

ANNALES  
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA  
LUBLIN—POLONIA

VOL. XXXIX/XL, 2

SECTIO AA

1984/1985

Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej  
Instytut Chemii UMCS

Wanda BRZYSKA, Sylwester KARASIŃSKI

Preparatyka i właściwości kompleksów toru (IV) z kwasami  
benzenodikarboksylowymi

Preparation and Properties of Thorium (IV) Complexes with  
Benzenedicarboxylic Acids

Препаратика и свойства комплексов тория (IV) с бензолдикарбоновыми кислотами

Kompleksy toru(IV) z kwasami benzenodikarboksylowymi są mało znane. W literaturze opisano jedynie kompleksy toru(IV) z kwasem ftalowym [1-7]. Ftalan toru(IV) otrzymano jako ciało stałe barwy białej o ogólnym wzorze determinowanym przez warunki syntezy: przy pH 1-1,5 otrzymano kompleks o wzorze  $\text{Th}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [2,5], przy pH 3-5 -  $\text{Th}(\text{OH})_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]$  [4], a z roztworu eterowego -  $\text{Th}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]_2$  [6].

K o v a l e n k o i współpracownicy [5] zbadali trwałość termiczną dwuwodnego ftalanu toru(IV) przy ogrzaniu do  $535^\circ\text{C}$ , a B i l i Ń s k i i T e z a k [3,4] badali metodą turbidynamiczną układ: azotan toru - ftalan potasu. Badano także kompleksy toru(IV) z kwasem ftalowym w roztworach wodnych [1,7].



Opracowano metodę oddzielania toru(IV) od talu(I) z zastosowaniem kwasu ftalowego [2]. Jego tetrachloro pochodną może być wykorzystana do oddzielania toru(IV) od skandu(III) [8] i od pierwiastków ziem rzadkich [9]. Do oddzielania toru(IV) od lantanowców lekkich, jako szczególnie efektywny odczynnik, zaleca Datta [10] pochodną kwasu ftalowego o ogólnym wzorze  $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-CO-NH-R}$ , gdzie R jest rodnikiem fenylowym lub naftylowym.

Celem niniejszej pracy było otrzymanie benzenodikarboksylanów toru(IV) i zbadanie ich fizyko-chemicznych właściwości.

## CZĘŚĆ DOSWIADCZALNA

### Preparatyka kompleksów

Ftalan toru(IV) otrzymano działając 0,1 M. roztworem azotanu toru(IV) na 0,2 M. roztwór kwasu ftalowego w temp. 60-70°C. Powstały osad ogrzewano w roztworze macierzystym w temp. 80°C przez 15 min., odsączano, przemywano wodą i suszono w temp. 30°C do stałej masy.

Ftalan toru(IV) otrzymano także przez rozpuszczenie świeżo wytrąconego wodorotlenku toru(IV) w 0,3 M roztworze kwasu ftalowego o temp. 60-70°C i krystalizację. Wydzielony osad odsączano, przemywano wodą i suszono w temp. 30°C.

Izoftalan i tereftalan toru otrzymano działając 0,2 M roztworem dikarboksylanu amonowego na gorący 0,1 M. roztwór azotanu toru(IV). Powstały osad ogrzewano w roztworze macierzystym w temp. 80°C przez 15 min., odsączano, przemywano wodą do zaniku jonów  $\text{NH}_4^+$  i suszono w temp. 30°C do stałej masy. Preparatykę tereftalanu toru(IV) przeprowadzano także w temp. 18°C.

### Analiza elementarna

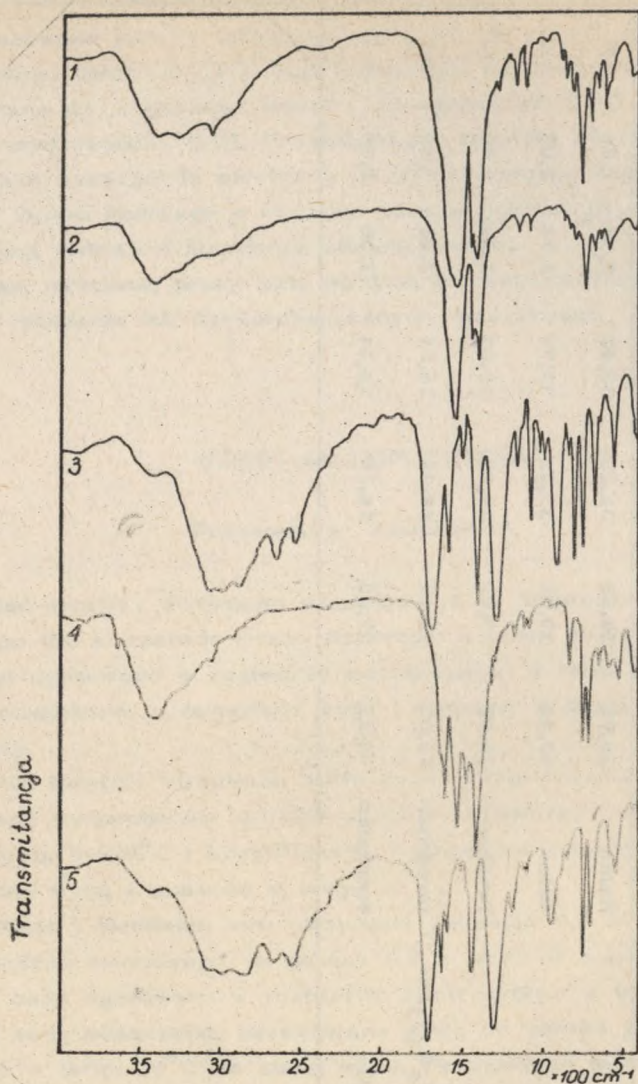
Zawartość węgla i wodoru w otrzymanych benzenodikarboksylanach toru(IV) oznaczono na podstawie analizy elementarnej stosując  $\text{V}_2\text{O}_5$  jako czynnik utleniający. Zawartość toru(IV) wyliczono z

Tab. 1. Skład benzenodikarboksylianów toru (IV)

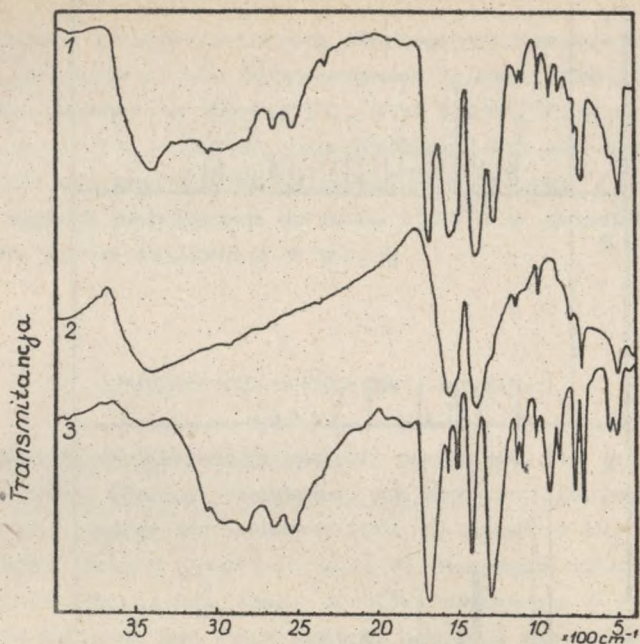
Kompleks toru(IV)	% Th		% C		% H		Th:L <sup>x</sup>
	oblicz.	znalez.	oblicz.	znalez.	oblicz.	znalez.	
$\text{Th}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	38,92	38,68	32,23	32,42	2,03	1,80	1:2
$\text{Th}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	40,12	39,98	33,23	32,79	1,74	2,07	1:2
$\text{Th}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	38,92	39,02	32,23	32,01	2,03	1,76	1:2
$\text{Th}_3(\text{OH})_5(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot (\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	41,07	41,13	28,34	28,25	2,26	1,82	3:5
$\text{Th}_5(\text{OH})_{14}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	57,53	57,65	14,29	14,14	2,00	2,05	5:3

$$^x\text{L} = \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4^{--}$$





Ryc. 1. Widma IR: ftalanów toru(IV): 1 -  $\text{Th}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 2 -  $\text{Th}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 3 - kwasu ftalowego, 4 - izoftalanu toru(IV)  
 $\text{Th}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 5 - kwasu izoftalowego



Ryc. 2. Widma IR: tereftalanów toru(IV)

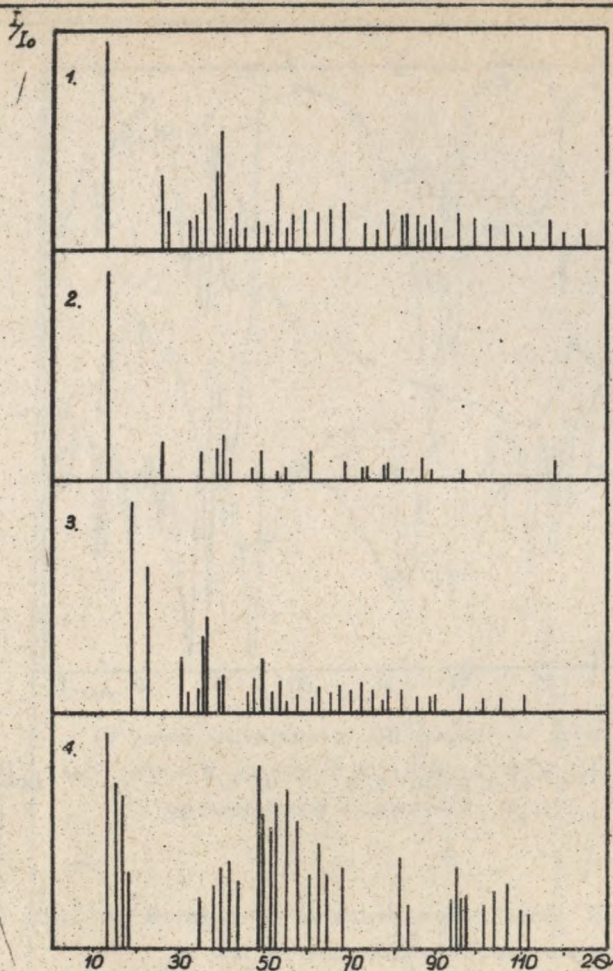
1 -  $\text{Th}_3(\text{OH})_5(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 2 -  $\text{Th}_5(\text{OH})_{14}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 3 - kwasu tereftalowego

derywatogramów oraz przez prażenie preparatów do  $\text{ThO}_2$  w temp.  $900^\circ\text{C}$ . Uzyskane dane przedstawiono w tab. 1.

#### Widmo IR

Zarejestrowano widma IR kwasów benzenodikarboksylowych i otrzymanych benzenodikarboksylanów toru(IV) w zakresie  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  stosując spektrofotometr Specord 75IR. Fróbki przygotowywano w postaci pastylek z KBr. Zarejestrowane widma przedstawiono na ryc. 1 i 2.





Ryc. 3. Rentgenogramy benzenodikarboksylanów toru(IV) stałany: 1 -  $\text{Th}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 2 -  $\text{Th}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 3 - 3 - izoftalan  $\text{Th}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 4 - tereftalan  $\text{Th}_3(\text{OH})_5(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

#### Widma rentgenowskie

Zarejestrowano widma rentgenowskie benzenodikarboksylanów toru(IV) na dyfraktometrze DRON-2 wykorzystując promieniowanie lampy miedzianej  $\text{CuK}\alpha$  z filtrem. Pomiar wykonano metodą Debye'a - Scherrera. Zarejestrowane widma przedstawiono na ryc. 3.



## Pomiary derywatograficzne

Zbadano trwałość termiczną otrzymanych benzenodikarboksylanów toru(IV) przy użyciu derywatogramu Q-1500D firmy Paulik-Paulik-Erdey. Zarejestrowano krzywe TG, DTG i DTA. Pomiary wykonywano przy czułości: TG = 100 mg (dla izoftalanu 200 mg) DTG = 500  $\mu$ V, DTA = 500  $\mu$ V, przy szybkości ogrzewania 10<sup>o</sup>.min<sup>-1</sup>. Próbki ogrzewano w tyglach platynowych do temp. 1000<sup>o</sup>C w atmosferze powietrza. Otrzymane wyniki zestawiono w tab. 2.

## OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Benzenodikarboksylany toru(IV) otrzymano jako substancje stałe barwy białej (ftalany i izoftalan) lub kremowej (tereftalany). W oparciu o wyniki analizy elementarnej (tab. 1) ustalono skład otrzymanych kompleksów. Ftalany i izoftalan toru(IV) otrzymano jako hydraty o stosunku metal : ligand 1:2. Ftalan toru(IV) otrzymany w reakcji  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  z kwasem ftalowym jest dwuhydratem, podobnie jak kompleks otrzymany przez Bogdana [2], Kowalenko [5] i Bilinskiego [3,4]. Ftalan otrzymany w reakcji wodorotlenku toru(IV) z kwasem ftalowym jest monohydratem. Izoftalan toru jest solą dwuwodną o stosunku metal : ligand 1:2, zaś tereftalan preparowany w tych samych warunkach jest solą zasadową o stosunku metal : ligand 3:5 krystalizującą z 5 cząsteczkami wody. Ten ostatni związek syntetyzowany w temp. 18<sup>o</sup>C jest solą zasadową o stosunku metal : ligand 5:3.

W celu potwierdzenia wyników analizy elementarnej zarejestrowano widma IR otrzymanych benzenodikarboksylanów toru(IV) i odpowiadających im kwasów benzenodikarboksylowych. Analiza widm IR potwierdziła dane uzyskane na podstawie analizy elementarnej.

W widmach IR ftalanów (ryc. 1.1., 1.2.), izoftalanu (ryc. 1.4.) i tereftalanu toru(IV) otrzymanego w temp. 18<sup>o</sup>C (ryc. 2.2.) nie stwierdzono obecności intensywnego pasma absorpcji drgań walenicyjnych  $\nu(\text{C}=\text{O})$  przy ok. 1690-1680  $\text{cm}^{-1}$  charakterystycznego dla kwasów karboksylowych. Zaobserwowano natomiast pasma drgań asymetrycznych  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  przy ok. 1560-1530  $\text{cm}^{-1}$  i symetrycznych  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  przy ok. 1400-1390  $\text{cm}^{-1}$  o dużej intensywności, charakterystyczne dla jonów karboksylanowych.



Tab. 2. Dane termiczne rozkładu

Kompleks toru(IV)		Zakres tempera- tur dehy- dratacji °C	Ubytek masy	
			oblicz.	znalez.
			%	
$\text{Th}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ftalan	70-170	6,04	5,60
$\text{Th}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ftalan	60-150	3,12	3,20
$\text{Th}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	izoftalan	70-150	4,53	4,80
		150-280	1,51	1,60
$\text{Th}_3(\text{OH})_5(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot (\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	tereftalan	60-190	5,31	4,80
$\text{Th}_5(\text{OH})_{14}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	tereftalan	60-270	10,72	10,80

W widmie IR tereftalanu toru(IV) otrzymanego w temp. 60-70°C (ryc. 2-1) zaobserwowano intensywne pasma absorpcji charakterystyczne dla drgań walencyjnych grupy C=O (ok. 1680 cm<sup>-1</sup>). Pojawienie się tego pasma absorpcji świadczy o obecności w związku wolnych grup COOH. Powodem tego jest prawdopodobnie hydroliza kompleksu w podwyższonej temperaturze. W przypadku prowadzenia reakcji w temperaturze pokojowej nie zachodzi hydroliza i nie następuje rozernanie wiązania metal - tlen grupy karboksylanowej. Oprócz wymienionych pasm charakterystycznych dla drgań grupy -OCO-, w widmach benzenodikarboksylanów toru(IV) stwierdzono obecność szerokiego, intensywnego pasma absorpcji ok. 3600-3000 cm<sup>-1</sup>, z licznymi podmaksimami i wyraźnym maksimum ok. 3420 cm<sup>-1</sup>, drgań walencyjnych  $\nu$  (OH) grupy hydroksylowej, charakterystycznego dla uwodnionych soli. W widmach kompleksów (z wyjątkiem tereftalanu toru(IV) otrzymanego w temp. 60-70°C) nie występują pasma absorpcji ok. 3100-2600 cm<sup>-1</sup> charakterystyczne dla drgań walencyjnych  $\nu$  (OH) grupy karboksylowej kwasów karboksylowych. W zakresie 1650-1610 cm<sup>-1</sup>, w którym powinno znajdować się pasmo charakterystyczne dla drgań deformacyjnych  $\nu$  (OH) grupy OH wody krystalizacyjnej obserwuje się tylko wyraźne przegięcie przy ok. 1610 cm<sup>-1</sup> w paśmie drgań  $\nu$  (C=C) pierścienia aromatycznego (izoftalanu) lub szerokim paśmie drgań  $\nu_{\text{as}}$  grupy COO<sup>-</sup> w pozostałych związkach.

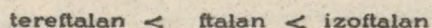


## benzenodikarboksylanów toru(IV)

n H <sub>2</sub> O	Zakres tempera- tur roz- kładu °C	Ubytek masy %		Temp. piku DTG °C	Temp. powst. tlenku	Energia dehydr. KJ.mol <sup>-1</sup>
		oblicz.	znalez.			
2	370-600	55,72	56,00	435	600	35,7
1	400-570	54,34	54,80	460	570	36,9
1,5 } 0,5 } 2	410-740	55,72	55,60	560	740	44,2
5	450-640	45,47	45,60	530	640	24,4
12	410-590	34,53	34,40	560	590	35,3

Na podstawie widm IR można stwierdzić, że jon COO<sup>-</sup> jest ligandem dwupozycyjnym chelatującym w kompleksach jednordzeniowych jak ftalan i izoftalan oraz dwupozycyjnym chelatującym lub mostkowym w kompleksach wielordzeniowych tereftalanu toru(IV).

Wielkość rozszczepienia pasm absorpcji drgan asymetrycznych  $\nu_{as}$  i symetrycznych  $\nu_s$  grupy COO<sup>-</sup> ( $\Delta\nu$ ) (Tab. 3) ma najmniejszą wartość dla izoftalanu (130 cm<sup>-1</sup>), największą zaś dla tereftalanu toru(IV) otrzymanego w temp. 18°C (165 cm<sup>-1</sup>). Można więc przypuszczać [11], że wzrost jonowości wiązania metal - tlen grupy karboksylanowej zachodzi w następującym szeregu:



Otrzymane kompleksy (ryc. 3) są związkami krystalicznymi o niskiej symetrii i dużych wymiarach elementarnych komórek sieciowych, z wyjątkiem tereftalanu toru(IV) otrzymanego w temp. 18°C, który jest rentgenograficznie amorficzny.

Zbadano trwałość termiczną benzenodikarboksylanów toru(IV). Na podstawie zarejestrowanych derywatogramów ustalono warunki i produkty ich rozkładu przy ogrzewaniu w powietrzu. Stałe produkty rozkładu weryfikowano ogrzewając próbki izotermicznie w danej temperaturze i rejestrując widma IR. Uzyskane dane przedstawiono w tab. 2. Rozkład benzenodikarboksylanów przebiega w różny sposób.



Tab. 3. Częstotliwość pasm absorpcji asymetrycznych i symetrycznych drgań grupy  $\text{COO}^-$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

Benzenodikarboksylan toru(IV)	$\nu_{\text{as}}$	$\nu_{\text{s}}$	$\Delta\nu$	Kwas benzenodikarboksyłowy	COOH	
$\text{Th}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,2-	1545	1405	140	1,2-	1680
$\text{Th}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,2-	1540	1395	145		
$\text{Th}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,3-	1530	1400	130	1,3-	1690
$\text{Th}_3(\text{OH})_5(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2$						
$(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,4-	1555	1395	160	1,4-	1680
$\text{Th}_5(\text{OH})_{14}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3$						
$\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,4-	1555	1390	165		

Italany toru(IV) (mono- i dihydrat) ogrzewane rozkładają się trójetapowo. W pierwszym etapie zachodzi proces dehydratacji związanej z silnym efektem endotermicznym, a następnie rozkład bezwodnej soli do  $\text{ThO}_2$  poprzez związek pośredni, jakim jest tlenowęglań toru (IV). Dwuwodny izoftalan toru (IV) ogrzewany ulega dehydratacji, a następnie rozkładowi do  $\text{ThO}_2$  poprzez tlenowęglań  $\text{ThOCO}_3$ . Tereftalan toru(IV) otrzymany w temp. 60-70°C ulega dehydratacji, następnie dekarboksylacji i rozkładowi do  $\text{ThO}_2$  poprzez tlenowęglań. Tereftalan toru(IV)  $\text{Th}_5(\text{OH})_{14}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ogrzewany ulega dehydratacji związanej z silnym efektem endotermicznym. Wydzielona zostaje woda krystalizacyjna oraz woda powstała z rozkładu grupy OH, a następnie powstały kompleks ulega rozkładowi bezpośrednio do  $\text{ThO}_2$ .

Dehydratacja benzenodikarboksylanów (z wyjątkiem izoftalanu) przebiega jednostopniowo i zaczyna się w stosunkowo niskiej temperaturze (60-70°C). Niska temperatura początku procesu dehydratacji wskazuje na to, że woda związana w kompleksach jest prawdopodobnie wodą zewnątrzsferową.

Porównanie temperatur rozkładu italanu i izoftalanu toru(IV) prowadzi do wniosku, że izoftalan rozkłada się w wyższej temperaturze aniżeli odpowiedni italan. Ma to swoje uzasadnienie w tym, że wiązanie metal-tlen grupy karboksylanowej w przypadku izoftalanu ma cha-



rakter bardziej jonowy. W rozważaniach tych nie wzięto pod uwagę tereftalanów, ponieważ strukturalnie odbiegają od ftalanów i izoftalanów. Ftalan i izoftalan toru(IV) są związkami jednordzeniowymi, natomiast tereftalan to kompleksy wielordzeniowe o budowie łańcuchowej.

Na podstawie krzywych TG i DTG obliczono energię aktywacji reakcji dehydratacji otrzymanych kompleksów metodą Fletniewa i Fofitjewa [12, 13], (Tab. 2). Mała wartość energii dehydratacji wskazuje na zewnątrzsferowy charakter wody krystalizacyjnej.

#### PISMIENNICTWO

1. Bobtelsky M., Bar-Gadda J.: Bull. Soc. Chim. France 382,(1953).
2. Bogdan E., Ungureanu-Vicol O.: An. Stint.Univ.Jasi Sec. I, 6, No 4, 967,(1960).
3. Biliński H.: Croat. Chem. Acta 38, 71 (1966).
4. Biliński H., Furedi H., Tezak B.: Croat. Chem. Acta, 35, 31 (1963).
5. Kovalenko N. K., Kazaczenko D. W., Wiszniewickaja A. N.: Zh. Neorg. Khim, 11 7, 1626 (1966).
6. Saraju P., Suvesh K.: J. Indian Chem. Soc. 39 7, 444 (1962).
7. Singh P., Sivcav J. K., Khelawan R.: Chromatographia 13 11, 709 (1981).
8. Shu-Chuan Liang, Shui Chiech Hung: Hua Hsueh Pao 28 3, 139 (1962) za C. A. 58, 9626a (1963).
9. Gordon L., Vanselow C. H., Willard H. H.: Anal. Chem. 21, 1323 (1949).
10. Datta S. K.: Z. anal. Chem. 148, 267 (1955).
11. Schmelz M. J., Miyazawa T., Mizushima S.: Spectrochim. Acta 9, 51 (1957).
12. Cherchas Ch. A., Jazierska T. P.: Vestsi Akad. Nauk BSSR 45 (1977).
13. Pletneev R. V., Fotev A. A.: Trudy Inst. Khim. Uralsk. Nauchn. Tsentr Akad. Nauk SSSR 23, 144 (1971).



## SUMMARY

The formation conditions of thorium(IV) complexes with benzenedicarboxylic acids were studied, their quantitative composition and thermal stability were determined and the IR and X spectra were registered. Thorium(IV) phthalates, izophthalate and terephthalate were prepared as hydrates with the ratio of metal to ligand 1:2, 3:5 and 5:3. The prepared complexes are crystalline except thorium terephthalate  $\text{Th}_5(\text{OH})_{14}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , which is amorphous. Carboxylic ion in prepared complexes is found to be bidentate chelating or bridging agent.

Thorium(IV) dicarboxylates heated in air atmosphere are dehydrated and then decomposed to  $\text{ThO}_2$ .

## РЕЗЮМЕ

Исследовались условия образования комплексных соединений тория /IV/ с бензолдикарбоновыми кислотами. Определено их количественный состав и термическую стойкость. Зарегистрирован спектр IR и X полученных комплексов. Фталаты и изофталат тория /IV / получены как гидраты в отношении металл-лиганд 1:2, а терефталаты как основные комплексы в отношении 3:5 и 5:3. Установлено, что терефталат состава  $\text{Th}_5/\text{OH}/_{14}/\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4/3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  рентленоагеорфен, а все другие комплексы имеют кристаллическое строение. В изученных комплексах ион карбоксилановы выступает как бидентатный лиганд хелатообразующий или мостиковый. Бензолдикарбонаты тория /IV / нагреваемые воздухом теряют кристаллизационную воду, а потом переходят в  $\text{ThO}_2$ .