

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

Richard Pastorek; František Březina; Jiří Mach

Vínany trojmocného ceru v neutrální a alkalické oblasti

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
8 (1967), No. 1, 133-141

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119865>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1967

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*

*Chemie prvků vzácných zemin XIII**

Vínany trojmocného ceru v neutrální a alkalické oblasti

Richard Pastorek, František Březina, Jiří Mach

(Přeloženo dne 1. července 1966)

O komplexních sloučeninách trojmocného ceru s kyselinou vinnou ($H_4T = C_4H_6O_6$) v neutrální a alkalické oblasti najdeme v literatuře jen velmi málo údajů. Na základě potentiometrické titrace usuzují Zolotuchin a Oščapovskij [1] na vznik iontů CeT^- a $Ce(OH)_2H_2T^-$ při pH 6,8–10. Mironov a Mazin [2] popisují izolaci soli typu $K_3[Ce(H_2T)_3]$, její bližší charakteristika však provedena nebyla. V poslední době jsme za použití pH-metrických měření určili disociační konstantu částice $CeHT^0$ ($K_{dis} = (3,81 \pm 0,32) \cdot 10^{-12}$) [3]. Cílem předložené práce bylo připravit výše uvedené částice v pevném stavu a blíže je charakterisovat pomocí DTA, GTA, RTG a IR-absorpčních spekter.

Experimentální část

Všechny užívané chemikálie byly čistoty p. a. (výrobky firmy Lachema). Chlorid ceritý byl připravován z 99,9 % CeO_2 metodou popsanou v práci [3]. Obsah ceru byl stanovován komplexometricky titrací chelatonem III na xylenoloranž. Vínanové ionty byly stanovovány podle [4], draslík pomocí tetrafenylbomtria dle [5].

Gravimetrická termická analýza byla provedena na maďarském derivátografu „Orion“ na katedře anorganické chemie přírodovědecké fakulty UJEP v Brně. Diferenční termická analýza pak na „Diferenčním termickém analyzátoru“ (výrobek Vývojových laboratoří UP v Olomouci). Teplotní křivka byla zde registrována automaticky zapisovačem Regula a byla zkalibrována pomocí látek o definovaném bodu tání. Diference teploty byla odečítána vizuálně. Vzrůst teploty byl jak u GTA, tak u DTA 2,5 °C/min. Infračervená spektra byla získána na anglickém spektrometru „Infrascan“ (fa Hilger Watts) za použití KBr techniky. Nalezená maxima absorpce byla přiřazována dle klasifikace uvedené v pracích [6], [7]. Intenzita absorpčních pásů byla hodnocena subjektivně jako 1–3. Rentgenografické studium bylo provedeno na přístroji Mikrometa 1 (výrobek fy Chirana) za použití měděné anody s niklovým

* V řadě: Koordinační sloučeniny organických oxosubstancí XXXI.

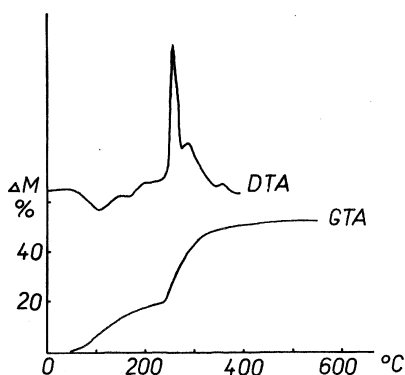
filtrem. Průměr komůrky 64 mm, doba expozice 1,5 hod. při 24 mA a 30 kV. Rozpustnost byla stanovena při $25 \pm 0,2$ °C (ultratermostat Wobser, výrobek fy Werk Medingen — Dráždany) chelatometrickým stanovením kovu v nasyceném roztoku. Temperování bylo prováděno, za občasného protřepávání suspenze, až do získání konstantní hodnoty obsahu ceru.

Výsledky

Terciální vínan ceritý byl připraven smíšením 1M roztoků $CeCl_3$, H_4T , KOH v molárním poměru 1 : 1 : 3 jako špinavě bílá sraženina. Ta byla po 1 hodině stání odsáta, důkladně promyta vodou (až filtrát poskytoval negativní reakci na chloridové ionty), ethanolem, etherem a sušena pod infračepou při 40 °C. Analýzou bylo prokázáno složení $CeHT \cdot 4 H_2O$. Výsledky analýz:

Ce vyp. 39,01; nal. 39,40

T^{4-} vyp. 40,95; nal. 40,48



Obr. 1. Termický rozklad $CeHT \cdot 4 H_2O$, navážka 0,5 g.

Tabulka 1

Termický rozklad $CeHT \cdot 4 H_2O$

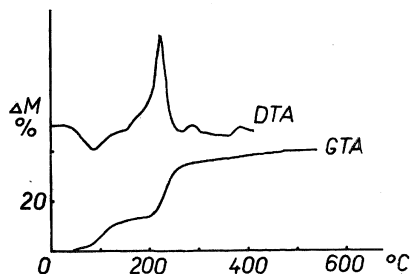
	DTA	GTA
55°	počátek endoejektu	počátek rozkladu vzorku
104°	vrchol endoejektu	
210°	nasazuje exoejekt	
230°		zrychlení rozkladu
258°	1. vrchol exoejektu	
288°	2. vrchol exoejektu	
358°		konec rozkladu

Termický rozklad látky uvádí obr. 1, tab. 1, IR-spektrum tab. 6. Preparát je rentgenograficky amorfní, hodnota rozpustnosti je $1,4 \cdot 10^{-2}$ g na 100 ml roztoku.

Kvarterní vínaný byly připraveny dva: kvarterní vínan ceritodraselný $\text{KCeT} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ a kvarterní vínan ceritý $\text{Ce}_4\text{T}_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$. První byl získán z terciárního vínanu přidáním jednoho molu 1M KOH k jednomu molu $\text{CeHT} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Vzniklý roztok byl přefiltrován a po dvou dnech stání srážen absolutním ethanolem a sraženina pak v něm loužena. za občasné dekantace, pokud dekantovaný roztok poskytoval pozitivní reakci na K^+ . Po izolaci a vysušení byla hnědá látka analyzována. Výsledky analýz:

$\text{KCeT} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ Ce vyp. 35,27; nal. 35,37
 T⁴- vyp. 36,77; nal. 36,20
 K vyp. 9,84; nal. 9,77

Termický rozklad látky je uveden na obr. 2 a v tab. 2, IR-spektrum v tab. 6. Preparát je opět rentgenograficky amorfní, rozpustnost je $1,6 \cdot 10^{-3}$ g/100 ml.



Obr. 2. Termický rozklad $\text{KCeT} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, navážka 0,4 g.

Tabulka 2

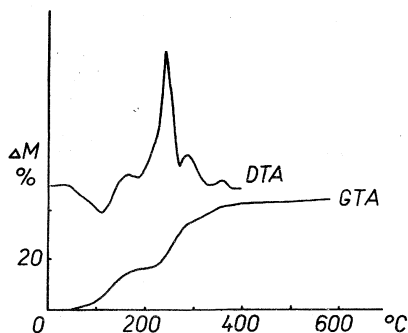
Termický rozklad $\text{KCeT} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

	DTA	GTA
48°	počátek endoejektu	počátek rozkladu vzorku
90°	vrchol endoejektu	
155°	počátek exoejektu	
195°		zrychlení rozkladu
223°	1. vrchol exoejektu	
287°	2. vrchol exoejektu	
388°	3. vrchol exoejektu	
550°		konec rozkladu

Smíšením 1M roztoků CeCl_3 , H_4T , KOH v molárním poměru 4 : 3 : 12 byl připraven kvarterní vínan ceritý $\text{Ce}_4\text{T}_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$, zprvu jako bílá sraženina, která po odsátí, důkladném promytí vodou (opět až do negativní reakce filtrátu na Cl^-), ethanolem a etherem, zhnědla. Výsledky analýz:

$Ce_4T_3 \cdot 14 H_2O$ Ce vyp. 44,81; nal. 44,76
 T⁴- vyp. 35,04; nal. 35,03

Termický rozklad je uveden na obr. 3, v tab. 3, IR-spektra v tab. 6. Látka rentgenograficky amorfni s rozpustností $1,5 \cdot 10^{-3}$ g/100 ml.



Obr. 3. Termický rozklad $Ce_4T_3 \cdot 14 H_2O$, navážka 0,5 g.

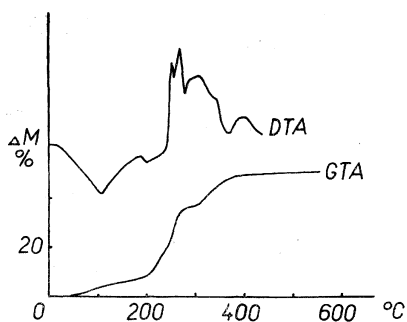
Termický rozklad $Ce_4T_3 \cdot 14 H_2O$

Tabulka 3

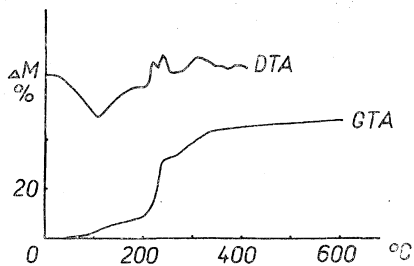
	DTA	GTA
48°	počátek endoeffektu	počátek rozkladu vzorku
106-112°	vrchol endoeffektu	
185°	nasazuje exoeffekt	
220°		zrychlení rozkladu
240°	1. vrchol exoeffektu	
285°	2. vrchol exoeffektu	
357°	3. vrchol exoeffektu	
550°		konec rozkladu

Reakcí normálního vínanu ceritého $Ce_2(H_2T)_3 \cdot 6 H_2O$ s normálním vínanem draselným K_2H_2T byla pro molární poměr 1 : 3 získána látka $K_3Ce(H_2T)_3 \cdot 3 H_2O$ a pro molární poměr 1 : 5 látka typu $K_5Ce(H_2T)_4 \cdot 3 H_2O$. Vodní suspenze obou vínanů byla na vodní lázni vařena až do úplného rozpuštění. V obou případech vzniklá sirupovitá kapalina byla ponechána přes noc v klidu a poněvadž nedošlo ke krystalizaci byla druhého dne srážena absolutním ethanolem. Byla-li k vzniklému sirupu přidána voda, došlo k opětovnému vyloučení vínanu ceritého, který se dalším varem znovu rozpustil. Po vyloučení v ethanolu a obvyklé izolaci byly preparáty podrobeny analýze. Výsledky analýzy:

$K_3Ce(H_2T)_3 \cdot 3 H_2O$	Ce vyp. 18,53; nal. 18,50
	H_2T^2- vyp. 58,79; nal. 58,24
	K vyp. 15,52; nal. 15,44
$K_5Ce(H_2T)_4 \cdot 3 H_2O$	Ce vyp. 14,27; nal. 13,99
	H_2T^2- vyp. 60,32; nal. 59,80
	K vyp. 19,91; nal. 20,06



Obr. 4. Termický rozklad $K_3Ce(H_2T)_3 \cdot 3 H_2O$, navážka 0,5 g.



Obr. 5. Termický rozklad $K_5Ce(H_2T)_4 \cdot 3 H_2O$, navážka 0,5 g.

Termický rozklad obou látek je uveden na obr. 4 a 5 resp. v tab. 4 a 5. Je vidět, že voda je odštěpována spojitě. Dehydrataci odpovídají dva endoeffekty na DTA křivce u $K_3Ce(H_2T)_3 \cdot 3 H_2O$ a jeden endoeffekt u $K_5Ce(H_2T)_4 \cdot 3 H_2O$. Rozpad organické

Tabulka 4

Termický rozklad $K_3Ce(H_2T)_3 \cdot 3 H_2O$

DTA		GTA
35°	počátek endoejektu	
45°		počátek rozkladu vzorku
107°	1. vrchol endoejektu	
200°	2. vrchol endoejektu, počátek exoejektu	
205°		1. zrychlení rozkladu
250°	1. vrchol exoejektu	
267°	2. vrchol exoejektu	zpomalení rozkladu
300°		2. zrychlení rozkladu
307°	3. vrchol exoejektu	
399°	4. vrchol exoejektu	
520°		konec rozkladu

Tabulka 5

Termický rozklad $K_6Ce(H_2T)_4 \cdot 3 H_2O$

DTA		GTA
35°	počátek endoejektu	
45°		počátek rozkladu vzorku
109°	vrchol endoejektu	
202°	nasazuje exoejekt	1. zrychlení rozkladu
221°	1. vrchol exoejektu	
241°	2. vrchol exoejektu	zpomalení rozkladu
270°		2. zrychlení rozkladu
313°	3. vrchol exoejektu	
393°	4. vrchol exoejektu	
520°		konec rozkladu

složky je doprovázen exoejekty. Indikace exoejektů u posledně jmenovaného preparátu je snížena, zřejmě v důsledku značného puchnutí. Průběh termické analýzy obou látek je odlišný jak od vínanu ceritého [8], tak od vínanu draselného [9]. Odlišná jsou taky IR-absorpční spektra jak ukazuje tab. 6. Zatímco u vínanu draselného jsou v oblasti $1400-1420 \text{ cm}^{-1}$ dva absorpční pásy symetrické valenční vibrace disociovaného karboxylu COO^- , u $K_3Ce(H_2T)_3 \cdot 3 H_2O$ a $K_6Ce(H_2T)_4 \cdot 3 H_2O$ pásy v této oblasti chybí. Studium pomocí RTG ukázalo, že obě látky jsou rentgenograficky amorfní, vínan ceritý [8] i vínan draselný [10] však interferenční maxima vykazují, stejně jako směsi připravené pouhým smíšením obou komponent v příslušných poměrech (1 : 3; 1 : 5). Rozpustnost nebyla určena, jelikož se obě látky působením vody rozpadají na málo rozpustný vínan ceritý. Na základě výše uvedených fakt lze předpokládat, že v obou případech se jedná o chemická individua.

Diskuse

Izolace terciárního a kvarterního vínanů ceritých potvrdila, že v neutrální a alkalické oblasti dochází i k substituci vodíků v OH skupinách vinné kyseliny. Je tudíž možno předpokládat, že donorem elektronů se stává i kyslík hydroxylových skupin. Tento závěr byl již ostatně vysloven v pracích [11] až [13].

Výsledky DTA a GTA ukázaly, že voda se počíná u všech látek odštěpovat při teplotách okolo $50 \text{ }^\circ\text{C}$, což je na DTA křivkách doprovázeno endoejekty. Na GTA

IR-absorpční spektra

	C—O val. (alkohol.)	C—O val., OH deform. (alkohol.-karboxyl.)	COO— sym. val.	COO— as. val.	H ₂ O def.	O—H—O val.
CeHT · 4 H ₂ O	1067 (2); 1123 (2)	1312—1322 (1)	1405 (2)	1584 (3)	—	3360 (3)
KCeT · 4 H ₂ O	1103 (2)	1313 (1); 1384 (2)	—	1580 (3)	—	3390—3400 (3)
C ₆ T ₃ · 14 H ₂ O	1073—1080 (2) 1107 (2)	1320—1323 (1) 1385—1389 (2) 1392 (2)	—	1585 (3)	—	3340—3360 (3)
K ₅ Ce(H ₂ T) ₃ · 3 H ₂ O	1068 (2) 1120—1125 (2)	1220—1224 (1) 1376 (3)	—	1605—1610 (3)	—	3300—3340 (3) 3415 (3)
K ₅ Ce(H ₂ T) ₄ · 3 H ₂ O •	1070 (2) 1120—1125 (2)	1218—1225 (1) 1385—1394 (3)	—	1602 (3)	—	3340—3400 (3)
K ₅ H ₂ T	1077 (3) 1112 (3)	1218 (2); 1295 (1) 1325—1330 (2)	1402 (2) 1420 (2)	1605 (2)	1695 (1)	3310 (3); 3325 (3)

Intenzita: (1) = slabý
(2) = střední
(3) = silný

křivkách nepozorujeme žádné plato. Konec dehydratace se překrývá s počátkem rozkladu organické složky, čemuž odpovídá zvětšení váhových úbytků na GTA křivkách a je doprovázen exoefekty na DTA křivkách. Porovnáme-li termickou stabilitu terciárního a kvarterního vlnanů, docházíme k závěru, že nejméně stabilní je vlnan ceritodraselný jak je níže uvedeno:

	Počátek endoef.	Vrchol endoef.	Počátek exoef.	Vrchol l. exoef.
KCeT . 4 H ₂ O	48°	90°	155°	223°
Ce ₄ T ₃ . 14 H ₂ O	48°	106–112°	185°	240°
CeHT . 4 H ₂ O	55°	104°	210°	285°

Konečnými produkty rozkladu jsou CeO₂, eventuelně směsí CeO₂ a K₂CO₃, jak uvádí tabulka 7. Studium látek pomocí IR-spekter ukázalo, že všech pět sloučenin

Tabulka 7

Konečné produkty termických rozkladů

	váhový úbytek v %		Konečný produkt
	teoretický	praktický (z GTA)	
CeHT . 4 H ₂ O	52,08	52,77	CeO ₂
Ce ₄ T ₃ . 14 H ₂ O	44,96	45,0	CeO ₂
KCeT . 4 H ₂ O	39,29	40,75	CeO ₂ + K ₂ CO ₃
K ₃ Ce(H ₂ T) ₃ . 3 H ₂ O	49,79	51,60	CeO ₂ + K ₂ CO ₃
K ₂ Ce(H ₂ T) ₄ . 3 H ₂ O	47,29	49,20	CeO ₂ + K ₂ CO ₃

postupně absorpční pás nedisociovaných karboxylových skupin COOH, které mají podle Freie, ve vlnanových sloučeninách vlnoučet minimálně 1740 cm⁻¹ [14]. Potvrzuje to skutečnost, že všechny vodíky karboxylových skupin jsou substituovány.

Závěr

V neutrální a alkalické oblasti systému Ce³⁺ - H₄T - KOH byly izolovány látky o složení CeHT . 4 H₂O, KCeT . 4 H₂O, Ce₄T₃ . 14 H₂O, K₃Ce(H₂T)₃ . 3 H₂O, K₂Ce(H₂T)₄ . 3 H₂O. Tyto byly blíže charakterisovány pomocí DTA, GTA a IR-absorpčních spekter.

Literatura

- [1] Zolotuchin V. K., Oščapovskij V. V.: Ukrajín. chim. žur. 26, 510 (1960).
- [2] Mironov N. N., Mazin A. I.: Žur. po chim. i chim. technol. 3, 53 (1960).
- [3] Pastorek R., Březina F.: Mh. Chem. 97, 1095 (1966).
- [4] Frej V.: Čs. farm. 11, 397 (1962).
- [5] Raff P., Brotz W.: Z. anal. Chem. 133, 241 (1951).

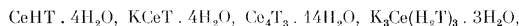
- [6] Ševtlenko L. L.: Usp. chim. 32, 457 (1963).
 [7] Juchněvič G. V.: Usp. chim. 32, 1397 (1963).
 [8] Březina F., Rosický J., Pastorek R.: Mh. Chem. 96, 553 (1965).
 [9] Frei V., Čáslavská V.: Chem. zvesti 16, 794 (1962).
 [10] X-Ray Diffraction Data Cards, American Society for Testing Materials, Philadelphia, doplněno do roku 1955.
 [11] Manning P. G.: Can. J. Chem. 11, 2557 (1963).
 [12] Pjatnickij I. V.: Usp. chim. 32, 93 (1963).
 [13] Cozzi D., Vivarelli S.: Z. Elektrochem. 53, 907 (1954).
 [14] Frei V., Laub J., Čáslavská V., Mach-K.: Chem. zvesti 18, 739 (1964).

Резюме

Церотартратные комплексные соединения в нейтральной и щелочной областях

РИЧАРД ПАСТОРЕК, ФРАНТИШЕК БРЖЕЗИНА и ЈИРІ МАХ

В нейтральной и щелочной областях системы $Ce^{3+}-H_4T-KOH$ ($H_4T=C_4H_6O_6$) были выделены вещества следующего состава:



$K_5Ce(H_2T)_4 \cdot 3H_2O$. Эти были точнее характеризованы при помощи термogravиметрического и дифференциального термического анализа, рентгенографии и инфракрасных спектров.

Zusammenfassung

Komplexverbindungen des dreiwertigen Cers mit Weinsäure im neutralen und alkalischen Bereich

RICHARD PASTOREK, FRANTIŠEK BŘEZINA UND JIŘÍ MACH

Es wurden im neutralen und alkalischen Bereich des Systems $Ce^{3+}-H_4T-KOH$ ($H_4T=C_4H_6O_6$) die Stoffe mit Zusammensetzung $CeHT \cdot 4H_2O$, $KCeT \cdot 4H_2O$, $Ce_4T_3 \cdot 14H_2O$, $K_3Ce(H_2T)_3 \cdot 3H_2O$, $K_5Ce(H_2T)_4 \cdot 3H_2O$ isoliert. Diese wurden näher mit Hilfe DTA, GTA, RTG und IR-Absorptionsspektren untersucht.