

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

Wanda BRZYSKA, Alina GORAL

O kompleksach hydrazyny z o-ftalanami La, Ce, Nd

О комплексных соединениях гидразина с о-фталевыми кислотными солями La, Ce, Nd

On the Complexes of Hydrazine with o-Phthalates of La, Ce, Nd

Od szeregu lat prowadzone są prace mające na celu otrzymanie kompleksów hydrazyny z niektórymi solami pierwiastków ziem rzadkich. Przebadano warunki tworzenia się i właściwości kompleksów hydrazyny z chlorkami, bromkami, octanami i siarczanami La [1], Nd [2], Sm [3] oraz szczawianami La [1, 4, 5], Ce [4, 5, 6], Pr [4, 5, 7], Nd [2, 4, 5], Sm [3, 4, 5], Eu, Gd [4, 5], Tb, Dy, Er, Tm, Yb, Lu i Y [8].

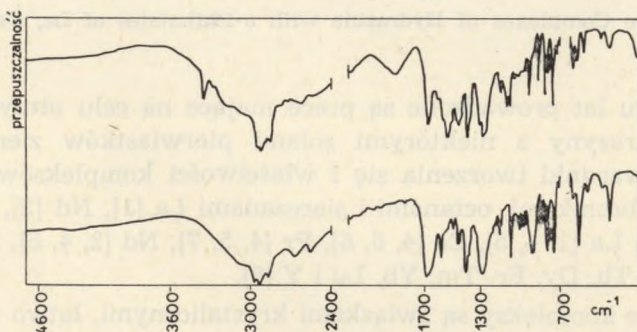
Otrzymane kompleksy są związkami krystalicznymi, łatwo rozpuszczalnymi w wodzie i ulegającymi rozkładowi pod wpływem wody. Kompleksy o ściśle określonym składzie otrzymuje się w słabo kwaśnym środowisku.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Celem niniejszej pracy było otrzymanie kompleksów hydrazyny z kwasem ftalowym oraz o-ftalanami La, Ce i Nd, ustalenie ich wzorów cząsteczkowych i przeprowadzenie prób interpretacji budowy w oparciu o analizę widm w podczerwieni.

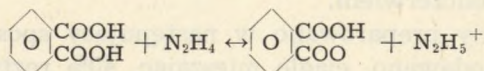
Ftalan hydrazyny preparowano w następujący sposób. Do roztworu kwasu ftalowego dodawano, ciągle mieszając, 40% roztwór hydratu hydrazyny w takiej ilości, aby stosunek $C_8H_6O_4:N_2H_4=1:1$, $pH=3$. Następnie roztwór pozostawiano do krystalizacji w temp. $30-40^\circ$. Otrzymano biały, krystaliczny osad, dobrze rozpuszczalny w wodzie. Oznaczono w nim zawartość hydrazyny metodą jodometryczną [9] i zarejestrowano widmo IR (ryc. 1).

Pomiar przeprowadzono na spektrofotometrze UR-20 w zakresie 5000—500 cm^{-1} . Próbkę przygotowano przez rozcieranie substancji z nujolem i analizowano między płytkami solnymi. Dla porównania zarejestrowano widmo IR kwasu o-ftalowego (ryc. 1). Kwas ftalowy wykazuje bardzo silne pasmo absorpcji charakterystyczne dla grupy karboksylowej ok. 1700 cm^{-1} . W widmie preparowanego związku pasmo to jest znacznie słabsze, ale nie zanika zupełnie, a pojawia się nowe pasmo absorpcyjne ok. 1560 cm^{-1} charakterystyczne dla jonu karboksylanowego. Występuje tu również szereg wolnych pasm absorpcyjnych charakterystycznych dla hydrazyny [10, 11]: ok. 3310 cm^{-1} , 1680 cm^{-1} , 1310 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} , 860 cm^{-1} , dla grupy NH_2 [12]: 3370 cm^{-1} , 1280 cm^{-1} , 940 cm^{-1} i dla grupy NH_3^+ [12]: 2780 cm^{-1} , 2040 cm^{-1} . Brak pasm absorpcji ok. 3550—3200 cm^{-1} świadczy o tym, że otrzymane połączenie nie zawiera wody krystalizacyjnej.



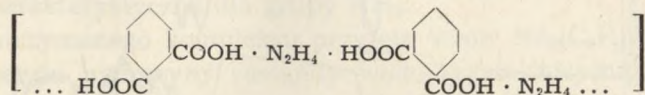
Ryc. 1. Widma IR: 1 — kwasu ftalowego, 2 — kompleksu kwasu ftalowego z hydrazyną

W oparciu o uzyskane dane można wnioskować, że tylko jedna grupa karboksylowa kwasu ftalowego zostaje związana z hydrazyną, a druga pozostaje wolna, o czym świadczy pasmo absorpcyjne ok. 1700 cm^{-1} . W związku z powyższym zaproponowano przyporządkowanie otrzymanym preparatom następującego wzoru:



Opisanym sposobem próbowano otrzymać kompleks, w którym stosunek $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4 : \text{N}_2\text{H}_4$ byłby równy 1 : 2. $\text{pH}=4$. W procesie odparowywania zamiast krystalicznego osadu otrzymano żółtawy kleisty syrop, dobrze rozpuszczalny w wodzie, z którego nie udało się uzyskać widma IR. Prawdopodobnie tworzy się mieszanina łańcuchowych polimerów, w których

cząsteczka hydrazyny związana jest z dwoma grupami karboksylowymi należącymi do różnych cząsteczek kwasu ftalowego



Kompleksy ftalanów La, Ce i Nd z hydrazyną otrzymywano w następujący sposób. Określoną ilość bezwodnika ftalowego rozpuszczano w małej ilości gorącej wody, roztwór zateżano i wprowadzano ftalan lantanowca. Po ostygnięciu zawiesiny dodawano do niej po kropli, ciągle mieszając, 40% roztwór hydratu hydrazyny w takiej ilości, aby zachowany był stosunek $\text{Ln}:\text{N}_2\text{H}_4:\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4=1:6:6$. Po dodaniu hydratu hydrazyny osad ftalanu lantanowca rozpuszczał się. Tak otrzymany roztwór pozostawiano w temp. 30—40°C do krystalizacji. Otrzymano 2 frakcje puszystych, objętościowych, trudno rozpuszczalnych osadów. Wydzielone osady odsączano, przemywano małą ilością zimnej wody i suszono na powietrzu. Następnie oznaczano skład otrzymanych preparatów. Zawartość hydrazyny oznaczano jodometrycznie, a zawartość lantanowca przez prażenie kompleksu do tlenku w piecu elektrycznym w temp. 900°C.

Pierwsze frakcje zawierały ftalan lantanowca ze śladami hydrazyny. Osady drugich frakcji miały ściśle zdefiniowane składy, które podano w tab. 1.

Tabela 1

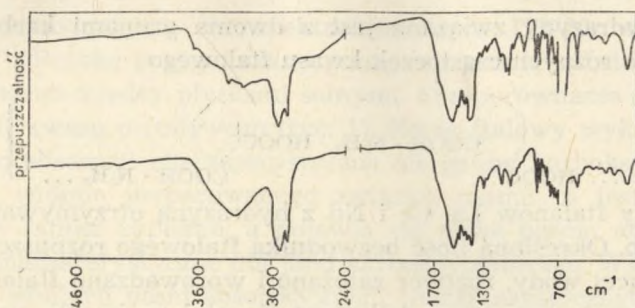
Kompleks	%		%		Ln : N ₂ H ₄
	teoret.	dośw.	teoret.	dośw.	
La	22,57	21,38	10,41	8,6	1:2
Ce	22,70	21,79	10,39	9,9	1:2
Nd	32,90	32,65	10,90	9,7	2:3

Zarejestrowano również widma IR otrzymanych preparatów oraz dla porównania widma uwodnionych ftalanów La, Ce i Nd (ryc. 2, 3, 4).

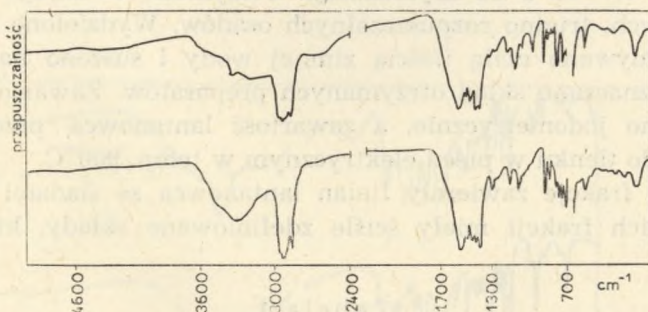
W widmach kompleksów La i Ce pojawiają się pasma absorpcji, których nie notowano dla ftalanu lantanu i ceru. Są to pasma charakterystyczne dla hydrazyny: ok. 3630 cm⁻¹, 1110 cm⁻¹, 980 cm⁻¹ i dla grupy NH₂: 3350 cm⁻¹ i 830 cm⁻¹.

Brak pasm absorpcji ok. 3550—3200 cm⁻¹ świadczy o tym, że związki są bezwodne. Brak pasma absorpcji ok. 1700 cm⁻¹ świadczy o nieobecności grup karboksylowych mimo nadmiaru kwasu ftalowego w stosunku do lantanowca.

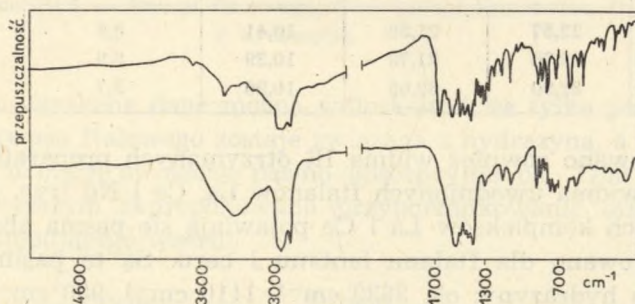
Na podstawie analizy widm IR i wyników analizy ilościowej zaproponowano dla otrzymanych kompleksów następujące wzory:



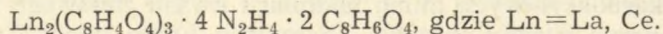
Ryc. 2. Widma IR: 1 — ftalanu lantanu, 2 — kompleksu ftalanu lantanu z hydrazyną



Ryc. 3. Widma IR: 1 — ftalanu ceru, 2 — kompleksu ftalanu ceru z hydrazyną



Ryc. 4. Widma IR: 1 — ftalanu neodymu, 2 — kompleksu ftalanu neodymu z hydrazyną



W widmie kompleksu ftalanu neodymu z hydrazyną obserwuje się silne pasma absorpcji ok. 3650 cm⁻¹, 3180 cm⁻¹, 1680 cm⁻¹, 1600 cm⁻¹, 1380 cm⁻¹,

1350 cm^{-1} , 1330 cm^{-1} , 1310 cm^{-1} , 1290 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} , charakterystyczne dla hydrazyny, oraz ok. 3400 cm^{-1} , 1530 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} i 830 cm^{-1} , charakterystyczne dla grupy NH_2 .

Dla otrzymanego kompleksu przyjęto wzór: $\text{Nd}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 3 \text{N}_2\text{H}_4$.

Cząsteczki hydrazyny zastąpiły wodę krystalizacyjną w uwodnionym ftalanie neodymu. Przy rozpuszczaniu kompleksu w wodzie występuje jego rozkład z podstawieniem hydrazyny cząsteczkami wody.

PIŚMIENNICTWO

1. Алиев Р. Я., Гусейнов М. Н., Кулиев А. Д., Мусаев Д. А.: Ж. неорг. хим. **18**, 382 (1973).
2. Алиев Р. Я., Ключников М. Г., Гусейнов М. Н., Кулиев А. Д., Мусаев Д. В.: Изв. выс. учебных завед. хим. и хим. технол. **16**, 181 (1973).
3. Алиев Р. Я.: Ж. неорг. хим. **19**, 294 (1974).
4. Крылов Е. И., Бежденежных Г. В., Устьянцев В. М., Шаров В. А.: Ж. неорг. хим. **18**, 1132 (1973).
5. Крылов Е. И., Бежденежных Г. В., Шаров В. А.: Ж. неорг. хим. **17**, 1603 (1972).
6. Бежденежных Г. В., Крылов Е. И., Шаров В. А., Неумин Д. А.: Ж. неорг. хим. **15**, 629 (1970).
7. Бежденежных Г. В., Крылов Е. И., Шаров В. А., Овчинников Ю. М.: Ж. неорг. хим. **15**, 2365 (1970).
8. Бежденежных Г. В., Шаров В. А., Крылов Е. И.: Ж. неорг. хим. **19**, 2048 (1974).
9. Одрит Л., Огг В.: Химия гидразина. Москва 1954.
10. Котов Ю. И., Татевский В. М.: Оптика и спектроскопия XIII, 855, (1962).
11. Шкодина Т. Б., Крылов Е. И., Шаров В. А.: Ж. неорг. хим. **17**, 1823 (1972).
12. Vis J. H., Phyllis M.: App. Spectroskopy **23**, 69 (1969).

РЕЗЮМЕ

Исследовано условия образования комплексных соединений гидразина с о-фоталевокислыми солями La, Ce, Nd определено их состав и спектра IR.

Полученные комплексы имели следующие формулы: $\text{Ln}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$, где $\text{Ln}=\text{La, Ce}$ и $\text{Nd}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{N}_2\text{H}_4$.

SUMMARY

The formation conditions of hydrazine complexes with La, Ce and Nd o-phthalates were studied and their composition and IR spectra were determined. The complexes have a general formula: $\text{Ln}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 4 \text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2 \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6$ where $\text{Ln}=\text{La, Ce}$ and $\text{Nd}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 3 \text{N}_2\text{H}_4$.

