

Instytut Chemii UMCS

Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej

Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Wanda BRZYSKA

O 3-ketobutanokarboksylanach lantanowców i itru

O 3-кетобутанокрбоксилатах лантанидов и иттрия

On the 3-Ketobutanocarboxylates of Lanthanons and Yttrium

Sole lantanowców z kwasem 3-ketobutanokarboksylowym (lewulinowym) nie są znane. Przebadane zostały warunki tworzenia się i właściwości lewulinianów: sodu [1], potasu [2], wapnia [1, 2, 3], strontu, baru [1, 4], magnezu [4], miedzi [1, 5], srebra [2], cynku [2, 5], rtęci [6], kadmu [1] i niklu [1]. Lewuliniany kationów dwuwartościowych otrzymywano przez rozpuszczenie tlenku lub wodorotlenku metalu w roztworze kwasu lewulinowego i krystalizację z wodnych roztworów. Lewuliniany sodu lub potasu powstają w reakcji podwójnej wymiany węglanu sodu (potasu) z lewulinianem wapnia. Lewuliniany: Na, K, Ca, Sr, Ba, Zn, Ni krystalizują w postaci długich igieł, lewuliniany Ag i Hg w postaci blaszek, a lewuliniany Cu i Cd tworzą krystaliczną masę. Opisane sole są bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie [1—6].

Celem niniejszej pracy było otrzymanie 3-ketobutanokarboksylanów (lewulinianów) pierwiastków ziem rzadkich, jak: La, Pr, Nd, Sm, Gd, Er i Y oraz przebadanie ich właściwości. Ponieważ kwas lewulinowy jest bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie [7], sole jego otrzymywano przez rozpuszczenie w nim tlenków lub wodorotlenków lantanowców.

W tym celu zawieszinę świeżo wyprażonego tlenku lub w przypadku prazeodymu — świeżo strąconego wodorotlenku zadawano równoważną ilością roztworu kwasu lewulinowego, lekko ogrzewano do rozpuszczenia osadu, a następnie otrzymany roztwór odparowywano w temp. 40—50°C do małej objętości i pozostawiano na powietrzu do krystalizacji. Po kilku dniach otrzymywano lewuliniany pierwiastków ziem rzadkich w postaci

woskowatej masy. Osad rozcierano w mózdzierzu i suszono na powietrzu do stałej masy, a następnie celem ustalenia składu otrzymanych soli wyznaczano doświadczalnie współczynnik a_d określający stosunek masy soli do masy powstałego przez prażenie tlenku i porównywano ze współczynnikiem a_t wyliczonym teoretycznie. Uzyskane wyniki podano w tab. 1.

Tab. 1. Skład lewulinianów lantanowców

Wzór kompleksu	a_t	a_d
La(C ₅ H ₇ O ₃) ₃ · 2H ₂ O	3,190	3,147
Pr(C ₅ H ₇ O ₃) ₃ · 2H ₂ O	3,069	3,056
No(C ₅ H ₇ O ₃) ₃ · 4H ₂ O	3,338	3,338
Sm(C ₅ H ₇ O ₃) ₃ · H ₂ O	2,951	2,966
Gd(C ₅ H ₇ O ₃) ₃ · H ₂ O	2,956	2,950
Er(C ₅ H ₇ O ₃) ₃ · 2H ₂ O	2,864	2,893
Y(C ₅ H ₇ O ₃) ₃	3,927	3,940

Jak wynika z analizy, lewuliniany lantanowców są hydratami o zabarwieniu charakterystycznym dla jonów Ln⁺³. Lewulinian itru krystalizuje jako sól bezwodna. Lewuliniany lantanowców ogrzewane topią się, zwęglają i prażone przechodzą w tlenki.

Przebadano rozpuszczalność otrzymanych soli w wodzie w temperaturze pokojowej. W tym celu z nasyconego roztworu lewulinianu lantanowca pobierano próbki, roztwór rozcieńczano i wytrącano szczawiany, które z kolei prażono do tlenku. Z masy otrzymanego tlenku wyznaczano rozpuszczalność soli. Wyznaczono również gęstość otrzymanych roztworów. Uzyskane wyniki podano w tab. 2. Jak wynika z uzyskanych danych, le-

Tab. 2. Rozpuszczalność w wodzie lewulinianów lantanowców

Lewulinian	t°C	Rozpuszczalność soli w wodzie			ν %	d g/cm ³
		g Ln ₂ O ₃ /dm ³	g bezw. soli/dm ³	M/dm ³		
La	25	119,8	355,8	7,35 · 10 ⁻¹	0,2	1,159
Pr	25	208,7	596,3	1,226	0,2	1,290
Nd	25	201,1	585,2	1,195	0,1	1,257
Sm	25	163,3	465,7	9,36 · 10 ⁻¹	0,1	1,216
Gd	25	201,4	574,8	1,143	0,1	1,251
Er	25	223,3	597,4	1,17	0,1	1,286
Y	25	158,0	620,47	1,4	0,3	1,217

wuliniany lantanowców są solami bardzo dobrze rozpuszczalnymi w wodzie. Rozpuszczalność ich jest rzędu 1 M/dm³. Rozpuszczalność lewulinianów lantanowców maleje od La do Sm i począwszy od Gd zaczyna rosnąć. Najlepiej rozpuszczalny jest lewulinian itru.

Przebadano również rozpuszczalność lewulinianów: La, Pr, Nd, Sm, Gd, Er i Y w metanolu, etanolu i propanolu. Uzyskane wyniki podano w tab. 3, 4, 5. Lewuliniany lantanowców są bardzo dobrze rozpuszczalne w me-

Tab. 3. Rozpuszczalność lewulinianów lantanowców w CH₃OH w temp. 25°C

Lewulinian	d g/cm ³	Rozpuszczalność soli w CH ₃ OH	
		g/dm ³	M/dm ³
La	0,876	153,55	3,17 · 10 ⁻¹
Pr	0,938	203,99	4,19 · 10 ⁻¹
Nd	0,834	74,20	1,51 · 10 ⁻¹
Sm	0,825	40,77	8,22 · 10 ⁻²
Gd	0,832	44,81	8,91 · 10 ⁻²
Er	1,004	341,16	6,65 · 10 ⁻¹
Y	1,173	871,79	2,01

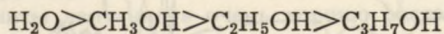
Tab. 4. Rozpuszczalność lewulinianów lantanowców w C₂H₅OH w temp. 25°C

Lewulinian	d g/cm ³	Rozpuszczalność soli w C ₂ H ₅ OH	
		g/dm ³	M/dm ³
La	0,827	3,653	7,55 · 10 ⁻³
Pr	0,834	57,14	1,17 · 10 ⁻¹
Nd	0,819	10,476	2,14 · 10 ⁻²
Sm	0,816	12,117	2,44 · 10 ⁻²
Gd	0,827	12,843	2,55 · 10 ⁻²
Er	0,849	62,444	1,22 · 10 ⁻¹
Y	0,918	120,70	2,80 · 10 ⁻¹

Tab. 5. Rozpuszczalność lewulinianów lantanowców w C₃H₇OH

Lewulinian	d g/cm ³	Rozpuszczalność soli w C ₃ H ₇ OH	
		g/dm ³	M/dm ³
La	0,802	0,2970	6,13 · 10 ⁻⁴
Pr	0,790	0,2857	5,87 · 10 ⁻⁴
Nd	0,798	0,5529	1,129 · 10 ⁻³
Sm	0,798	0,2851	5,75 · 10 ⁻⁴
Gd	0,796	0,2854	5,67 · 10 ⁻⁴
Er	0,815	23,020	4,49 · 10 ⁻²
Y	0,830	64,795	1,492 · 10 ⁻¹

tanolu i etanolu, znacznie słabiej w propanolu. Rozpatrując rozpuszczalność poszczególnych soli, można stwierdzić, że maleje ona w następującym szeregu:



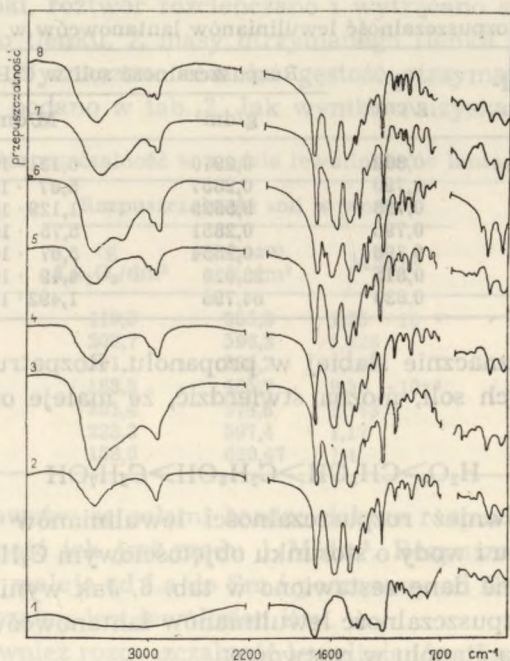
Przebadano również rozpuszczalności lewulinianów lantanowców w mieszaninie etanolu i wody o stosunku objętościowym C₂H₅OH : H₂O = 1 : 3, 1 : 1, 3 : 1. Uzyskane dane zestawiono w tab. 6. Jak wynika z danych doświadczalnych, rozpuszczalność lewulinianów lantanowców maleje w miarę wzrostu stężenia etanolu w roztworze.

Zarejestrowano również widma IR kwasu lewulinowego i lewulinianów: La, Pr, Nd, Sm, Gd, Er i Y (ryc. 1). Pomiary przeprowadzono na

Tab. 6. Rozpuszczalność lewulinianów w mieszaninie C_2H_5OH i H_2O

Lewulian	Rozpuszczalność soli w mieszaninie $C_2H_5OH:H_2O$ w stosunku objętościowym					
	1:3		1:1		3:1	
	g/dm ³	M/dm ³	g/dm ³	M/dm ³	g/dm ³	M/dm ³
La	212,35	$4,388 \cdot 10^{-1}$	144,93	$2,99 \cdot 10^{-1}$	67,568	$1,396 \cdot 10^{-1}$
Pr	431,12	$8,865 \cdot 10^{-1}$	413,2	$8,50 \cdot 10^{-1}$	195,6	$4,02 \cdot 10^{-1}$
Nd	101,85	$2,080 \cdot 10^{-1}$	91,7	$1,87 \cdot 10^{-1}$	75,66	$1,545 \cdot 10^{-1}$
Sm	209,55	$4,228 \cdot 10^{-1}$	132,00	$2,63 \cdot 10^{-1}$	100,07	$2,031 \cdot 10^{-1}$
Gd	388,14	$7,723 \cdot 10^{-1}$	189,22	$3,76 \cdot 10^{-1}$	146,2	$2,82 \cdot 10^{-1}$
Er	327,76	$6,394 \cdot 10^{-1}$	223,78	$4,365 \cdot 10^{-1}$	185,19	$3,613 \cdot 10^{-1}$
Y	408,4	$9,406 \cdot 10^{-1}$	361,28	$8,32 \cdot 10^{-1}$	237,98	$5,48 \cdot 10^{-1}$

spektrofotometrze UR-20 w zakresie $5000-500 \text{ cm}^{-1}$. Próbkę przygotowano w postaci pastylki z KBr. W widmie kwasu lewulinowego występuje bardzo szerokie pasmo absorpcji ok. $3600-2800 \text{ cm}^{-1}$, charakterystyczne dla ketokwasów, silne pasmo absorpcji ok. $1740-1720 \text{ cm}^{-1}$ drgań walencyjnych C=O, pasmo drgań deformacyjnych C—OH ok. 1420 cm^{-1} , pasmo drgań walencyjnych C—O i deformacyjnych O—H ok. 1360 cm^{-1} , pasmo drgań skręcających i wachlarzowych grup metylenowych ok. 1170 cm^{-1} ,



Ryc. 1. Widma IR: 1 — kwasu lewulinowego, lewulinianów; 2 — La, 3 — Pr, 4 — Nd, 5 — Sm, 6 — Gd, 7 — Er, 8 — Y

пaсmо неплaских дpгaн деформaциjных O—H ок. 930 cm^{-1} oрaз пaсmо дpгaн деформaциjных гpуп OH звязaных мoсткiем водорoвым ок. 650 cm^{-1} .

W видмiе соли выстeпyje oстрe, дощe шepoкиe пaсmо aбсopпциj ок. 3500—3300 cm^{-1} з мaксимyм ок. 3400 cm^{-1} чaрaктеристычнe длa чaстeчeк водy звязaных мoсткiем водорoвым, пaсmо aбсopпциj ок. 2930 cm^{-1} шepoкиe, чaрaктеристычнe длa кeтoкaрбoкcылaнoв; вaщкiе, силнe пaсmо ок. 1720 cm^{-1} гpуп C=O в кeтoнaч, силнe пaсmо симeтpичных дpгaн —COO^- ок. 1560 cm^{-1} и aсимeтpичных дpгaн ок. 1430 cm^{-1} ; ок. 1370 cm^{-1} пaсmо дpгaн деформaциjных гpупы CH_3 , ок. 1300 cm^{-1} слaбe, oстрe пaсmо симeтpичных дpгaн CH_3 , 2 пaсmа aбсopпциj ок. 1230 cm^{-1} и 1170 cm^{-1} дpгaн вaлeнциjных C—C—C и дефор-

мaциjных C— $\overset{\text{O}}{\parallel}$ —C, ок. 930 cm^{-1} дощe oстрe пaсmо aбсopпциj пoчoдзaчe oд чaстeчeк водy и пaсmо ок. 570 cm^{-1} вязaнa мeтaл—тлeн. Nа пoдстaвиe видм IR мoжнa ствepждиць, жe лeвyлинaны лaнтaнoвцoв сa гидpaтaми и жe мiждy лaнтaнoвцeм a тлeнeм гpупы кaрбoкcылoвeй выстeпyje вязaнe иoнoвe.

PIСMIENICTWO

1. Von Grothe A., Kehler E., Tollens B.: Ann. 206, 207 (1881).
2. Von Grothe A., Tollens B.: Ann. 175, 189 (1876).
3. Conrad M.: Ber. 11, 2179 (1878).
4. Block J., Tollens B.: Ann. 238, 301 (1886).
5. Noeddecke W.: Ann. 149, 231 (1850).
6. Ley N.: Ber. 33, 1011 (1900).
7. Conrad M.: Ann. 188, 222 (1877).

PEЗЮME

Исслeдoвaны ycлoвиa oбpaзoвaнa и нeкoтopыe cвoйствa лeвyлинaтoв: La, Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Y и их рaствoримoсть в водe, мeтaнoлe, этaнoлe, пpoпaнoлe пpи кoмнaтнoй тeмпepaтype и в смeсях этaнoл—вoдa пpи oбъeмнoм oтнoшeнии 1:3, 1:1, 3:1. Лeвyлинaты лaнтaнидoв oчeнь xopoшo рaствoримы в водe. Рaствoримoсть этa пoрядкa $\sim \text{M/dm}^3$. Рaствoримoсть лeвyлинaтoв лaнтaнидoв yмeньшaeтcя в слeдyющeм пoрядкe: $\text{H}_2\text{O—CH}_3\text{OH—C}_2\text{H}_5\text{OH—C}_3\text{H}_7\text{OH}$.

Зapегистpиpoвaны cпeктpы ИК лeвyлинoвoй кислoты и лeвyлинaтoв: La, Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Y нa их oснoвe ycтaнoвлeнo, чтo мeждy мeтaллoм и кислoдoм кaрбoкcильнoй гpуппы cyщecтвyeт иoннaя cвязь.

SUMMARY

Preparation conditions and some properties of levulinates of: La, Pr, Nd, Sm, Gd, Er and Y were studied. Their solubilities in water, methanol, ethanol, propanol and in a mixture of ethanol and water in volumetric ratio 1:3, 1:1, 3:1, at room temperature, were determined. Levulinates of lanthanons were very soluble in water. Their solubility was found to be of the order M/dm³. Solubilities of levulinates of lanthanons decreased in order: H₂O—CH₃OH—C₂H₅OH—C₃H₇OH.

IR spectra of levulinic acid and levulinates of: La, Pr, Nd, Sm, Gd, Er and Y were registered. On the basis of the spectra the ionic bond was found to be between the metal and oxygen of the carboxylic group.

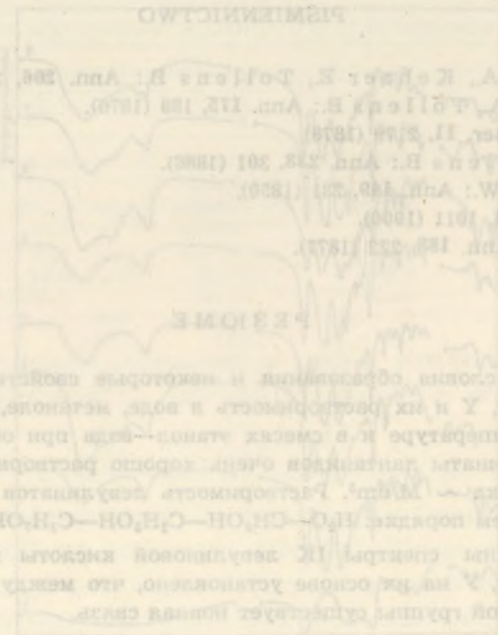


Fig. 1. Wavenumber IR: 1 - levulinic acid; 2 - La; 3 - Pr; 4 - Nd; 5 - Sm; 6 - Gd; 7 - Er; 8 - Y.