

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

Wanda BRZYSKA

O homoftalanach lantanowców i itru

О гомофталатах лантанидов и иттрия

On the Homophthalates of Lanthanons and Yttrium

Kwas homoftalowy jest kwasem dwuzasadowym o $pK_1=3,72$ i $pK_2=6,05$ [1]. Znane są tylko nieliczne sole tego kwasu, jak: jednopodstawny homoftalan potasu [2] i kadmu [3], dwupodstawny: srebra [4], wapnia, baru [3], miedzi [5] i rubidu [6]. Są to związki krystaliczne, trudno rozpuszczalne w wodzie. Gupta i Dubey [6] ustalili strukturę homoftalanu rubidu. Homoftalany pierwiastków ziem rzadkich nie są znane.

Celem niniejszej pracy było ustalenie warunków tworzenia się homoftalanów dostępnych lantanowców i itru, przebadanie ich składu ilościowego oraz niektórych właściwości.

Do preparatyki homoftalanów zastosowano tlenki: La, Pr, Nd, Sm, Gd i Y o czystości ok. 99,8% otrzymane w Zakładzie Chemii Nieorganicznej i Ogólnej UMCS, Er i Tm 99,9% (prod. Fluka AG), azotan cerawy (prod. POCh-Gliwice) oraz kwas homoftalowy 99% (prod. Aldrich-Europe).

Jak wykazały wstępne badania, homoftalany pierwiastków ziem rzadkich są solami dość trudno rozpuszczalnymi w wodzie i dlatego otrzymano je na drodze podwójnej wymiany. W tym celu tlenki lantanowców przeprowadzono w chlorki (cer użyto w postaci azotanu) i w temp. 60—70°C zadawano po kropli, przy ciągłym intensywnym mieszaniu, równoważną ilością homoftalanu amonu (przygotowanego przez rozpuszczenie kwasu homoftalowego w równoważnej ilości NH_3). Po kilku minutach zaczynał wypadać drobnokrystaliczny osad, unoszący się na powierzchni, trudno zwilżalny przez wodę, dobrze sączący się i łatwy do przemycia. Homoftalany: La, Ce, Sm, Gd, Tm i Y są bezbarwne, Pr — lekko zielon-

kawy, Nd i Er — różowe. Sole Pr i Nd wykazują bardzo słabe zabarwienie.

Po wprowadzeniu całej ilości odczynnika strącającego, roztwór wraz z osadem wygrzewano ok. 0,5 godz., a następnie osad odsączono, przemywano wodą destylowaną i suszono na powietrzu do uzyskania stałej masy. Następnie celem ustalenia składu ilościowego uzyskanych preparatów oznaczano współczynnik A_d określający stosunek masy soli do masy powstałego zeń tlenku i porównywano ze współczynnikiem A_t obliczonym teoretycznie. Otrzymane wyniki podano w tab. 1.

Tab. 1. Skład homoftalanów lantanowców i itru

Sól	A_d	A_t
$\text{La}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	3,164	3,161
$\text{Ce}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2,637	2,640
$\text{Pr}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	3,366	3,375
$\text{Nd}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,776	2,761
$\text{Sm}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	2,816	2,812
$\text{Gd}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,549	2,560
$\text{Er}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,421	2,420
$\text{Tm}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,362	2,358
$\text{Y}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	3,806	3,780

Postępując w ten sposób otrzymano dwupodstawne homoftalany o ogólnym wzorze $\text{Ln}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, gdzie $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Tm}$ i Y , $n=2-12$.

Sole te ogrzewane tracą stopniowo wodę krystalizacyjną, przechodząc w sole bezwodne w temp. 150—180°C. Prażone zwęglają się, a następnie przechodzą w tlenki.

Wyznaczono także rozpuszczalność uzyskanych soli w wodzie. Stosowano przy tym następujący sposób postępowania. Do kolb miarowych o pojemności 200 cm³, napełnionych wodą redestylowaną wprowadzono po ok. 1,5 g soli i mieszano 24 godz. na mieszadle mechanicznym celem uzyskania nasyconego roztworu. Następnie po ustaleniu się równowagi osad odsączano przez lejek Schott G4, z roztworu pobierano próbki po 50 cm³, wytrącano z nich szczawiany, a te z kolei przeprowadzano w tlenki przez prażenie. Masę tlenków ważono i na podstawie 5—7 pomiarów wyznaczano rozpuszczalność średnią. Rozrzut wyników określano za pomocą współczynnika zmienności v obliczonego na podstawie wzoru Studenta. Otrzymane wyniki podano w tab. 2.

Jak wynika z tab. 2, homoftalany lantanowców są solami trudno rozpuszczalnymi w wodzie. Rozpuszczalność ich jest rzędu 10⁻³—10⁻⁴ m/dm³. Najtrudniej rozpuszczają się homoftalany Sm i Tm. Można to wy-

Tab. 2. Rozpuszczalność homoftalanów lantanowców i itru w wodzie

Homoftalan	$t^{\circ}\text{C}$	$\text{g R}_2\text{O}_3/\text{dm}^3$	Rozpuszczalność w wodzie				$v\%$
			$\text{g R}_2\text{O}_3/\text{dm}^3$	$\text{g bezw. soli}/\text{dm}^3$	m/dm^3	$\% \text{ wag.}$	
La	23	0,992	0,3380	0,8457	$1,04 \cdot 10^{-3}$	0,085	1,0
Ce	23	0,993	0,9800	2,3275	$2,85 \cdot 10^{-3}$	0,235	2,0
Pr	23	0,993	1,5720	3,7850	$4,61 \cdot 10^{-3}$	0,430	0,6
Nd	23	0,992	1,4000	3,4400	$4,16 \cdot 10^{-3}$	0,340	1,5
Sm	23	0,993	0,2800	0,6731	$8,03 \cdot 10^{-4}$	0,060	3,0
Gd	23	0,999	1,8600	4,3710	$5,13 \cdot 10^{-3}$	0,440	2,0
Er	23	0,994	1,7260	3,9200	$4,50 \cdot 10^{-3}$	0,320	1,0
Tm	23	0,992	0,2860	0,6486	$7,40 \cdot 10^{-4}$	0,060	1,5
Y	23	0,996	2,2820	7,2270	$1,02 \cdot 10^{-2}$	0,800	0,2

korzystać do oddzielania Sm drogą frakcjonowanego strącania, zarówno od lantanowców lekkich, jak i ciężkich, a małą rozpuszczalność soli Tm do oddzielania go od lantanowców ciężkich, które są o wiele lepiej rozpuszczalne. Najlepiej rozpuszczalną solą jest homoftalan itru ($1,02 \cdot 10^{-2} \text{ m}/\text{dm}^3$).

Homoftalany lantanowców wykazują rozpuszczalność tego samego rzędu, co ftalany [7], z tym że minimum rozpuszczalności przy ftalanach lantanowców lekkich przechodzi przez Pr, a przy homoftalanach przez Sm. Wzajemne oddziaływanie grup karboksylowych i budowa przestrzenna kompleksów jest zbliżona.

Przebadano także rozpuszczalności homoftalanów: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Tm i Y w 1 n roztworze NH_4Cl . Stosowano przy tym taki sam sposób postępowania, jak przy wyznaczaniu rozpuszczalności w wodzie. Uzyskane wyniki podano w tab. 3.

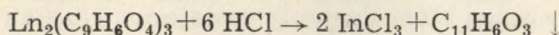
Rozpuszczalności homoftalanów lantanowców w 1n roztworze NH_4Cl

Tab. 3. Rozpuszczalność homoftalanów lantanowców i itru w 1n NH_4Cl

Homoftalan	$t^{\circ}\text{C}$	$d (\text{g}/\text{cm}^3)$	Rozpuszczalność w 1n NH_4Cl				$v\%$
			$\text{g R}_2\text{O}_3/\text{dm}^3$	$\text{g bezw. soli}/\text{dm}^3$	m/dm^3	$\% \text{ wag.}$	
Le	23	1,011	0,7920	1,9816	$2,43 \cdot 10^{-3}$	0,20	3,0
Ce	23	1,014	2,3760	5,6430	$6,90 \cdot 10^{-3}$	0,56	0,6
Pr	23	1,008	0,8840	2,8000	$2,60 \cdot 10^{-3}$	0,29	0,1
Nd	23	1,013	2,2960	5,6360	$6,83 \cdot 10^{-3}$	0,55	0,1
Sm	23	1,011	0,6560	1,5770	$1,88 \cdot 10^{-3}$	0,16	0,2
Gd	23	1,011	0,6560	1,5420	$1,81 \cdot 10^{-3}$	0,15	1,0
Er	23	1,013	2,6200	5,9660	$6,72 \cdot 10^{-3}$	0,59	1,0
Tm	23	1,011	1,1280	2,5380	$2,90 \cdot 10^{-3}$	0,25	1,0
Y	23	1,020	4,7560	15,0620	$2,10 \cdot 10^{-2}$	1,47	0,2

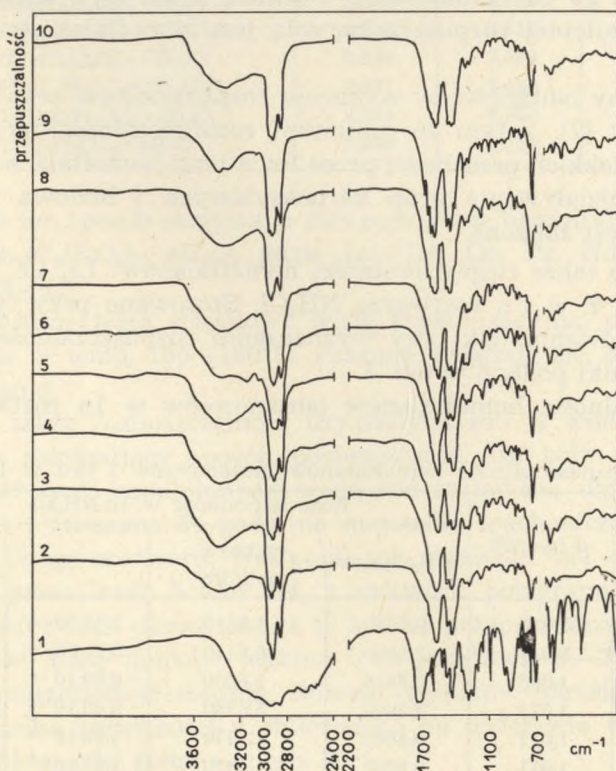
są 2—4 razy większe niż odpowiednie rozpuszczalności w wodzie. Wynika stąd, że zawartość soli amonowych w roztworze wpływa nieznacznie na zmianę rozpuszczalności homoftalanów i można wytrącić je z roztworów zawierających sole amonowe.

Homoftalany pierwiastków ziem rzadkich ulegają rozkładowi pod wpływem mocnych kwasów według reakcji:



Pierwiastki ziem rzadkich przechodzą do roztworu w postaci rozpuszczalnych soli, a kwas homoftalowy, który jest trudno rozpuszczalny w zimnej wodzie [1], wypada po oziębieniu w postaci krystalicznego osadu. Można w ten sposób regenerować częściowo kwas, co przy operowaniu dużymi ilościami ma wpływ na obniżenie kosztów procesu.

Celem ustalenia sposobu wiązania lantanowca z kwasem homoftalowym przebadano widma w podczerwieni kwasu homoftalowego oraz homoftalanów: Le, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Tm i Y (ryc. 1).



Ryc. 1. Widmo IR: 1 — kwasu homoftalowego; homoftalanów: 2 — lantanu, 3 — ceru, 4 — prazeodymu, 5 — neodymu, 6 — samaru, 7 — gadolinu, 8 — erbu, 9 — tulu, 10 — itru

Pomiary przeprowadzono na spektrofotometrze UR-20 w zakresie 5000—500 cm^{-1} . Próbkę przygotowano przez rozcieranie substancji z nujolem i analizowano między płytkami solnymi. Nujol wykazuje pasma absorpcji w zakresie 3100—2800 cm^{-1} i 1500—1300 cm^{-1} .

Kwas homoftalowy wykazuje bardzo szerokie pasmo drgań walencyjnych OH w obszarze 3300—2500 cm^{-1} , silne pasmo antysymetrycznych drgań walencyjnych grupy C=O ok. 1720 cm^{-1} charakterystycznych dla nasyconych kwasów alifatycznych i ok. 1700 cm^{-1} charakterystyczne dla kwasów aromatycznych, pasmo absorpcji w obszarze ok. 1680 cm^{-1} międzycząsteczkowego wiązania wodorowego oraz pasmo deformacyjnych drgań związanych grup OH ok. 950—890 cm^{-1} .

Przy przejściu kwasu w sól zanikają pasma absorpcyjne ok. 3300—2500 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} , 1680 cm^{-1} oraz 950—890 cm^{-1} , a pojawiają się pasma drgań walencyjnych grupy karboksylanowej ok. 1560—1530 cm^{-1} , słabsze pasmo symetrycznych drgań walencyjnych ok. 1400 cm^{-1} oraz szerokie pasmo absorpcji (ν_{OH}) ok. 3500—3300 cm^{-1} i ($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$) ok. 1610 cm^{-1} , świadczące o obecności cząsteczek wody krystalizacyjnej w związkach. Widma IR badanych homoftalanów pierwiastków ziem rzadkich wykazują analogiczne pasma absorpcji. Wynika z nich, że między lantanowcem a tlenem grupy karboksylowej występuje wiązanie jonowe.

PIŚMIENNICTWO

1. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, Berlin 1944, IX, 857.
2. Wegscheider R., Glogau R.: Monatsh. **24**, 945 (1893).
3. Bamberger E., Lodter W.: Ann. **288**, 76 (1895).
4. Wiscelinus W.: Ber. **27**, 1093 (1894).
5. Poole J. H. J.: J. Chem. Soc. 1378 (1928).
6. Gupta M. P., Dubey D. S.: Z. Kristallogr. Kristallogom. Kristallphys. Kristallchem. **135** (3/4), 273 (1972); C.A. **78**, 145012e (1972).
7. Brzyska W.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **24/25**, 135 (1969/1970).

РЕЗЮМЕ

Исследовано условия образования гомофталевокислых солей: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Tm и Y, их состав и растворимость в воде и в 1 N растворе NH_4Cl при комнатной температуре. Растворимость гомофталагов лантанидов порядка 10^{-3} — 10^{-4} M/dm, Y— 10^{-2} M/dm³. Труднорастворимыми солями являются гомофталевокислый Sm и Tm.

