

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej

Wanda BRZYSKA, Longin SZUBARTOWSKI

Kompleksy pierwiastków ziem rzadkich z kwasem 2-metylobenzoowym

Комплексы редкоземельных элементов с 2-метил-бензоиновой кислотой

Complexes of Rare Earths with 2-methylbenzoic Acid

Kwas 2-metylobenzoowy zwany kwasem o-toluilowym jest jednym z izomerów kwasów metylobenzoowych. Jest to substancja krystaliczna, trudno rozpuszczalna w wodzie, dobrze rozpuszczalna w alkoholu, eterze i chloroformie [1]. Toluilany pierwiastków ziem rzadkich są mało znane. Crookes [2] otrzymał zasadowy o-toluilan skandu jako substancję krystaliczną, nierozpuszczalną w wodzie. Znane są również zasadowe m-toluilany skandu [2], ceru (IV) i ceru (III) [3]. Toluilany La, Ce, Pr i innych metali mogą być używane do stabilizacji smarów silikonowych [4].

Celem niniejszej pracy było otrzymanie o-toluilanów La, Ce, Pr, Nd, Sm i Y oraz zbadanie niektórych ich właściwości.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

O-toluilany La, Ce, Pr, Nd, Sm i Y otrzymano przez działanie na roztwory chlorków pierwiastków ziem rzadkich na gorąco 1 N roztworem o-toluilanu amonu o pH 5,5 (o-toluilan ceru (III) otrzymano z roztworu azotanu cerawego). Roztwór o-toluilanu amonu przygotowano przez rozpuszczenie kwasu o-toluilowego w równoważnej ilości wodnego roztworu amoniaku na gorąco. Powstający osad o-toluilanów pierwiastków ziem rzadkich ogrzewano w roztworze macierzystym 0,5 h, odsączano, przemywano wodą do zaniku jonów Cl^- (NO_3^-) i suszono w temp. $30^\circ C$ do stałej masy. Otrzymane preparaty analizowano na zawartość węgla i wodoru. Zawartość procentową pierwiastków ziem rzadkich oznaczano przez prażenie preparatu do tlenku. Uzyskane wyniki podano w tab. 1.

Na podstawie analizy elementarnej stwierdzono, że otrzymane o-toluilany La, Ce, Pr, Nd i Sm są solami uwodnionymi. Jedynie o-toluilan itru otrzymano jako sól bezwodną. O-toluilany pierwiastków ziem rzadkich są drobnokrystaliczne i posiadają bardzo słabe

Tab. 1. Skład o-toluilanów lantanowców lekkich, lantanu i itru

Wzór kompleksu	Ln %		C %		H %	
	znaleziono	wyliczono	znaleziono	wyliczono	znaleziono	wyliczono
Y(CH ₃ C ₆ H ₄ COO) ₃	18,19	17,98	58,62	58,31	4,61	4,28
La(CH ₃ C ₆ H ₄ COO) ₃ · 1,5H ₂ O	24,23	24,31	52,64	50,45	4,05	4,23
Ce(CH ₃ C ₆ H ₄ COO) ₃ · H ₂ O	24,84	24,86	51,44	51,15	4,20	4,11
Pr(CH ₃ C ₆ H ₄ COO) ₃ · 2H ₂ O	24,23	24,20	50,25	49,50	3,99	4,33
Nd(CH ₃ C ₆ H ₄ COO) ₃ · H ₂ O	25,37	25,41	51,04	50,78	4,23	4,08
Sm(CH ₃ C ₆ H ₄ COO) ₃ · H ₂ O	26,20	26,20	50,08	50,24	3,90	4,04

zabarwienie charakterystyczne dla jonów lantanowców na +3 stopniu utlenienia. Ogrzewane tracą wodę krystalizacyjną w temp. od 84°C dla Ce do 100°C dla La i Sm, a następnie rozkładają się do tlenków w temp. od 635°C dla Ce do 840°C dla La. Pod wpływem mocnych kwasów ulegają rozkładowi z wydzieleniem wolnego kwasu o-toluilowego.

Następnie zarejestrowano widmo IR kwasu o-toluilowego i o-toluilanów La, Ce, Pr, Nd, Sm i Y (tab. 2). Pomiaru wykonano na spektrofotometrze UR-20 w zakresie 4000–400 cm⁻¹. Próbkę przygotowywano w postaci pastylek z KBr.

W widmie kwasu o-toluilowego występują silne pasma absorpcji ok. 3300–2500 cm⁻¹, które powstają przez nałożenie się pasm absorpcji grupy OH, asymetrycznych i symetrycznych drgań walencyjnych –CH₃, ok. 1700 cm⁻¹ pasmo absorpcji grupy –COOH, 1580 cm⁻¹ – pasmo absorpcji drgań walencyjnych grupy –CH₃, 1500 cm⁻¹ – drgań pierścienia, 1460, 1420, 1390 cm⁻¹, odpowiednio asymetrycznych i symetrycznych drgań walencyjnych grupy –CH₃, 1290 cm⁻¹ – pasmo drgań deformacyjnych C–H, 1100 cm⁻¹ – pasmo drgań pierścienia aromatycznego, 930 i 740 cm⁻¹ pasmo drgań deformacyjnych

Tab. 2. Częstotliwość maksimum pasm absorpcji w widmach IR o-toluilanów pierwiastków ziem rzadkich (cm⁻¹)

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Y	Przyporządkowanie drgań
3400	3350	3350	3350	3350	—	drgania rozciągające grup OH
3060	3060	3060	3060	3060	3060	asymetryczne walencyjne –CH ₃
2970	2970	2970	2970	2970	2970	symetryczne walencyjne –CH ₃
2930	2930	2930	2930	2930	2930	asymetryczne walencyjne –CH ₃
1610	1615	1615	1615	1610	—	deformacyjne HOH
1585	1585	1585	1590	1590	1590	drgania pierścienia
1530	1520	1520	1520	1520	1530	drgania asymetryczne –COO ⁻
1490	1490	1490	1490	1490	1490	drgania pierścienia
1440	1440	1440	1440	1440	1440	drgania symetryczne COO ⁻
1410	1410	1410	1410	1410	1410	płaskie deformacyjne C–H i asymetryczne deformacyjne –CH ₃
1390	1390	1390	1380	1390	1390	symetryczne deformacyjne –CH ₃
1290	1290	1290	1295	1290	1290	deformacyjne C–H
1160	1160	1160	1160	1160	1160	asymetryczne drgania pierścienia
1110	1110	1110	1105	1110	1105	drgania pierścienia
870	865	865	865	870	860	asymetryczne drgania pierścienia
790	800	800	800	800	790	niepłaskie deformacyjne C–H
750	750	750	750	750	750	drgania symetryczne podstawnych benzenu
670	670	670	670	670	665	deformacyjne C–H
580	575	545	545	580	550	wiązanie metal – tlen

Tab. 3. Dane analizy rentgenograficznej o-toluilanów Y, La, Ce

Y		La		Ce	
I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)
93,3	9,83	82,6	12,74	19,9	8,19
54,1	9,25	100,0	12,01	32,0	6,91
17,4	7,86	55,4	10,07	100,0	6,22
41,2	7,17	6,9	7,93	15,1	5,87
9,4	6,51	3,8	6,80	17,3	5,48
8,8	6,42	79,9	6,07	28,3	5,32
58,7	5,90	17,7	5,20	22,0	5,14
61,8	5,76	14,1	5,05	52,4	4,83
60,5	5,39	18,3	4,77	28,9	4,68
72,5	5,17	2,9	4,40	70,4	4,20
100,0	4,82	4,8	4,29	12,6	3,91
66,7	4,61	29,0	4,16	25,4	3,81
33,0	4,16	4,1	3,87	48,9	3,53
24,1	4,02	5,0	3,79	85,3	3,41
57,9	3,77	10,4	3,50	9,7	3,17
28,6	3,47	21,1	3,39	17,0	3,11
46,0	3,35	15,9	3,33	10,4	3,02
22,5	3,22	17,3	3,24	5,4	2,88
33,9	3,12	12,0	3,13	6,4	2,80
4,6	2,99	10,0	3,04	23,2	2,68
11,6	2,90	4,5	2,82	11,2	2,63
18,1	2,86	19,9	2,66	16,6	2,52
19,1	2,75	15,4	2,61	7,8	2,43
20,1	2,71	13,3	2,59	7,5	2,40
12,2	2,66	6,1	2,53	6,0	2,35
18,7	2,59	16,3	2,49	12,1	2,27
9,6	2,49	18,2	2,42	16,4	2,21
7,8	2,41	8,9	2,38	11,9	2,13
17,7	2,37	4,4	2,34	7,8	2,09
25,6	2,34	7,1	2,27	13,9	1,99
33,5	2,25	10,4	2,25	7,4	1,93
12,0	2,20	13,2	2,20	6,7	1,88
23,1	2,14	8,7	2,15	8,6	1,83
23,1	2,12	6,9	2,12	9,4	1,77
26,4	2,06	5,2	2,08		
11,0	1,99	4,3	2,03		
19,1	1,95	7,2	1,98		
18,1	1,92	5,1	1,96		
12,1	1,88	4,1	1,92		
21,7	1,81				
15,9	1,79				
14,3	1,75				
11,8	1,67				
3,5	1,63				
3,8	1,62				
3,9	1,60				

Tab. 4. Dane analizy rentgenograficznej o-toluilanów Pr, Nd, Sm

Pr		Nd		Sm	
I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)
100,0	12,70	88,4	12,81	100,0	10,48
25,7	11,66	100,0	12,18	60,0	9,96
69,7	10,53	18,6	11,25	43,1	8,28
16,2	8,33	81,0	10,16	16,7	6,87
9,7	6,94	22,2	8,04	69,4	6,21
71,0	6,21	10,1	7,27	6,4	5,82
7,9	5,91	91,4	6,55	25,2	5,26
11,5	5,50	8,3	6,15	60,9	4,93
14,3	5,33	12,1	5,76	27,3	4,77
12,3	5,22	15,3	5,53	21,0	4,65
33,3	4,83	12,6	5,38	13,7	4,35
15,6	4,47	14,9	5,15	52,6	4,19
56,5	4,24	27,9	5,00	4,4	3,95
14,3	3,83	7,5	4,61	18,9	3,80
5,6	3,74	9,0	4,50	16,3	3,48
38,8	3,53	49,4	4,37	40,1	3,36
69,0	3,42	5,8	4,05	17,3	3,27
14,1	3,31	14,0	3,95	10,1	3,17
14,1	3,29	6,9	3,81	10,2	3,07
9,2	3,19	29,7	3,60	6,8	2,87
18,7	3,10	53,0	3,48	8,8	2,77
9,2	3,03	16,4	3,36	30,5	2,67
4,4	2,88	10,5	3,28	15,3	2,59
10,6	2,76	10,4	3,26	19,4	2,52
20,0	2,70	17,0	3,16	15,9	2,42
8,6	2,64	10,2	3,09	6,4	2,35
11,0	2,52	7,2	2,93	12,5	2,27
6,1	2,44	4,8	2,84	10,9	2,22
7,1	2,40	20,9	2,74	11,9	2,20
5,6	2,35	10,9	2,69	9,8	2,16
10,8	2,27	10,1	2,66	15,6	2,12
13,4	2,21	12,9	2,56	6,8	2,06
10,1	2,14	9,0	2,47	11,2	2,00
4,0	2,10	7,8	2,44	13,6	1,92
11,2	1,99	7,4	2,39	8,1	1,87
7,3	1,93	11,1	2,31	7,8	1,81
6,8	1,89	12,3	2,24		
7,9	1,83	11,8	2,18		
7,6	1,77	3,6	2,10		
5,4	1,74	5,8	2,07		
4,5	1,70	5,9	2,05		
		8,1	2,04		
		8,4	2,03		
		8,7	1,95		
		7,6	1,91		
		9,2	1,85		
		6,3	1,79		
		5,9	1,76		
		4,7	1,72		

C—H charakterystyczne dla 1,2 dwupodstawnych pochodnych benzenu, 660 cm^{-1} pasmo drgań deformacyjnych C—H.

Przy przejściu kwasu w sól zanika pasmo absorpcji ok. 1700 cm^{-1} i powstają pasma absorpcji ok. 1530 i 1440 cm^{-1} asymetrycznych i symetrycznych drgań walencyjnych $-\text{COO}^-$, szerokie pasmo absorpcji z maksimum ok. 3400 cm^{-1} i wąskie pasmo ok. 1610 cm^{-1} charakterystyczne dla uwodnionych soli. Jedynie w widmie o-toluilanu itru nie obserwuje się pasm ok. 3400 i 1610 cm^{-1} , co potwierdza wyniki analizy elementarnej, że otrzymana sól jest bezwodna.

Celem stwierdzenia, czy otrzymane o-toluilany pierwiastków ziem rzadkich posiadają strukturę krystaliczną przeprowadzono badania rentgenograficzne metodą proszkową Debye'a-Scherrera przy użyciu promieniowania CuK_α z filtrem. Pomiary wykonano na dyfraktometrze DRON-2 w interwale $2Q = 4-60^\circ$. Otrzymane wyniki podano w tab. 3 i 4, przyjmując maksymalne natężenie I_0 równe 100. Na podstawie otrzymanych dyfraktogramów należy przypuszczać, że o-toluilany lantanowców lekkich, La i Y charakteryzują się niską symetrią, gdyż refleksy interferencyjne występują tylko przy niezbyt dużych kątach. Pierwsze refleksy interferencyjne pojawiają się przy bardzo małych kątach $5-6^\circ$, co świadczy o dużych rozmiarach elementarnej komórki sieciowej. Otrzymane kompleksy charakteryzują się różną strukturą.

Następnie wyznaczono rozpuszczalności o-toluilanów La, Ce, Pr, Nd, Sm i Y w wodzie w temp. 22°C . Uzyskane wyniki podano w tab. 5.

Tab. 5. Rozpuszczalności o-toluilanów lantanowców lekkich, lantanu i itru w wodzie w temp. 22°C

O-toluilan	Rozpuszczalność		M/dm ³
	g $\text{Ln}_2\text{O}_3/\text{dm}^3$	g bezw. soli/dm ³	
Y	0,395	1,729	$3,50 \cdot 10^{-3}$
La	0,967	3,231	$5,93 \cdot 10^{-3}$
Ce	0,898*	2,846	$5,28 \cdot 10^{-3}$
Pr	0,660*	2,116	$3,87 \cdot 10^{-3}$
Nd	0,554	1,810	$3,29 \cdot 10^{-3}$
Sm	0,314	1,001	$1,80 \cdot 10^{-3}$

* Rozpuszczalności są przeliczone na CeO_2 i Pr_6O_{11} .

Jak wynika z danych, o-toluilany pierwiastków ziem rzadkich są kompleksami trudno rozpuszczalnymi w wodzie. Rozpuszczalność ich jest rzędu 10^{-3} M/dm^3 . Rozpuszczalności o-toluilanów maleją wraz ze wzrostem liczby porządkowej lantanowca od La do Sm. O-toluilan itru wykazuje rozpuszczalność pośrednią między rozpuszczalnością Pr i Nd.

PIŚMIENNICTWO

1. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. Verlag I. von Springer, Berlin 1932.
2. Crookes W.: Z. anorg. chem. 61 (4), 349 (1909).
3. Baker H. R., Kaganize R. E., O'Rear J. G., Sniegoski P. U.: J. Chem. and Eng. Data 7 (4), 560 (1962).
4. Baker H. R., Singleterny C. R.: J. Chem. and Eng. Data 6 (1), 146 (1961).

РЕЗЮМЕ

Исследовано условия образования о-толуилатов La, Ce, Pr, Nd, Sm и Y, их состав и растворимость в воде при комнатной температуре, о-толуилаты редкоземельных элементов получено как гидраты с общей формулой $\text{Ln}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n=0,1, 1\frac{1}{2}, 2$ их растворимость порядка 10^{-3} M/dm^3 .

Зарегистрировано IR и X спектра полученных комплексов и констатируется, что о-толуилаты La, Ce, Pr, Nd, Sm и Y — это кристаллические соли, у которых между металлом и кислородом карбоксильной группы выступает ионная связь.

SUMMARY

The formation conditions of o-toluilates of La, Ce, Pr, Nd, Sm and Y, their quantitative composition and solubilities in water, at room temperature, were studied. The o-toluilates of rare earths are hydrated salts with general formula $\text{Ln}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, where $n = 0.1, 1.5, 2$. Solubilities of these salts are of the order 10^{-3} M/dm^3 .

The IR and X spectra of the prepared salts were recorded. On the basis of these spectra it has been found that o-toluilates are crystalline salts and that between metal and oxygen of carboxylic group the ionic bond occurs.

