

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

Wanda BRZYSKA, Włodzimierz HUBICKI

O kwaśnych maleinianach lantanowców lekkich i itru

О кислых маллеинтах легких лантанидов и иттрия

On the Acidic Maleates of Light Lanthanons and Yttrium

W pracach dotyczących maleinianów lantanowców podano warunki tworzenia się dwupodstawnych maleinianów: Ce [1, 2], Pr [3], Nd [2], Sm [2], Eu [4], ich właściwości i rozpuszczalność w wodzie. Są to sole dobrze rozpuszczalne w wodzie. Rozpuszczalność ich jest rzędu 10^{-2} m/dm³. Rimbach i Kilian [1] otrzymali kwaśny maleinian ceru, a Dwornikowa, Sewostijanow i Ambrożij [5] otrzymali maleiniany Ce, Nd i Sm oraz przebadali ich rozkład termiczny wyznaczając stałe dehydratacji. Bhat, Mathur i Shankar [6] otrzymali maleiniany dwupodstawne La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd i Tb, ustalili ich skład ilościowy i warunki rozkładu termicznego. Ostatecznym produktem rozkładu maleinianów lantanowców są tlenki. Kwas maleinowy wykazuje silną tendencję do tworzenia ligandów jednopozycyjnych ze względu na wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe, a tym samym możliwość tworzenia soli jednopodstawnych.

Celem niniejszej pracy było otrzymanie kwaśnych maleinianów lantanowców lekkich i itru, przebadanie ich składu ilościowego i rozpuszczalności w wodzie. W toku pracy stosowano następujący sposób postępowania.

Do wodnej zawiesiny, zawierającej świeżo wyprażony tlenek lantanowca (ok. 99,9%), dodawano wodny roztwór kwasu maleinowego i mieszało ogrzewając do rozpuszczenia osadu. Stosunek molowy dodanego kwasu do lantanowca wynosił 3:1. Otrzymany roztwór przesączano celem usunięcia śladów nierozpuszczonych substancji i odparowywano powoli, aż do wydzielenia się pierwszych kryształków. Następnie roztwór oziębiano przy ciągłym mieszaniu i z roztworu wydzielał się krystaliczny osad o barwie charakterystycznej dla jonów Ln⁺³. Osad odsączano, przemywa-

no wodą i przekrystalizowywano z bardzo małej ilości wody. Kwaśny maleinian prazeodymu otrzymywano przez rozpuszczenie świeżo strąconego, dobrze przemytego wodorotlenku prazeodymu w roztworze kwasu maleinowego (Pr_6O_{11} nie rozpuszcza się w kwasie maleinowym).

Otrzymane osady suszono na powietrzu do stałej masy, a następnie celem ustalenia składu wyznaczano współczynnik a_d określający stosunek masy soli do powstałego tlenku i porównywano ze współczynnikiem a_t wyliczonym teoretycznie. Zawartość wody oznaczano także metodą różnicową. Uzyskane dane przedstawiono w tab. 1.

Tabela 1

Sól	a_t	a_d	v%
$\text{La}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$	4,783	4,774	0,2
$\text{Pr}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	3,922	3,880	1,5
$\text{Nd}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	3,732	3,741	0,3
$\text{Sm}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	3,668	3,630	2,0
$\text{Gd}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	3,964	3,970	0,5
$\text{Y}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	4,921	4,926	0,6

Uzyskane związki są kwaśnymi maleinianami o wzorze $\text{Ln}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Są to substancje grubokrystaliczne, dobrze sączące się, łatwe do przemycia i dobrze rozpuszczalne w wodzie. Ogrzewane tracą wodę krystalizacyjną. Prażone topią się i zwęglają, przechodząc ostatecznie w tlenki.

Następnie wyznaczono rozpuszczalność kwaśnych maleinianów w wodzie w temperaturze pokojowej. W tym celu wysuszony osad wprowadzano do dwu kolb miarowych o pojemności 50 cm^3 , napełnionych wodą redestylowaną i mieszano 24 godz. w mieszadle mechanicznym. Po ustaleniu się równowagi roztwór z nad osadu odsączano przez sączek szklany Schott G4, po czym odmierzano po 5 cm^3 roztworu i ważono. Roztwór przenoszono do zlewki, rozcieńczano i wytrącano szczawiany lantanowców, a te z kolei przeprowadzano w tlenki. Masę tlenków ważono i na podstawie 5—7 wyników obliczano rozpuszczalność średnią w procentach wagowych, a następnie po uwzględnieniu gęstości roztworu rozpuszczalność w m/dm^3 . Rozrzut wyników określano przy pomocy współczynnika zmienności v wyrażonego w procentach, a obliczonego na podstawie wzoru Studenta. Uzyskane wyniki podano w tab. 2.

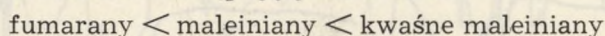
Kwaśne maleiniany są lepiej rozpuszczalne niż odpowiednie dwupodstawne maleiniany. Rozpuszczalność ich jest rzędu 10^{-1} m/dm^3 . Rozpuszcz-

Tabela 2

Kwaśny maleinian	t°C	Gęstość roztworu	Rozpuszczalność w wodzie			v %
			w %	w g bezw. soli/dm ³	w m/dm ³	
La	26	1,073	16,91	112,99	2,33.10 ⁻¹	0,2
Pr	26	1,052	8,72	92,20	1,90.10 ⁻¹	0,1
Nd	26	1,040	8,43	87,67	1,79.10 ⁻¹	0,3
Sm	26	1,050	8,14	85,45	1,37.10 ⁻¹	0,1
Gd	26	1,070	11,18	119,60	2,37.10 ⁻¹	0,2
Y	26	1,040	8,66	90,07	2,08.10 ⁻¹	0,2

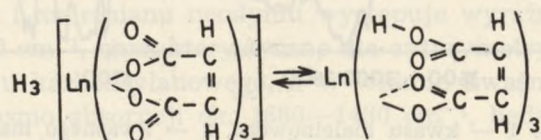
czalność kwaśnych maleinianów lantanowców maleje od La do Sm, a u Gd przyjmuje wartość zbliżoną do rozpuszczalności soli La.

Porównując rozpuszczalność maleinianów, kwaśnych maleinianów i izomerycznych fumaranów [7] z danym lantanowcem, stwierdzono, że rozpuszczalność rośnie w następującym kierunku:



Decydujący wpływ na rozpuszczalność soli z danym lantanowcem ma obok stopnia hydratacji budowa cząsteczkowa ligandu.

W przypadku maleinianów ze względu na rozmieszczenie grup karboksylowych w położeniu cis, obie grupy —COOH są związane z jednym atomem lantanowca. W przypadku kwaśnych maleinianów tworzy się prawdopodobnie układ:

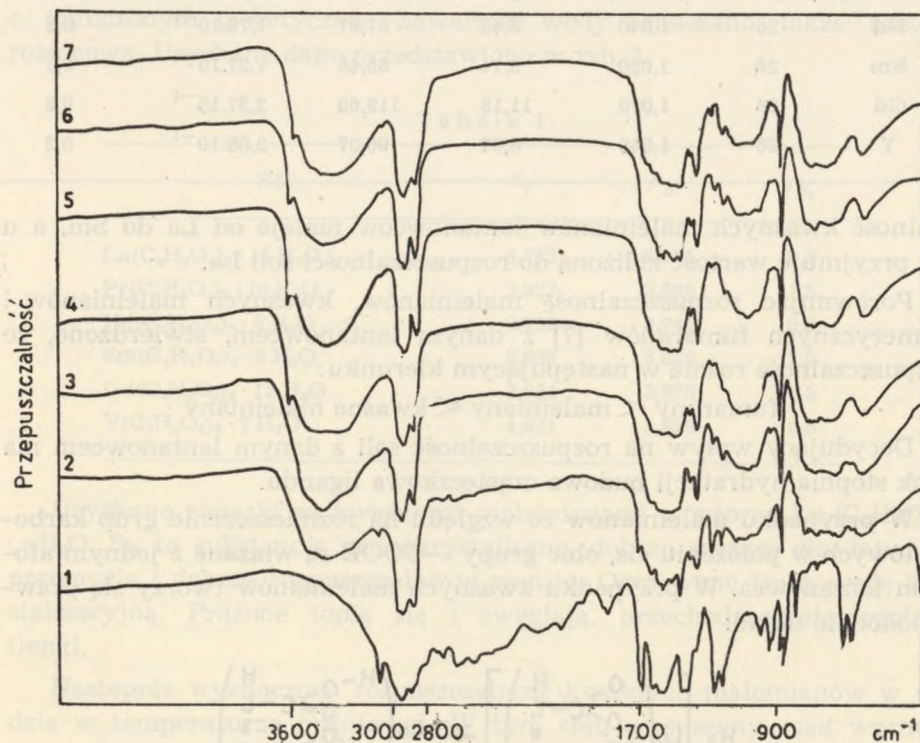


gdzie na jeden jon lantanowca przypadają trzy cząsteczki kwasu maleinowego. W cząsteczce kwasu fumarowego grupy karboksylowe są w położeniu trans i dlatego oczywiste jest, że obie grupy karboksylowe nie mogą się wiązać z tym samym jonom lantanowca. Jest to niemożliwe ze względów sterycznych. Atom lantanowca łączy się z tlenem jednej grupy karboksylowej. Tlen drugiej grupy karboksylowej łączy się z drugim atomem metalu itd. Rozpatrując w ten sposób budowę cząsteczki, dochodzi się do trójwymiarowego usieciowania i bardzo dużej cząsteczki, co jest powodem małej rozpuszczalności fumaranów w wodzie.

Celem sprawdzenia budowy otrzymanych preparatów zarejestrowano widma w podczerwieni: kwasu maleinowego oraz kwaśnych maleinia-

nów La, Pr, Nd, Sm, Gd i Y (ryc. 1). Pomiary wykonano na spektrofotometrze UR-20 w zakresie $5000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$. Próbkę przygotowano przez rozcieranie substancji z łożem i analizowano między płytkami solnymi.

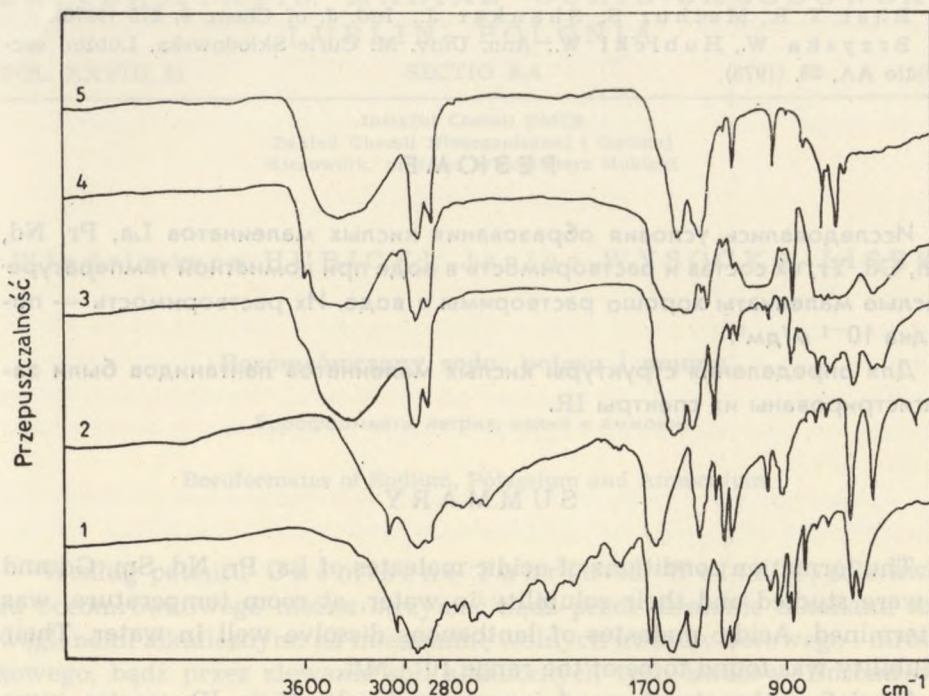
Kwas maleinowy wykazuje silne pasma absorpcji ok. 1700 cm^{-1} spowodowane antysymetrycznymi drganiami grupy $\text{C}=\text{O}$ w zdimeryzowanych cząsteczkach kwasu oraz intensywne pasmo walencyjne $\text{C}-\text{O}$ ok.



Ryc. 1. Widma IR: 1 — kwasu maleinowego, 2 — kwaśnego maleinianu La, 3 — Pr, 4 — Nd, 5 — Sm, 6 — Gd, 7 — Y

1270 cm^{-1} . W widmie otrzymanych soli obserwuje się szerokie pasmo absorpcji w zakresie $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, charakterystyczne dla związków uwodnionych, oraz szerokie pasmo ok. $1680\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$, będące prawdopodobnie wynikiem nakładania się silnego pasma antysymetrycznych drgań walencyjnych jonu karboksylanowego ok. $1650\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ z przesuniętym pasmem $\text{C}=\text{O}$ o częstotliwości ok. 1680 cm^{-1} , charakterystycznym dla grupy $-\text{COOH}$.

Celem porównania zarejestrowano widma w podczerwieni kwasu maleinowego i fumarowego oraz maleinianu, kwaśnego maleinianu i fumaranu neodymu (ryc. 2). W samym widmie kwasów obserwuje się przesunię-



Ryc. 2. Widma IR: 1 — kwasu maleinowego, 2 — fumarowego, 3 — maleinianu Nd, 4 — kwaśnego maleinianu Nd, 5 — fumaranu Nd

cie pasma antysymetrycznych drgań walencyjnych grupy $C=O$ z 1710 cm^{-1} dla kwasu maleinowego do 1680 cm^{-1} dla kwasu fumarowego. W widmie fumaranu i maleinianu neodymu występuje wyraźnie pasmo absorpcyjne ok. 1560 cm^{-1} , charakterystyczne dla antysymetrycznych drgań walencyjnych jonu karboksylanowego, a w widmie kwaśnego maleinianu — szerokie pasmo absorpcji ok. $1680\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$, będące prawdopodobnie wynikiem nałożenia się pasm absorpcyjnych antysymetrycznych drgań walencyjnych jonu karboksylanowego i grupy karboksylowej.

PIŚMIENNICTWO

- 1 Rimbach E., Kilian H. F. C.: Ann. **368**, 119 (1909).
- 2 Coniglio L.: Rend. Accad. Science fisiche, mat. Napoli **33**, 80 (1927); [cyt.] C. Z. I, 1515 (1928).
- 3 Gmelin-Kraut's: Handbuch der anorganischen Chemie. Heidelberg 1932.
- 4 МсСоу Н.: J. Am. Chem. Soc. **61**, 2455 (1939).
- 5 Дворникова Л. М., Севостьянов В. П., Амброжий М. Н.: Исследования в области химии редкоземельных элементов. Сборник статей под ред. Мерцлина. Издат. Саратовского университета 1969.

6. Bhat T. R., Mathur S., Shankar J.: *Ind. J. of Chem.* **8**, 275 (1970).
7. Brzyska W., Hubicki W.: *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA*, **28**, (1973).

РЕЗЮМЕ

Исследовались условия образования кислых малеинатов La, Pr, Nd, Sm, Gd, Yr, их состав и растворимость в воде при комнатной температуре. Кислые малеинаты хорошо растворимы в воде. Их растворимость — порядка 10^{-1} м/дм³.

Для определения структуры кислых малеинатов лантанидов были зарегистрированы их спектры IR.

SUMMARY

The formation conditions of acidic maleates of La, Pr, Nd, Sm, Gd and Y were studied and their solubility in water, at room temperature, was determined. Acidic maleates of lanthanons dissolve well in water. Their solubility was found to be of the range 10^{-1} M/l.

To define the structure of investigated salts their IR spectra were recorded.