

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

Wanda BRZYSKA

O śluzanach niektórych kationów II-wartościowych

О слизивокислых солях некоторых II-валентных катионов

On the Mucates of some II-Valency Cations

W piśmiennictwie są wzmianki o jedno- i dwupodstawnych śluzanach amonu [1, 2], potasu [1, 3, 4, 5], sodu [3], dwupodstawnych śluzanach [3] magnezu, baru, srebra, ołowiu, miedzi i żelaza.

Henderson, Orr i Whitehead [6, 7] oraz Klein [8] otrzymali podwójne śluzany Ti, Sb, Mo, W z potasowcami; przebadali ich skład ilościowy i rozpuszczalności.

Szwarc, Jarowickaja i Niewińcz [9] otrzymali na drodze podwójnej wymiany borośluzany litu, potasu, amonu, wapnia, strontu, baru, cynku i kadmu, wyznaczyli ich skład, rozpuszczalności w wodzie oraz zarejestrowali widma w podczerwieni.

Przebadane zostały także warunki tworzenia się śluzanów La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Tm, Yb i Y [10], ich skład ilościowy, rozpuszczalność w wodzie i widma w podczerwieni.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Celem niniejszej pracy było otrzymanie śluzanów niektórych kationów II-wartościowych, jak: Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Ba i Pb, przebadanie ich składu oraz niektórych właściwości i widm w podczerwieni.

Śluzany kationów II-wartościowych otrzymywano na drodze podwójnej wymiany, stosując sposób postępowania omówiony w poprzedniej pracy o śluzanach lantanowców [10].

Celem ustalenia składu ilościowego otrzymanych preparatów wyznaczano doświadczalnie współczynnik A_d , określający stosunek masy soli do masy powstałego tlenku i porównywano ze współczynnikiem A_t wyliczonym teoretycznie.

W wyniku reakcji strącania otrzymano śluzany dwupodstawne o ogólnym wzorze $\text{MeC}_6\text{H}_8\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, gdzie $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Ba}$ i Pb , $n = 1, 2, 3, 4$. Skład otrzymanych soli przedstawiono w tab. 1.

Tab. 1. Skład śluzanów kationów II-wartościowych

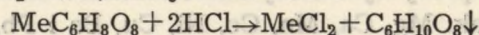
Wzór kompleksu	a_t	a_d
$\text{MgC}_6\text{H}_8\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	7,106	7,113
$\text{CaC}_6\text{H}_8\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,069	5,020
$\text{MnC}_6\text{H}_8\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4,018	4,028
$\text{CoC}_6\text{H}_8\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4,226	4,221
$\text{NiC}_6\text{H}_8\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4,537	4,476
$\text{CuC}_6\text{H}_8\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4,324	4,386
$\text{BaC}_6\text{H}_8\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,371	2,392
$\text{PbC}_6\text{H}_8\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,942	1,943

Śluzany kationów II-wartościowych są solami krystalicznymi o zabarwieniu charakterystycznym dla Me^{+2} w roztworze wodnym, dobrze sącającymi się i łatwymi do przemycia. Śluzany Mg, Mn, Ca, Co, Ni, Ba tworzą osady grubokrystaliczne, a Cu i Pb — drobnokrystaliczne w postaci pyłających się proszków. Otrzymane śluzany ogrzewane ulegają stopniowemu odwodnieniu, przechodząc w sole bezwodne (tab. 2). Łatwo ulegają rozkładowi pod wpływem ogrzewania. Rozkład rozpoczyna się już w temp. 120—150°C.

Tab. 2. Dehydratacja śluzanów kationów II-wartościowych

Śluzan	Liczba cząsteczek wody w związku			
	80°C	100°C	120°C	150°C
Mg	3H ₂ O	3H ₂ O	3H ₂ O	—
Ca	2H ₂ O	2H ₂ O	1,5	—
Mn	3H ₂ O	—	rozkład	—
Co	4H ₂ O	H ₂ O	—	rozkład
Ni	4H ₂ O	2H ₂ O	—	rozkład
Cu	4H ₂ O	—	rozkład	—
Ba	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
Pb	H ₂ O	H ₂ O	—	rozkład

Śluzany kationów II-wartościowych rozkładają się pod wpływem kwasów mineralnych, np. HCl, w myśl równania:



Kationy II-wartościowe przechodzą do roztworu w postaci łatwo rozpuszczalnych soli, a trudno rozpuszczalny kwas śluzowy wypada z roztworu w postaci drobnokrystalicznego osadu. Proces ten stwarza możliwości regeneracji kwasu.

Następnie przebadano rozpuszczalności śluzanów: Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Ba i Pb w wodzie w temperaturze pokojowej. W tym celu do kolb miarowych à 1 dm³ wprowadzano po 1,5 g soli i mieszano przez 12 godz. do ustalenia się równowagi. Osad odsączano przez lejek Schotta G4, a z klarownego, nasyconego roztworu pobierano próbki po 500 cm³, odparowywano do ok. 50 cm³ i oznaczano w nich zawartość kationów II-wartościowych. Mg, Mn i Pb oznaczano metodą fosforanową, Ba — w postaci siarczynu, Co — α -nitrozo- β -naftole.n, Ni — dwumetyloglioksymem, Cu — metodą rodankową, Ca — metodą szczawianową. Na podstawie 5—6 pomiarów wyznaczono rozpuszczalność średnią. Rozrzut wyników charakteryzowano przy pomocy współczynnika zmienności ν wyrażonego w procentach, a obliczonego na podstawie wzoru Studenta. Uzyskane dane przedstawiono w tab. 3.

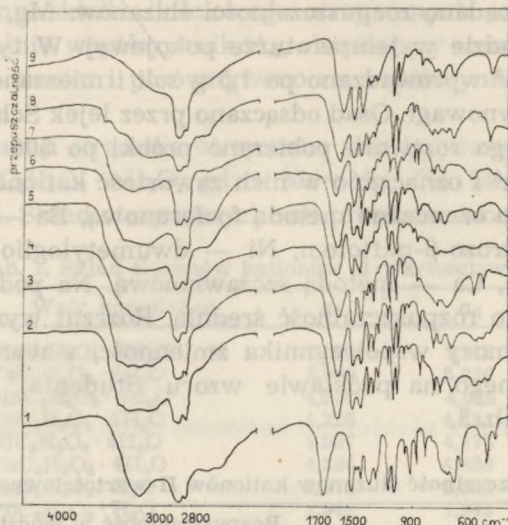
Tab. 3. Rozpuszczalność śluzanów kationów II-wartościowych w wodzie

Wzór kompleksu	t°C	Rozpuszczalność w wodzie			ν %
		g MeO/dm ³	g soli/dm ³	M/dm ³	
MgC ₆ H ₈ O ₈ · 3H ₂ O	25	0,0462	0,2562	1,10 · 10 ⁻³	0,1
CaC ₆ H ₈ O ₈ · 2H ₂ O	25	0,0090	0,0398	1,60 · 10 ⁻⁴	0,2
MnC ₆ H ₈ O ₈ · 3H ₂ O	25	0,0180	0,0600	2,3 · 10 ⁻⁴	0,1
CoC ₆ H ₈ O ₈ · 4H ₂ O	25	0,0140	0,0466	1,74 · 10 ⁻⁴	0,1
NiC ₆ H ₈ O ₈ · 4H ₂ O	25	0,0110	0,0393	1,47 · 10 ⁻⁴	0,2
CuC ₆ H ₈ O ₈ · 4H ₂ O	25	0,0050	0,0170	6,5 · 10 ⁻⁵	0,3
BaC ₆ H ₈ O ₈ · H ₂ O	25	0,0197	0,0444	1,29 · 10 ⁻⁴	0,2
PbC ₆ H ₈ O ₈ · H ₂ O	25	0,0045	0,0084	2,02 · 10 ⁻⁵	0,1

Jak wynika z danych doświadczalnych, najłatwiej rozpuszczalną solą jest śluzan magnezu, rozpuszczalności śluzanów Ca, Mn, Co, Ni, Ba są rzędu 10⁻⁴ M/dm³; najtrudniej rozpuszczalne są śluzany Cu i Pb (rzędu 10⁻⁵ M/dm³). Rozpuszczalności soli Cu i Pb są rzędu tego samego co rozpuszczalności śluzanów lantanowców. Różnice między rozpuszczalnością śluzanów lantanowców z jednej strony a rozpuszczalnością śluzanów Ca, Mn, Co, Ni i Ba z drugiej strony stwarzają możliwości oddzielania lantanowców od tych jonów II-wartościowych, przy zastosowaniu śluzanu amonu jako odczynnika strącającego.

Następnie zarejestrowano widma w podczerwieni kwasu śluzowego oraz śluzanów: Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Ba i Pb (ryc. 1).

Pomiary przeprowadzono na spektrofotometrze UR-20 w zakresie 4000—400 cm⁻¹. Próbkę przygotowywano przez rozcieranie substancji z nujolem i analizowano między płytkami solnymi. Przy przejściu kwasu w sól zanika pasmo absorpcji ok. 1730 cm⁻¹ charakterystyczne dla grup —COOH i pojawiają się 2 pasma ok. 1610—1600 cm⁻¹ i 1380 cm⁻¹ charakterystyczne dla jonu karboksylowego oraz szerokie pasmo absorpcji ok. 3500—



Ryc. 1. Widma IR; 1 — kwasu śluzowego, śluzanów: 2 — Mg, 3 — Ca, 4 — Mn, 5 — Co, 6 — Ni, 7 — Cu, 8 — Ba, 9 — Pb

3200 cm^{-1} charakterystyczne dla cząsteczek H_2O . Można więc przyjąć, że w śluzanach kationów II-wartościowych między metalem a tlenem grupy karboksylowej występuje wiązanie jonowe. Szerokie pasma absorpcyjne ok. $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ i ok. 1600 cm^{-1} świadczą o istnieniu wody krystalizacyjnej.

PIŚMIENICTWO

1. Johnson H.: *Ann.* **54**, 226 (1862).
2. Malaguti G.: *A. Ch.* **63**, 91 (1872).
3. Hagen D.: *Ann.* **64**, 349 (1873).
4. Kremen A.: *M.* **26**, 349 (1853); cyt. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie Verlag Iulius Liebig Springer, Berlin 1939.
5. Scheele K., Langier J.: *A. Ch.* **72**, 81 (1881).
6. Henderson G. G., Orr T. W., Whitehead R. J. G.: *J. Chem. Soc.* **75**, 81 (1899).
7. Henderson G. G., Orr T. W., Whitehead R. J. G.: *J. Chem. Soc.* **69**, 1451 (1893).
8. Klein C.: *J.* 1096 1883; cyt. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, Verlag Iulius Liebig Springer, Berlin 1939.
9. Шварц Ю., Яровицкая В. Я., Невиньч А. Ф.: *Ж. неорг. хим.* **14**, 95 (1969).
10. Brzyska W.: *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA* **28**, 223 (1973).

РЕЗЮМЕ

Исследовали условия образования слизевокислых солей Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Ba, Pb, их количественный состав и растворимость в воде при комнатной температуре. У слизевокислых солей общая формула: $MeC_6H_8O_8 \cdot nH_2O$. Это кристаллические, труднорастворимые в воде соли. Их растворимость порядка 10^{-3} — 10^{-5} M/dm³.

Зарегистрированы также ИК спектры и на их основе установлено, что в слизевокислых солях II-валентных катионов между металлом и кислородом карбоксильной группы выступает ионная связь.

SUMMARY

The formation conditions of mucates of: Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Ba and Pb were studied, their composition and solubilities in water, at room temperature, were determined. The mucates of II-valency cations have a general formula: $MeC_6H_8O_8 \cdot nH_2O$. These salts are very slightly soluble in water. Their solubilities were to be of the order 10^{-3} — 10^{-5} M/dm³.

The IR spectra were registered. On the basis of IR spectrum it was found in the mucates of II-valency cations that the ionic bond was between the metal and oxygen of the carboxylic group.

The Matrix Effect Study in the Spectrographic Analysis of Rare Earth Elements I. The Influence of Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Ag, Zn and Cd on the Spectral Lines Intensity of Y, La, Ce, Pr, Nd and Sm in the Current Arc Exciting between C-Electrode

W monografii o wzbudzeniu atomowych widm emisyjnych w łuku prądu stałego B o u m a n s [1] wskazuje na duże znaczenie znajomości efektu matrycowego. Pojęciem tym określa on ogromny wpływ wywierany przez próbkę na warunki wzbudzenia. Sam termin sugeruje, że efekt ten głównie zależy od podstawowego składnika substancji analizowanej. Charakter składnika głównego lub ogólniej biorąc, charakter składników głównych próbek jest źródłem znaczącego wpływu, ale nie jedynym. Duże znaczenie mają również struktura i stan fizyczny próbki. Oprócz terminu „efekt matrycowy” znane są w literaturze także określenia „wpływ składnika trzeciego” oraz „interferencja międzypierwiastkowa”. Wszystkie trzy sformułowania stosuje się obecnie jako określenia wzajemnych oddziaływań własności fizycznych i chemicznych substancji analizowanej w stosowanych warunkach wzbudzenia, wyraźnie wpływających na intensywność linii spektralnych oznaczanych pierwiastków. W praktyce analitycznej występowanie efektu matrycowego stwarza szereg trudności polegają-

