboxylates of Scandium

Kwasy benzenodwukarboksylowe występują w postaci izomerów: orto-, meta- i para- jako kwas ftalowy, izoftalowy i tereftalowy. Spośród soli kwasów benzenodwukarboksylowych najlepiej poznane są ftalany.

Pierwsze prace nad otrzymywaniem ftalanów lantanowców pochodzą z r. 1909. Są to prace Rimbacha i Killiana [1]. Ftalany lantanowców [2, 3, 4, 5] i itru [2, 4, 5, 6] należą do związków dokładnie poznanych. Crookes [7] otrzymał zasadowy ftalan skandu o wzorze: $Sc(OH)C_8H_4O_4 \cdot H_2O$ jako biały, krystaliczny osad nierozpuszczalny w wodzie i ftalanie amonu.

Przebadane zostały również izoftalany [8, 9] i tereftalany [10] lantanowców i itru. O izo- i tereftalanach skandu brak jest wzmianek w literaturze.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki: Sc_2O_3 99% Koch - Light Laboratories Ltd, bezwodnik kwasu ftalowego cz. - Zakłady Azotowe Kędzierzyn; kwas izoftalowy cz. - VEB Laborchemie Apolda; kwas tereftalowy cz. - Zakłady Chemiczne Blachownia.

Aparatura: spektrofotometr UR-20; dyfraktometr DRON-2; derywatograf OD-102.

Celem niniejszej pracy było przebadanie warunków preparatyki ftalanu, izoftalanu i tereftalanu skandu oraz przebadanie ich właściwości.

Ftalan skandu otrzymano analogicznie jak ftalany lantanowców [5]. Tlenek skandu przeprowadzano w azotan i z roztworu azotanu skandu wytrącano na gorąco przez działanie wodą amoniakalną wodorotlenek skandu. Osad wodorotlenku odsączano, przemywano wodą do zaniku jonów NH_4^+. Do gorącej zawiesiny wodorotlenku skandu wprowadzono równoważną ilość gorącego roztworu kwasu ftalowego. Wodorotlenek roztwarzał się, a po chwili wytrącał się objętościowy osad ftalanu skandu, który odsączano, przemywano wodą i suszono do stałej masy.

Izoftalan skandu preparowano wprowadzając do gorącego 0,2 M roztworu azotanu skandu o pH 4,0 roztwór izoftalanu amonu o pH 5,1 przy ciągłym, intensywnym mieszaniu. Już od pierwszych kropli odczynnika strącającego zaczynał się wydzielać biały, galaretowaty osad izoftalanu skandu, który po osączeniu i przemyciu suszono na powietrzu do stałej masy.

Analogicznie otrzymano tereftalan skandu w postaci białego, objętościowego, pylącego się osadu.

Celem ustalenia składu otrzymanych preparatów wyznaczono doświadczalnie współczynnik a_d, określający stosunek masy soli do powstałego przez prażenie tlenku, i porównywano ze współczynnikiem a_t, obliczonym teoretycznie. Uzyskane wyniki podano w tab. 1. Ponadto dla preparatów skandu z kwasem izo- i tereftalowym wyznaczono stosunek molowy Sc : $C_6H_4(COOH)_2$.

Tab. 1. Skład ftalanu, izoftalanu i tereftalanu skandu

Kompleksy skandu		a_d	a_t	γ %
Nazwa	Wzór			
Ftalan	$Sc(OH)C_8H_4O_4 \cdot H_2O$	3,540	3,566	0,8
Izoftalan	$Sc_2(C_8H_4O_4)_3 \cdot 6H_2O$	5,006	5,000	0,1
Tereftalan	$Sc_3(OH)_5(C_8H_4O_4)_2 \cdot 1,5H_2O$	2,780	2,787	0,4

Dla izoftalanu skandu stosunek ten wynosi 2 : 3, a dla tereftalanu 3 : 2. Na tej podstawie przypisano o-, m- i p-ftalanom wzory podane w tab. 1. Otrzymany ftalan skandu ma skład identyczny z ustalonym przez Crookesa [7].

Celem potwierdzenia danych analizy ilościowej zarejestrowano widma IR: ftalanu, izoftalanu i tereftalanu skandu. Pomiar wykonano na spektrofotometrze UR-20 w zakresie 4000-400 cm^{-1}. Próbkę przygotowywano w postaci pastylek z KBr. Uzyskane dane podano w tab. 2.

Na podstawie analizy widmowej stwierdzono, że ftalan i tereftalan skandu są solami zasadowymi, o czym świadczy pasmo absorpcji drgań walencyjnych wolnej grupy OH ok. 3570 cm^{-1} dla ftalanu i 3615 cm^{-1} dla tereftalanu. Zarówno ftalan, jak i tereftalan posiadają pasma absorpcji charakterystyczne dla drgań deformacyjnych HOH ok. 1610 cm^{-1}, silne pasmo drgań antysymetrycznych COO^- ok. 1560 - 1550 cm^{-1} oraz drgań symetrycznych COO^- ok. 1435 - 1440 cm^{-1} i pasma absorpcji charakterystyczne dla wiązania metal-tlen odpowiednio ok. 580 cm^{-1} i 540 cm^{-1}.

W widmie IR izoftalanu skandu brak jest pasm absorpcji ok. 3630 cm^{-1} charakterystycznych dla wolnych grup OH. Występują natomiast silne pasma absorpcji ok. 1550 cm^{-1} i 1460 cm^{-1} drgań antysymetrycznych i symetrycznych grup COO^- oraz szerokie pasmo absorpcji z maksimum ok. 3430 cm^{-1} i 1620 cm^{-1}, charakterystyczne dla soli uwodnionych. Na tej podstawie przypisano izoftalanom skandu wzór: $Sc_2(C_8H_4O_4)_3 \cdot 6H_2O$.

Tab. 2. Częstotliwość pasm absorpcji w widmach IR ftalanu, izoftalanu i tereftalanu skandu (cm^{-1})

Ftalan skandu	Izoftalan skandu	Tereftalan skandu	Przyporządkowanie drgań
3570	-	3615	drgania walencyjne związanej grupy -OH
3380	3430	3430	drgania rozciągające grup OH z wody
1610	1620	1610	drgania deformacyjne HOH
1560	1550	1550	drgania antysymetryczne COO^-
1500	1490	1510	drgania pierścienia
1435	1460	1440	drgania symetryczne COO^-
1390	1410	1400	płaskie deformacyjne drgania C-H
1160	1170	1170	drgania pierścienia
1095	1080	1025	asymetryczne drgania pierścienia
970	940	940	drgania walencyjne C-C
850	-	890	asymetryczne drgania pierścienia
825	830	820	niepłaskie deformacyjne drgania C-H
760	750	760	drgania deformacyjne C-H dwupodstawnych pochodnych benzenu
690	710	710	deformacyjne drgania C-H
665	660	-	deformacyjne drgania C-H
580	560	540	wiązanie metal - tlen

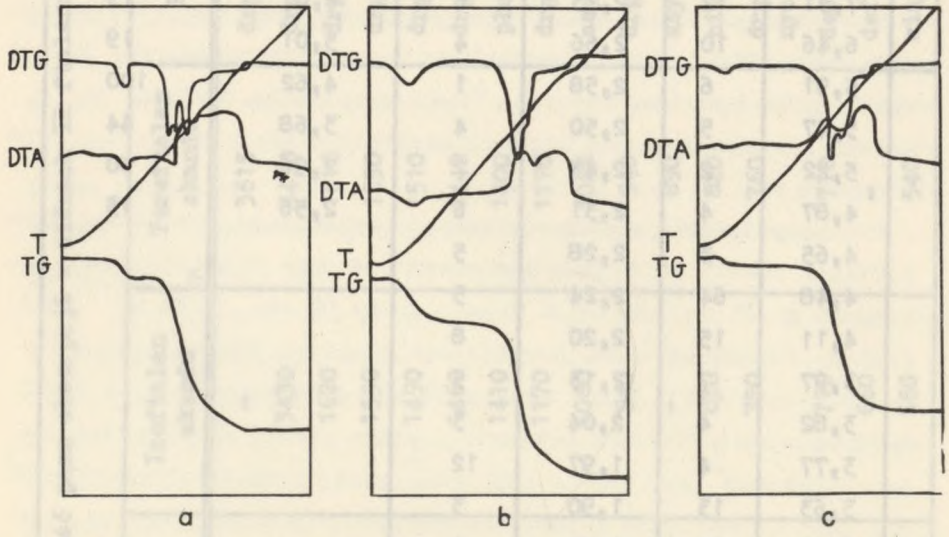
Celem sprawdzenia struktury krystalicznej otrzymanych preparatów zarejestrowano widma rentgenowskie. Stosowano metodę proszkową Debye'a-Scherrera. Pomiary wykonywano na dyfraktometrze DRON-2 z użyciem promieniowania lampy miedzianej CuKα z filtrem. Uzyskane wyniki podano w tab. 3, przyjmując maksymalne natężenie $I_o = 100$.

Tab. 3. Dane analizy rentgenograficznej ftalanu i tereftalanu skandu

Ftalan skandu				Tereftalan skandu	
d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
16,99	100	2,91	6	7,76	94
7,31	12	2,73	6	6,07	79
6,46	10	2,66	4	5,01	19
5,91	6	2,58	1	4,62	100
5,47	5	2,50	4	3,68	44
5,22	2	2,43	7	2,96	50
4,87	4	2,31	6	2,56	15
4,65	3	2,28	5		
4,48	64	2,24	5		
4,11	15	2,20	8		
3,97	7	2,13	5		
3,82	4	2,04	3		
3,77	4	1,97	12		
3,63	13	1,90	3		
3,53	31	1,80	1		
3,20	12	1,78	1		
3,07	9	1,75	4		
3,00	5	1,71	3		
		1,67	3		

Jak wynika z danych rentgenograficznych zasadowy ftalan skandu $Sc(OH)C_8H_4O_4 \cdot H_2O$ jest związkiem krystalicznym o dużych wymiarach elementarnej komórki sieciowej, o czym świadczy pojawienie się pierwszych refleksów interferencyjnych przy małych kątach odbłysku ok. 6°. Zasadowy tereftalan skandu wykazuje bardzo mały stopień krystaliczności - mała ilość refleksów interferencyjnych. Izoftalan jest związkiem niekrystalicznym, czego można się było spodziewać po postaci, w jakiej się wytrącał.

Przebadano również trwałość termiczną benzenodwukarboksylanów skandu. Zarejestrowano krzywe TG, DTA, DTG (ryc. 1a-c). Pomiary wykonano na derywatografie OD-102 przy szybkości nagrzewania 9° C/min. (odważka 200 mg).



Ryc. 1. Krzywe TG, DTG i DTA: a - ftalanu skandu, b - izoftalanu skandu, c - tereftalanu skandu

Na derywatogramie ftalanu skandu (ryc. 1a) w zakresie temperatur 105-275°C (min. 260°C wg DTA) obserwuje się silny efekt endotermiczny dehydratacji, odpowiadający utracie 1 cząsteczki wody krystalizacyjnej. Najsilniejszy efekt egzotermiczny, odpowiadający rozkładowi anionu organicznego, występuje przy temp. 420—690°C. W temp. 705°C powstaje Sc_2O_3.

Dla izoftalanu skandu efekt endotermiczny, odpowiadający utracie 6 cząsteczek wody, występuje w zakresie temp. 100-260°C (min. 140°C). W wyniku dehydratacji powstaje bezwodna sól trwała do temp. 350°C. W tej temperaturze rozpoczyna się gwałtowny rozkład, który kończy się w temp. 780°C z wytworzeniem Sc_2O_3 (ryc. 1b).

Tereftalan skandu (ryc. 1c) traci wodę krystalizacyjną w zakresie 40-135°C (minimum 80°C na krzywej DTA) przechodząc w sól bezwodną, która jest trwała do temp. 385°C. Gwałtowny rozkład rozpoczyna się w temp. 540°C. Przy dalszym ogrzewaniu do temp. 695°C następuje utlenianie anionu organicznego i powstaje Sc_2O_3.

Przebadano również rozpuszczalność ftalanu, izoftalanu i tereftalanu skandu w wodzie w temp. 22°C. Uzyskane wyniki podano w tab. 4.

Tab. 4. Rozpuszczalności ftalanu, izoftalanu i tereftalanu skandu w wodzie w temp. 22°C

Kompleks skandu	Rozpuszczalności w wodzie		
	g Sc_2O_3/dm^3	g bezw.soli/dm^3	M/dm^3
Ftalan	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
Izoftalan	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$8,6 \cdot 10^{-6}$
Tereftalan	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$

Jak wynika z otrzymanych danych, wszystkie benzenodwukarboksylany skandu są solami bardzo trudno rozpuszczalnymi w wodzie. Rozpuszczalności ich są rzędu 10^{-5}-10^{-6} M/dm^3. Izoftalan skandu jest trudniej rozpuszczalny niż odpowiednia sól lantanu (którego rozpuszczalność wynosi $7,67 \cdot 10^{-5}$ M/dm^3) i Y ($9,95 \cdot 10^{-4}$ M/dm^3) oraz przebadanych lantanowców lekkich.

Ze względu na małą rozpuszczalność tereftalanu skandu można stosować kwas tereftalowy do ilościowego wydzielania skandu z roztworów jego soli.

Praca wykonana w ramach Problemu MR I-13 i finansowana przez Ministerstwo Szkolnictwa Wyższego, Nauki i Techniki.

PIŚMIENNICTWO

1. Rimbach E., Killian H. F. C.: Ann. 368, 116 (1909).
2. Рябчиков Д.Я., Терентьев Е.А. : Изв. Акад. наук СССР 44 (1949)
3. Peacock J. M., James C.: J. Chem. Soc. 2233 (1951).
4. Krishnamurthy M., Krishana Prasad N.S.: Indian J. of Chem. 4, 316 (1966).
5. Brzyska W.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA 24/25 135 (1969/70).
6. Вагина Н.С.: Журн. неорган. хим. 11, 168 (1966)
7. Crookes W.: Chem. N. 102, 99 (1910).
8. Brzyska W.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA 24/25 131 (1969/70).
9. Вдовина Н.С., Бондарева Л.Н., Тарабановская П.А.: Изв.учеб. завед. хим. и хим. технол. 20 3, 315 (1977).
10. Brzyska W.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA 26/27 105 (1971/72).

РЕЗЮМЕ

Исследовано условия образования фталатов, изофталатов и терефталатов скандия, их количественный состав и растворимость в воде при температуре 22°С. Фталат и терефталат скандия выделяются из растворов в виде основных солей, но изофталат как безучастная соль. Бензенодикарбоксилаты скандия - это соли очень труднорастворимые в воде. Из растворимость порядка 10^{-5} - 10^{-6} M/ dm^3. Бензенодикарбоксилаты скандия теряют кристаллическую воду во время согревания и переходят в безводные соли, а при температуре: 695 — 760°С в Sc_2O_3.

Зарегистрировано спектры IR и X полученных комплексов и на их основе сконстатировано, что фталат и терефталат это кристаллические соли, изофталат - это некристаллическое соединение, а между металлом и кислородом карбоксильной группы выступает ионная связь.

SUMMARY

The formation conditions of phthalate, isophthalate and terephthalate of scandium were studied, and their quantitative composition, termogravimetric decomposition and solubilities in water at temp. 22 °C were determined. Phthalate and terephthalate of scandium precipitate from solution as basic salts, and isophthalate as neutral salt. Benzenodicarboxylates of scandium are very hard soluble in water. Their solubilities are of the order 10^{-5} - 10^{-6} M/dm^3. Benzenodicarboxylates of scandium during heating loose crystalline water and give anhydrous salts. They pass into Sc_2O_3 at temp. of 695 - 760 °C.

The IR and X spectra were recorded and on this basis it was found that phthalate and terephthalate of scandium were crystalline compounds and isophthalate - non-crystalline compound and that between metal and oxygen of carboxylic group the ionic bond occurred.