

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

František Březina; Jaroslav Rosický; Richard Pastorek
Vínany trojmocného ceru

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
6 (1965), No. 1, 185--(191)

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119818>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1965

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

*Katedra anorganické chemie a metodiky chemie přírodovědecké fakulty.
Vedoucí katedry: Doc. Alois Přidal.*

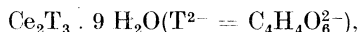
VÍNANY TROJMOCNÉHO CERU

FRANTIŠEK BŘEZINA, JAROSLAV ROSICKÝ *)
a RICHARD PASTOREK

(Předloženo dne 22. května 1964)

Věnováno památce na prof. RNDr. Mečislava Kuraše

V rámci soustavného studia komplexních sloučenin prvků vzácných zemin**) zabývali jsme se studiem sloučenin trojmocného ceru s kyselinou vinnou v kyselé oblasti. Z této oblasti systému chybí, s výjimkou práce Ramanovy et. al. [1], jakýkoliv pokus o fyzikálně-chemické sledování. Je samozřejmé, že ani rovnovážné konstanty komplexních částic nebyly dosud stanovovány. Preparativně připravil Czudnowicz [2] normální vínan ceritý o složení



Holmberg [3] uvádí, že povařením se vylučuje uvedená látka ve složení $\text{Ce}_2\text{T}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Oba autoři získali normální vínan reakcí dusičnanu respektive síranu ceritého s kyselým vínanem amonným. Lortie [4] získal rozpuštěním vínanu ceritého v kyselině vinné látku, již připsal složení $\text{H}[\text{CeT}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Bylo-li k rozpouštění použito anorganických kyselin (chlorovodíkové, bromovodíkové, dusičné, sírové), byly tím získány sirupovité látky. Z nich se, podle autorových údajů, vylučovaly jehličkovité krystalky o složení



apod. Uvedené sloučeniny se ve vodě hned rozpadají za vzniku normálního vínanu ceritého. Zolotuchin et. al. [5] sledovali systematicky systém $\text{Ce}^{3+} - \text{H}_2\text{T}$, v němž poměr $\text{Ce}^{3+} : \text{H}_2\text{T}$ byl měněn z 1 : 1 až na 1 : 25. Ethanolem vylučovali z uvedené soustavy látku o složení $\text{Ce}_2\text{T}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Jiné látky izolovány nebyly. Cílem předložené práce bylo získat v literatuře popsané látky, blíže je charakterizovat a pokusit se o preparativní přípravu těch komplexních sloučenin, jejichž existenci jsme prokázali [6] při fyzikálně-chemickém studiu roztoků. Studium bylo omezeno pouze na kyselou oblast studovaného systému.

*) Katedra anorg. chemie Karlovy university, Praha.

**) Předchozí práce: Z. Chem. 3, 358 (1963).

Experimentální část

Dusičnan resp. chlorid ceritý byl získán z kysličníku ceričitého čistoty „purum“ (výrobek firmy Lachema), který byl čištěn podle [7]. Kyselina vinná byla čistoty p. a. (výrobek firmy Lachema) stejně jako všechny ostatní použité chemikálie. Obsah ceru ve vzorcích byl zjišťován vyžiháním vzorku na 800 °C. Při této teplotě zůstává pouze kysličník ceričitý, který byl vážen. Byl-li ve vzorku obsažen též draslík, byl vzorek žhán jen na teplotu 500—600 °C, po ochlazení ze vzorku vyluhován uhličitán draselný, výluh byl od nerozpustné části vzorku zfiltrován a stanovován v něm draslík pomocí tetrafenylbornatria, filtrát byl pak po vyžihání vážen jako CeO_2 . Byly-li ve vzorku chloridové ionty, byl vzorek nejprve odkouřen několikrát s kyselinou dusičnou a pak žháním převeden na kysličník ceričitý. Obsah chloridových iontů byl stanovován po rozpuštění vzorku ve vodě okyselené kyselinou dusičnou sražením v podobě AgCl . Chlorid stříbrný byl po důkladném promytí rozpuštěn v amoniaku a v roztoku bylo komplexometricky stanovováno stříbro [8]. Vínanové ionty byly stanovovány manganometricky podle [9].

Vodivostní měření bylo prováděno na konduktoskopu IV. (Lab. přístroje, Praha). Teplota při měření rozpustnosti a vodivosti byla udržována s přesností na $\pm 0,02$ °C pomocí ultratermostatu.*) Diferenční a vážková termická analýza byly provedeny na termovahách [10]. Přístroj používaný již dříve [11] byl upraven tak, že v závěsu nesoucím kelímek se vzorkem, byl umístěn ještě další kelímek se standartní látkou (vyžiháný kysličník hlinitý) a termočlánek, které byly v dotyku s oběma kelímkami, byly propojeny diferenčně. Mimo to byl v kelímku se standartní látkou umístěn jiný termočlánek, umožňující odečítání okamžité teploty. Teplota do 300 °C byla odečítána na termočlánek Au, Pd/Pt, Rh, nad 300 °C pak na termočlánek Pt/Pt, Rh. Kalibrace všech termočláneků byla provedena řadou látek o přesně definovaném bodu tání dynamickou metodou při vzrůstu teploty o 4,5 °C/min. Touto rychlostí zahřívání byly též provedeny veškeré termické rozklady. Teplota je odečítána s přesností na 3 °C. Zápis křivek byl prováděn automaticky pomocí šesti-křivkového bodového zapisovače Regula typ Z 630c a liniového zapisovače KBT 1 EN (VEB Messgeräte Magdeburg). Rychlost posuvu byla v obou případech 60 mm za 1 hodinu. Oba zápisy byly synchronisovány.

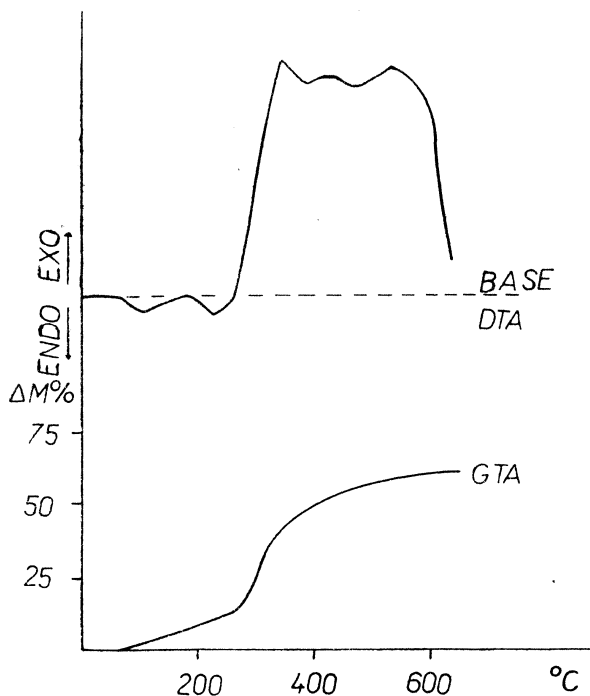
Rentgenové snímky byly získány na Mikrometě 2, komůrka Chirana \varnothing 57,3 mm, při použití Co-lampy s Fe-filtrem, doba expozice 3 hod. při 30 kV, 22 mA. Vyhodnocování snímků bylo prováděno vizuálně, intensity jsou značeny 1—4 (minimum).

Výsledky a diskuse

Studium bylo nejprve zahájeno preparací v kyselé oblasti soustavy $\text{Ce}^{3+} - \text{H}_2\text{T} - \text{OH}^-$, v níž byl systematicky měněn vzájemný poměr všech tří komponent. Ukázalo se, že ve všech případech vzniká jako nerozpustná látka normální vínan ceritý. Ten byl odsát, filtrát byl jednak zahušťován na vodní lázni, jednak sražen absolutním ethanolem. (Objem přidaného líhu se rovnal objemu sraženého roztoku). I zde byl jediným produktem vínan ceritý.

*) Podle Hoepplera kombinovaného s ultratermostatem Wobser (výrobek firmy Werk Medingen (Dráždany).

Pro bod systému o složení $Ce^{3+} : H_2T : OH^- = 1 : 1 : 1$ byl použit jednak hydrotartarát draselný (prodejný preparát čistoty p. a.), jednak hydrovínan amonný a sodný (oba získány z kyseliny vinné a příslušného hydroxidu). Hydrovínan draselný i amonný jsou totiž málo rozpustné a bylo nutno používat silně zředěných roztoků, pH roztoku se však vlivem nestejně síly hydroxidů liší. Hydrovínan sodný je dobře rozpustný a bylo možno použít koncentrovaného roztoku. I v těchto třech případech byl získán pouze vínan ceritý



Obr. 1. Termický rozklad hexahydrátu vínanu ceritého. Rychlost vzrůstu teploty $4,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, ná-
vážka $902,5\text{ mg}$, citlivost 700 mg .

Bylo tedy rozhodnuto vzít za základ studia vínan ceritý a podrobněji sledovat fyzikální a chemické chování této sloučeniny. Lze říci, že vínan ceritý je možno připravit reakcí libovolné rozpustné soli cerité s hydrovínanem alkalického kovu. Vínan ceritý vzniká v podobě amorfni sraženiny, která varem na vodní lázni nebo několikadenním stáním pod matečným louhem přechází v krystalickou formu. Složení vínanu ceritého lze vyjádřit vzorcem $Ce_2T_3 \cdot 6 H_2O$ (obsah ceru: vyp. $33,66\%$, nal. $33,59\%$; T^{2-} : vyp. $53,36\%$, nal. $52,55\%$). Srážením roztoku ethanolem se vylučuje v podobě bílého prášku o složení $Ce_2T_3 \cdot 2 H_2O$ (obsah ceru: $36,86\%$ vyp., $37,56\%$ nal.; obsah T^{2-} : vyp. $58,42\%$, nal. $58,79\%$). Ve vodě se vínan ceritý velmi málo rozpouští. Specifická vodivost jeho vodného roztoku při teplotě $25^\circ \pm 0,02\text{ }^\circ\text{C}$ je $1,422 \cdot 10^{-5}\text{ r. o.}$, rozpustnost při této teplotě obnáší $5 \cdot 10^{-3}\text{ g}/100\text{ g}$ roztoku.

Studium termického rozkladu krystalického $Ce_2T_3 \cdot 6 H_2O$ ukazuje, že vzorek začíná ztrácet vodu při teplotě $60\text{ }^\circ\text{C}$ a úbytek váhy je doprovázen endo-

efekty (vrcholy endoeftů leží při teplotách 110° a 232 °C). Voda je odštěpována spojitě, na GTA křivce nevzniká žádné výraznější plato. Konec dehydratace se překrývá s počátkem rozkladu vínanu ceritého. Tomu odpovídá zrychlení vahových úbytků na GTA křivce (od 255 °C) a vznik exoeftů na křivce DTA (vrcholy 347° a 540 °C). Tepelný rozklad končí při teplotě 640 °C, konečným produktem je kysličník ceričitý. Složení konečného produktu termického rozkladu bylo ověřováno pomocí RTG srovnáváním jeho debyegramu s debyegramem kysličníku ceričitého.

Tepelné chování hexahydrátu vínanu ceritého (znázorněné na obr. 1)

	DTA	GTA
60°	počátek 1. endoeftu	počíná rozpad vzorku
110°	vrchol první endoeftu	
172°	konec prvního endoeftu	
185°	nasazuje druhý endoeftu	
232°	vrchol druhý endoeftu	
255°		zrychlení rozkladu
273°	nasazuje exoeftu	
347°	první vrchol exoeftu	
540°	druhý vrchol exoeftu	
640°	konec rozpadu	

Tabulka 1 uvádí debyegram hexahydrátu vínanu ceritého.

Z chemických vlastností vínanu ceritého byla sledována především reakce

Tabulka 1
Debyegram
hexahydrátu vínanu
ceritého

d	I
5,42	4
4,99	4
3,70	3
3,38	1
2,68	4
2,56	1
2,44	3
2,29	1
2,16	2
2,04	1
2,01	1
1,85	1
1,74	1
1,62	1
1,51	1
1,44	1

s kyselinou vinnou. Do vodní suspence vínanu ceritého byl přidáván za chladu nasycený roztok kyseliny vinné tak dlouho, až se všechn vínan rozpustil. Roztok byl pak vařen na vodní lázni až do vyloučení pevné fáze. Vzniklá bílá práškovitá látka byla odsáta na fritě (S 3), promyta vodou a sušena při 40° pod infralampou. Výsledky analýzy potvrzují chemické složení $H[CeT_2] \cdot 2 H_2O$ (obsah ceru: vypočteno 29,60 %, nalezeno 29,05 %; obsah T^{2-} : vyp. 62,57 %, nal. 63,28 %). Táž látka byla získána reakcí roztoku chloridu ceritého s nasyceným roztokem kyseliny vinné v poměru 1 : 100. Pětihodinovým varem 0,05 M roztoku dusičnanu ceritého s 0,05 M roztokem hydrovínanu draselného na vodní lázni (za občasného dolévání vody na původní objem) byla získána látka o složení $K_3[CeT_3]$ v podobě bílé, málo rozpustné látky. Tato byla přes noc vyluhována vodou, druhý den sfiltrována, na filtru promyta vodou a sušena při 40 °C. Výsledky analýzy: Obsah ceru: vyp. 19,97 %, nalez. 20,50 %; obsah T^{2-} : vypočteno 63,32 %, nal. 63,54 %; obsah draslíku: vyp. 16,72 %, nal. 16,20 %.

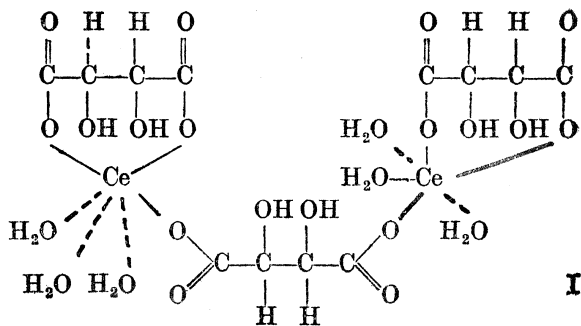
Byl proveden pokus o získání látky o složení $Ce_2T_3 \cdot 3 HCl \cdot 14 H_2O$, jejíž izolaci uvádí (4). Za tím účelem byl vínan ceritý (0,001 M v 10 ml H_2O) rozpuštěn jednak ve 20 % HCl (té bylo použito 10× více než je stechiometrický poměr) jednak byla k uvedené suspensi po kapkách přidávána za stálého míchání 2 N HCl, až se poslední část suspence právě rozpustila. V obou případech byl roztok zahuštěn na vodní lázni a pak ostaven ke krystalisaci

jednak na vzduchu, jednak ve vakuovém exikátoru nad H_2SO_4 . Ve všech případech vznikly sirupovité produkty, které se podařilo pouze přidáním krystalků kyseliny vinné strhnout ke krystalisaci. Při promývání vodou se však rozpadaly na vnan ceritý (což ostatně uvádí i Lortie [4]) a nelze tudíž z výsledku analýzy činit spolehlivé závěry. Byl proveden pokus o získání uvedeného typu sloučenin též tím způsobem, že k suspensi vnanu ceritého byla přidávána 1N HNO_3 (až do rozpuštění vnanu) a k zahuštěnému roztoku byl přidán dusičnan amonný. Ani v tomto případě se nepodařilo látku z roztoku vyloučit. Proto byly zahuštěné roztoky vnanu ceritého v kyselině chlorovodíkové sráženy absolutním ethanolem, odsáty na fritě (S 3), promyty ethanolem a pak etherem a sušeny při 40°C . Analýzou bylo zjištěno, že v obou případech vzniká $\text{Ce}_2\text{T}_3 \cdot 2 \text{HCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (obsah ceru: vypočteno 33,61 %, nal. 33,34 %; obsah T^{2-} : vyp. 53,30 %, nal. 53,20 %; obsah Cl^- : vyp. 8,59 %, nal. 8,55 %). Preparace byla několikrát opakována, je zcela reprodukovatelná. Táž látka byla získána i reakcí kyseliny ditartarátocerité s kyselinou chlorovodíkovou.

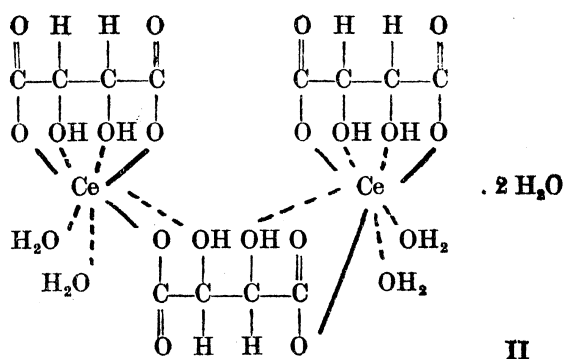
Byla-li 20 % HCl (asi v desetinásobně větším množství než odpovídá stechiometrii) přidávána ke směsi vnanu a chloridu (1 : 11/2) ceritého, vznikla po zahuštění na vodní lázni jemně krystalická látka, která byla odsáta, sušena pod infralampou, pak promývána absolutním ethanolem a etherem opět odsáta a sušena při 40°C . Výsledky analýzy ukazují na složení $\text{Ce}(\text{HT})\text{Cl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. (obsah ceru: vyp. 33,83 %, nal. 33,20 %; obsah T^{2-} : vyp. 35,76 %, nal. 36,50 %; obsah Cl^- : vyp. 17,11 %, nal. 17,44 %). I u této látky byl individuální charakter prokazován vyluhováním.

Diskuse

Uvedená preparativní sledování ukazují, že i když v roztoku byla prokázána existence řady komplexních částic, nelze tyto jednoduchým způsobem izolovat. Tyto preparativní obtíže však nesvědčí o tom, že uvedené komplexní ionty jsou nepevné, nebo že jednotlivé složky, z nichž komplex vzniká, spolu neochotně reagují. Vznik pevné látky je totiž určován jinými faktory, než vznik komplexního iontu v roztoku. Stálost komplexního iontu v roztoku je určována především pevností vazby centrální atom—ligand, kdežto vyloučení té které látky v pevné fázi je ovlivňováno mřížkovou energií resp. rozpustností. Nakonec byly nalezeny preparativní metody vedoucí k izolaci pevných komplexních sloučenin, je však zřejmé, že získané látky bude nutno dále studovat. V současné práci byla pozornost věnována vlastnostem vnanu ceritého. Byl poprvé získán jeho debyegram, poprvé též byl sledován tepelný rozklad této látky. Uvažujeme-li pro cer koordinační číslo 6, lze předpokládat pro hexahydrát strukturu (I):



Nověji však Manning [12] dokazuje, že u lantanidů je pravděpodobnější koordinační číslo 8, porovnáním stálosti succinátových, jablečnanových a vínanových komplexů dospívá k závěru, že s rostoucím počtem OH skupin v molekule ligandu vzrůstá stálost komplexu a z toho soudí, že i kyslík OH skupin je donorem. K obdobnému závěru dospívá i Pjatnickij [13] a Cozzi et. al. [14] (pro vínanové komplexy india). Pak lze připsat hexahydrátu vínanu ceritého strukturu (II):



Z této struktury lze usuzovat na dvojitý způsob poutání vody. Pro tuto možnost hovoří však jak vznik dihydrátu při srážení lihem (obrácenou posloupnost v oddělování vody lze vidět i u triviální modré skalice), tak dva endoeffekty na DTA křivce. Konec dehydratace se překrývá s počátkem rozpadu vínanu ceritého, který se projevuje zvýšeným váhovým úbytkem na GTA křivce a dvěma exoeffekty na DTA křivce. Dva vrcholy na DTA křivce odpovídají pravděpodobně rozpadu vínanu (katalysovanému ionty ceru) a oxidaci ceru, oba procesy se zřetelně překládají.

Autoři děkují prom. chem. J. Loubovi z katedry anorganické chemie KU v Praze za zhotovení roentgenových snímků.

LITERATURA

- [1] Raman, Vaiskyja: J. Indian Chem. Soc. 11, 179 (1934), C. Z. 1934, II, 1760.
- [2] Czudnowicz: J. prakt. Chem. 82, 277, J. 1861, 189.
- [3] Holmberg, O.: Z anorg. Chem. 53, 83 (1907).
- [4] Lortie, L.: Ann. Chim. (10) 14, 407 (1930).
- [5] Zolotuchin, V. K., Oščapovskij, V. V.: Ukrajín. chim. žur. 26, 510 (1960).
- [6] Březina, F., Pastorek, K.: dosud nepublikováno.
- [7] Inorg. Synthesis II., str. 48, Mc Graw. Hill, New York 1946.
- [8] Přebil, R.: Komplexony v chemické analýze, str. 310, NČSAV, Praha 1957.
- [9] Frei, V.: Čs. farm. 11, 397 (1962).
- [10] Rosický, J.: Termováhy s přímým záznamem křivek vážkové a diferenční termické analýzy z jednoho vzorku — v tisku.
- [11] Haber, V., Rosický, J., Škramovský, S.: Silikáty 7, 95 (1963).
- [12] Manning, P. G.: Can. J. Chem. 41, 2557 (1963).
- [13] Pjatnickij, I. V.: Usp. Chim. 32, 93 (1963).
- [14] Cozzi, D., Vivarelli, S.: Z. Elektrochem. 53, 907 (1954).

РЕЗЮМЕ

ЦЕРОТАРТАРАТНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

ФРАНТИШЕК БРЖЕЗИНА, ЯРОСЛАВ РОСИЦКИЙ
И РИХАРД ПАСТОРЕК

Систематически изучалась кислая область системы $\text{Ce}^{3+}-\text{H}_2\text{T}-\text{OH}^-$ ($\text{H}_2\text{T} = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$). Была исследована термическая устойчивость тартарата церия при помощи термогравиметрического и дифференциального термического анализа, получились рентгенограммы $\text{Ce}_2\text{T}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и продуктов термического распада, определена растворимость и удольная электропроводимость. Препаративно были получены следующие вещества: $\text{Ce}_2\text{T}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}_2\text{T}_3 \cdot 2\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{HCeT}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, K_3CeT_3 , $\text{Ce}(\text{HT})\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

ZUSAMMENFASSUNG

KOMPLEXVERBINDUNGEN DES DREIWEERTIGEN CERS MIT WEINSÄURE

FRANTIŠEK BŘEZINA, JAROSLAV ROSICKÝ
und RICHARD PASTOREK

Es wurde ein systematisches präparatives Studium im saueren Bereich des Systems $\text{Ce}^{3+} - \text{H}_2\text{T} - \text{OH}^-$ ($\text{H}_2\text{T} = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) durchgeführt. Das Cerium (III) tartarat wurde mit Hilfe DTA, GTA, RTG studiert, und die spezifische Leitfähigkeit und Löslichkeit bestimmt. Beim Studium der chemischen Eigenschaften des Cerium (III) tartarates wurden die Verbindungen folgender Zusammensetzung $\text{Ce}_2\text{T}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}_2\text{T}_3 \cdot 2\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}(\text{CeT}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, K_3CeT_3 , $(\text{CeHT})\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ isoliert.