

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

Wanda BRZYSKA, Włodzimierz HUBICKI

O mukonianach lantanowców lekkich i itru

О муконовокислых солях лёгких лантанидов и иттрия

On the Muconates of Light Lanthanons and Yttrium

Kwas mukonowy jest mało znanym związkiem chemicznym. W piśmiennictwie można spotkać bardzo nieliczne prace dotyczące soli kwasu mukonowego. Otrzymane zostały jak dotąd mukoniany: potasu [1], wapnia, strontu [2], baru [1], srebra [2], ołowiu [1] i miedzi [2]. Sole potasowców i wapniowców są dobrze rozpuszczalne w wodzie, a sole metali ciężkich wydzielone zostały w postaci proszku bardzo słabo rozpuszczalnego w wodzie. Brak jest danych dotyczących mukonianów lantanowców.

Celem niniejszej pracy było przebadanie warunków tworzenia się mukonianów lantanowców lekkich i itru, przebadanie ich składu ilościowego i rozpuszczalności w wodzie oraz ich widm w podczerwieni.

Do preparatyki mukonianów pierwiastków ziem rzadkich zastosowano tlenki La, Pr, Nd, Sm, Gd i Y o czystości ok. 99,8% otrzymane w Zakładzie Chemii Nieorganicznej UMCS, azotan cerawy cz. (POCH — Gliwice) oraz kwas mukonowy cz. (prod. Fluka AG).

Jak wykazały badania wstępne, mukoniany lantanowców należą do soli trudno rozpuszczalnych, dlatego też otrzymywano je na drodze podwójnej wymiany. W tym celu tlenki lantanowców przeprowadzano w chlorki i na gorąco zadawano po kropli równoważną ilośćią mukonianu amonu (przygotowanego przez rozpuszczenie kwasu mukonowego w równoważnej ilości amoniaku) przy ciągłym, intensywnym mieszaniu. Już po dodaniu kilku kropli zaczynał się wytrącać z roztworu grubokrystaliczny, ciężki osad, bardzo szybko opadający na dno, dobrze sączący się

i łatwy do przemycia. Mukoniany La, Gd i Y miały barwę brudnobiałą, Ce — żółtą, Pr — zgniłzieloną, Nd — fioletową i Sm — piaskową.

Tak przygotowane osady mukonianów lantanowców odsączano, przemywano wodą do zaniku jonów chlorkowych i suszono na powietrzu do uzyskania stałej masy. Następnie celem oznaczenia składu ilościowego otrzymanych preparatów wyznaczano współczynnik a_d , określający stosunek masy soli do masy powstałego zeń tlenku, i porównywano ze współczynnikiem a_t , obliczonym teoretycznie. Uzyskane dane umieszczono w tab. 1.

Tab. 1. Skład mukonianów lantanowców lekkich i itru

Sól	A_t	A_d	ν %
$\text{La}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,364	2,380	0,70
$\text{Ce}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,244	2,260	0,20
$\text{Pr}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	2,194	2,195	0,70
$\text{Nd}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	2,240	2,235	0,04
$\text{Sm}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,222	2,217	0,20
$\text{Gd}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,225	2,220	0,10
$\text{Y}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,808	2,817	0,10

Postępując w ten sposób otrzymano uwodnione, dwupodstawne mukoniany o ogólnym wzorze: $\text{Ln}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Sole te tracą wodę krystalizacyjną w temperaturze ok. 180°C , przechodząc w sole bezwodne. Prażone zwęglają się, a następnie przechodzą w tlenki.

Wyznaczono także rozpuszczalność w wodzie w temperaturze pokojowej mukonianów: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd i Y. Stosowano przy tym następujący sposób postępowania. Po ok. 1 g soli wprowadzano do 2 kolb miarowych o pojemności 1 dm^3 , napełnionych wodą redestylowaną i mieszano 24 godz. na mieszadle mechanicznym celem uzyskania nasyconego roztworu. Następnie po ustaleniu się równowagi odsączano osad przez lejek szklany Schott G4 i z nasyconego roztworu pobierano próbki po 250 cm^3 , odparowywano je do pięciokrotnie mniejszej objętości i wytrącano szczawiany, a te z kolei przeprowadzano w tlenki. Masę tlenków ważono i na podstawie 5—7 pomiarów wyliczano rozpuszczalność średnią. Rozrzut wyników określano za pomocą współczynnika zmienności ν wyliczonego na podstawie wzoru Studenta. Otrzymane wyniki zebrano w tab. 2.

Jak wynika z tab. 2, mukoniany lantanowców lekkich i itru są solami bardzo trudno rozpuszczalnymi w wodzie. Rozpuszczalność ich jest rzędu 10^{-4} — 10^{-5} m/dm^3 i maleje od La do Nd, a następnie rośnie do Gd. Mukonian itru jest nieco lepiej rozpuszczalny niż mukonian gadolinu.

Rozpuszczalności mukonianów lantanowców lekkich i itru są bardzo

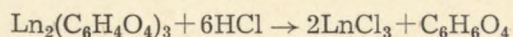
Tab. 2. Rozpuszczalność mukonianów lantanowców lekkich i itru w wodzie

Mukonian	t °C	Rozpuszczalność w wodzie			γ %
		g R ₂ O ₃ /dm ³	g bezw. soli/dm ³	m/dm ³	
La	22	0,0630	0,1350	1,93.10 ⁻⁴	0,6
Ce	22	0,0460	0,0936	1,34.10 ⁻⁴	0,1
Pr	22	0,0190	0,0392	5,58.10 ⁻⁵	0,1
Nd	22	0,0170	0,0386	5,44.10 ⁻⁵	0,1
Sm	22	0,0235	0,0486	6,71.10 ⁻⁵	0,1
Gd	22	0,0290	0,0588	7,10.10 ⁻⁵	0,1
Y	22	0,0205	0,0506	8,46.10 ⁻⁵	0,1

zbliżone do rozpuszczalności odpowiednich tereftalanów [3], co teoretycznie przewidywano na podstawie budowy obu kwasów, odległości grup karboksylowych oraz ich wzajemnego oddziaływania i budowy przestrzennej kompleksów [4].

Powodem bardzo małej rozpuszczalności mukonianów w wodzie jest budowa przestrzenna cząsteczki soli. Niemożliwe jest ze względów sterycznych, aby dwie wartościowości Ln⁺³ mogły być wysyczone jonami karboksylowymi należącymi do tej samej cząsteczki kwasu. Jest oczywiste, że 1 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 bardzo trudno rozpuszczalny w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych.

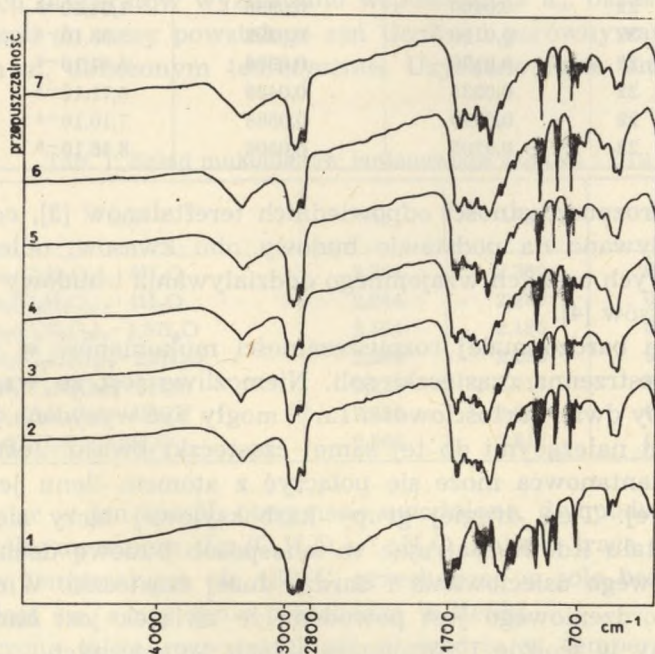
Mukoniany lantanowców ulegają rozkładowi pod wpływem mocnych kwasów w myśl równania:



Lantanowce przechodzą do roztworu w postaci rozpuszczalnych soli, a kwas mukonowy, jako trudno rozpuszczalny (1 g/5000 g zimnej wody [2]), wypada z roztworu w postaci drobnokrystalicznego osadu. Podobną reakcję dają także tereftalany, z których po zakwaszeniu wydziela się wolny kwas tereftalowy. Dzięki temu można praktycznie ilościowo regenerować kwas mukonowy z jego soli, podobnie jak kwas tereftalowy. Ma to duże znaczenie praktyczne przy operowaniu dużymi ilościami, ponieważ odczynnik strącający może być użyty wielokrotnie, co wybitnie rzutuje na ekonomiczną stronę procesu.

Celem ustalenia sposobu wiązania lantanowców z kwasem mukonowym przebadano widma w podczerwieni kwasu mukonowego oraz mukonianów: La, Ce, Pr, Sm i Y (ryc. 1). Kwas mukonowy wykazuje silne pasmo absorpcji antysymetrycznych drgań walencyjnych charakterystycz-

nych dla grupy —COOH ok. 1700 cm^{-1} i słabe pasmo symetrycznych drgań walencyjnych ok. 1420 cm^{-1} . Przy przejściu kwasu w sól zanika pasmo absorpcji ok. 1700 cm^{-1} , a pojawia się charakterystyczne dla jonu $\text{—COO}'$ pasmo absorpcji ok. 1560 cm^{-1} . Jak wynika z widm IR ba-



Ryc. 1. Widma IR: 1 — kwasu mukonowego; mukonianów: 2 — lantanu, 3 — ceru, 4 — prazeodymu, 5 — neodymu, 6 — samaru, 7 — itru

danych soli, między lantanowcem a tlenem grupy karboksylowej występuje wiązanie jonowe. Szerokie pasma absorpcyjne ok. $3400\text{—}3200\text{ cm}^{-1}$, charakterystyczne dla drgań walencyjnych grup OH, i ok. $1630\text{—}1610\text{ cm}^{-1}$ wskazują na obecność wody krystalizacyjnej. Dane te potwierdzają wyniki uzyskane na drodze analizy ilościowej.

PIŚMIENNICTWO

1. Ruheman S., Blackmann P.: J. Chem. Soc. **57**, 373 (1891).
2. Rupe H.: Ann. **256**, 23 (1889).
3. Brzyska W.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **24/25**, 121 (1969/1970).
4. Brzyska W.: Rozprawa habilitacyjna (maszynopis), UMCS, Lublin 1972, s. 39.

РЕЗЮМЕ

Исследовано условия образования муконовокислых солей: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, и Y, их состав, свойства и определено их растворимость в воде при комнатной температуре. Растворимость муконатов лантанидов порядка 10^{-4} — 10^{-5} м/л и она уменьшается от La до Nd, а потом растёт до Gd.

На основе спектров IR показано, что в муконатах лантанидов между металлом а кислородом карбоксильной группы выступает ионная связь.

SUMMARY

The formation conditions of muconates of: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, and Y were studied, and their composition, properties, and solubility in water at room temperature, were determined. The solubility of muconates of lanthanons are of the order 10^{-4} — 10^{-5} M/dm³. It decreases from La to Nd and next increases to Gd.

It was found on the basis of IR spectrum that in the muconates of lanthanons between the metal and oxygen of carboxylic group the ionic bond occurs.

