

Studium komplexů organických oxolátek (XVIII)* Makroskopicky krystalující vínany těžkých kovů

V. FREI, J. LOUB, V. ČÁSLAVSKÁ, K. MACH

Ústav anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Karlovy university, Praha

Výzkumný ústav ušlechtilých ocelí, Praha

Ústav fyzikální chemie Československé akademie věd, Praha

Byla sledována krystalizační schopnost vhodných představitelů vínanů těžkých kovů s cílem získat vyhovující monokrystaly pro rentgenostrukturní analýzu. Zvolený jedinec $\text{Na}_5\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ byl podroben základnímu sledování analytickému, pyknometrickému, rentgenografickému, termickému a absorpční spektroskopii v infračervené oblasti.

Vínany těžkých kovů, jak ukazují například předchozí práce této řady, jsou zpravidla látky velmi neochotně krystalující a tvořící často velmi viskózní koncentrované roztoky nesnadno zahustitelné. Srovnání s chováním analogických sloučenin kyseliny jantarové (dosud nepublikováno) ukazuje, že jsou tyto vlastnosti způsobeny alkoholickými skupinami kyseliny vinné. Některá pozorování (zejména infračervená spektra tuhých látek a dimerizační rovnováhy v roztoku) ukázala, že příčinou je zřejmě tvorba pevných můstků přes centrální atom a vodíkových můstků.

Tato skutečnost nás při hledání vhodných představitelů vínanů těžkých kovů pro účely rentgenostrukturní analýzy vedla k systematickému sledování jejich krystalizačních schopností. Konfrontace s dosavadními velmi početnými údaji literatury o těchto látkách potvrdila, že chování po uvedené stránce nejvýhodnější je třeba očekávat u látek nejdéle známých a nejlépe prostudovaných — tvorba krystalických látek byla pro autory nejnápadnějším a nejdostupnějším znakem vzniku nových jedinců.

Jednou z mála sloučenin této skupiny látek vytvářejících snadno izolované krystaly dostatečných rozměrů je dávno známá sloučenina — dávkový kámen $\text{KSbC}_4\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Tato látka je též již jako první sloučenina kyseliny vinné s těžkými kovy předmětem rentgenostrukturní analýzy [1]. Vzhledem k zřejmé strukturální analogii provázené často i popisovanou izomorfií [2, 3] nebylo účelné zaměřit se na studium analogických sloučenin jiných jednomocných kovů typu $\text{MSbC}_4\text{H}_2\text{O}_6$.

Ze sloučenin ostatních prvků nejlépe krystalují vínany první přechodné řady kovů, které v dvojmocenství tvoří málo rozpustné sloučeniny typu $\text{MC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Malou rozpustnost a lepší krystalizační schopnost těchto látek (z nichž jsme podrobně studovali představitele $\text{CoC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ a $\text{ZnC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [4, 5]) si vysvětlujeme jejich neelektrolytickým charakterem [6] a tím, že alkoholické skupiny nejsou ještě disociovány a neváží se na kov [18], takže nedochází k tvorbě můstků.

* XVIII. sdělení V. Frei, *J. prakt. Chem.* (v tisku).

Experimentální část

Použité chemikálie byly čistoty p. a., resp. puriss. fy Lachema.

Hustota preparátu byla stanovena pyknometricky v xylenu při 20 °C.

Debyeagramy byly zhotoveny na přístroji Mikrometa fy Chirana s měděnou anodou a niklovým filtrem při expozici 1/2 hod. při napětí a intenzitě proudu odpovídající *K* sérii emisního spektra. Vyhodnocení bylo provedeno vizuálně na komparátoru Chirana podle subjektivní stupnice 1—4 [4, 17].

Termogramy byly zhotoveny na termovahách postavených ve výzkumném ústavu ušlechtilých ocelí v Praze, registrujících současně křivky vázkové a diferenční termické analýzy. Programovaný vzrůst teploty byl 2 °C/min. při navážce 0,5 g preparátu. Průměrná chyba byla ± 3 °C ve stanovení teploty a 0,3 % ve stanovení váhy [4, 17].

Infračervené spektrum tuhé látky bylo sledováno na dvoupraprskovém registrujícím spektrometru UR 10 Zeiss, Jena nujolovou technikou. Intenzita absorpčních pásů byla subjektivně hodnocena jako 1—4 [18].

Trojmocný mangan byl stanoven titrací tiosíranem jodu uvolněného z jodidu. Suma trojmocného a dvojmocného manganu byla stanovena komplexometricky za indikace pyrokatechinovou violetí po redukcí hydroxylaminem na dvojmocný mangan [14]. Sodík byl stanoven po spálení vínanu vázkově jako síran ve směsi se síranem manganatým [4, 15]. Vínan byl stanoven manganometricky v prostředí kyseliny sírové [16]. Před stanovením byl preparát rozpuštěn v roztoku zředěné kyseliny sírové a vyčkáno přechodu trojmocného manganu na dvojmocenství.

Málo rozpustný vínan manganatý, železnatý, kobaltnatý, nikelnatý, měďnatý a zinečnatý byl připraven [2] mísením stejného množství 1 M roztoku vínanu sodného a síranu kovu. K vyloučení látky dochází stáním, rychleji zahřátím roztoku. Po odsátí a promytí vodou byly látky dále používány ve vlhkém stavu, aby byla zaručena dobrá rozpustnost v použitých činidlech.

Výsledky a diskuse

Byla sledována krystalizace roztoků látek $\text{MnC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{FeC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{CoC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{NiC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ a $\text{ZnC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ve vodě, v případě posledních čtyř sloučenin též ve vodném roztoku amoniaku [7]. Vyloučené látky byly však zpravidla mikrokrytalické, při velmi pomalém zahušťování vznikaly složité makrokrytalické srostlice. V případě použití amoniakálních roztoků byly preparáty znečištěny hydroxidem.

Literatura uvádí u některých z uvedené řady kovů též existenci krystalických vínanů obsahujících navíc alkalický kov. Dřívější náš výzkum u zinku a kobaltu [4, 5] ukázal, že ani ony nejsou vhodným objektem pěstování monokrystalů. Proto jsme ho doplnili studiem krystalizace z roztoků vínanu manganatého a měďnatého v roztoku hydroxidu sodného nebo vínanu sodného nebo obou komponent. V případě mědi docházelo k vylučování dvou druhů sloučenin, které odpovídají literaturou uváděnému složení $\text{Na}_2\text{CuC}_4\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [8, 9] a $\text{Na}_4\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [9], opět však vždy ve složitých drusách. Avšak u

manganu byla získána sloučenina $\text{Na}_5\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ v pravidelných jehlicovitých krystalech. Této látce byla věnována další pozornost.

Vznik vínanů trojmocného manganu pozoroval prvně O. T. Christensen [10] — alkalizované roztoky vínanu manganatého pohlcují vzdušný kyslík. Později byla z takových roztoků připravena sloučenina $\text{NaMnC}_4\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [10] a z roztoků obsahujících nadbytek vínanu sodného byla získána [11—13] látka $\text{Na}_5\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Proti uváděnému postupu [12] jsme pracovali s roztoky zředěnými polovičním objemem vody, takže krystalizace probíhala z největší části teprve pomalým zahušťováním roztoku. Jelikož oxidace $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ vzdušným kyslíkem probíhala pomalu a byla i po delší době neúplná, byla provedena nadbytkem peroxidu vodíku. Dehydratací nad kyslíčným fosforečným se vylučovala látka v jehlicích několik milimetrů dlouhých zčásti izolovaných, zčásti jedním koncem srůstajících v trsovité drůzy.

Krystaly byly tmavě hnědozelené, málo rozpustné ve vodě za současné hydrolýzy spojené s vylučováním hydroxidu manganitého. Hustota preparátu byla $d = (1,834 \pm 0,001) \text{ g/cm}^3$. Analytický rozbor byl kontrolován ještě organickou elementární analýzou.

Pro $\text{Na}_5\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ($M = 659,16$)

vypočteno:

44,25 % $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6$, 8,32 % Mn, 17,42 % Na, 30,01 % H_2O , 14,56 % C, 3,96 % H

nalezeno:

44,37 % $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6$, 8,33 % Mn^{III} , 17,47 % Na, 29,83 % H_2O , 14,50 % C, 4,07 % H
(0 % Mn^{II}).

Teplné chování preparátu vykazalo následující význačné body:

Teplota °C	Efekt na křivce DTA, GTA	Úbytek %	Složení
85	začátek mohutného endoefektu, začátek dehydratace	0	$\text{Na}_5\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
165	konec endoefektu, začátek prodlevy	30,2	$\text{Na}_5\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2$
220	začátek prvního exoefektu, začátek rozkladu	30,5	$\text{Na}_5\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2$
245	konec prvního exoefektu, začátek druhého exoefektu; téměř spojitý rozklad	33,0	
280	konec druhého exoefektu, začátek třetího exoefektu; téměř spojitý rozklad	40,8	
320	konec třetího exoefektu, začátek prodlevy	51,5	

U bitartarátových komplexů jiných sledovaných prvků (B, Al, Sb, Co) bylo pozorováno [5, 19, 20], že k tepelnému rozkladu obou vínanových molekul dochází postupně a rovněž v tomto případě váhový úbytek a analýza meziprodktu při 280 °C odpovídá složení směsi látky $\text{Na}_3\text{MnOC}_4\text{H}_2\text{O}_6$ (tento typ byl pozorován u všech sledovaných trojmocných prvků — B, Al, Sb) + Na_2CO_3 :

vypočteno:	29,35 % Na,	37,29 % $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6$,	14,01 % Mn;
nalezeno:	29,22 % Na,	37,58 % $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6$,	13,88 % Mn,

což ovšem ještě není důkaz existence uvedené látky. Váhový úbytek a analýza rozkladného produktu při 320 °C odpovídá směsi $\text{NaMnO}_2 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3$:

vypočteno:	35,77 % Na,	16,92 % Mn;
nalezeno:	35,45 % Na,	16,69 % Mn.

(Vznik analogické sloučeniny u železa a hliníku při reakci kysličníku s uhlíčitánem sodným jsme podrobně sledovali v předchozí práci [21].)

Nalezená maxima absorpce v infračervené oblasti byla na základě dosavadní klasifikace připsána jednotlivým druhům vibrací [18]:

Vibrace:	$\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$	$\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$, $\delta_{\text{O-H}}$	$\tilde{\nu}_{\text{COO-}}$	$\tilde{\nu}_{\text{O-H-O}}$	$\tilde{\nu}_{\text{O-H}}$
Vlnočet:	1045, 1075, 1120, 1220, 1260, 1310, 1600, 1675, 3350, 3470, 3580				
Intenzita:	2 3	1 1 1	2 3	1 2	2 1

Je zřejmo, že látka neobsahuje nedisociované karboxylové skupiny, které mají ve vínanových sloučeninách vlnočet minimálně 1740 cm^{-1} [18, 5]. Jednotlivé alkoholické skupiny v molekule nejsou rovnocenné.

Debyeogram vykázal následující hodnoty mezirovinných vzdáleností d a relativních intenzit I :

d	9,02	8,04	6,55	5,57	4,95	4,87	3,55	3,40	3,19
I	3	3	4	4	1	1	1	2	3
d	2,812	2,704	2,620	2,508	2,302	2,231	1,912	1,773	
I	3	2	2	1	1	2	1	1	

Provádí se rentgenografické studium monokrystalů.

Děkujeme O. Jelínkové za provedení elementární organické analýzy.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ОКСОСОЕДИНЕНИЙ (XVIII)
МАКРОКРИСТАЛЛИЗУЮЩИЕСЯ СОЛИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
ВИННОЙ КИСЛОТЫ

В. Фрей, Й. Лоуб, В. Чаславска, К. Мах

Институт неорганической химии Естественного факультета, Карлов университет,
Прага

Исследовательский институт благородных сталей, Прага

Институт физической химии Чехословацкой академии наук, Прага

Для того, чтобы получить подходящие монокристаллы для рентгеноструктурного анализа, исследовалась кристаллизационная способность некоторых солей тяжелых металлов и винной кислоты. Для выбранного кристалла $\text{Na}_5\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ были проведены основные аналитические, пикнометрические, рентгенографические и термические измерения, а также были измерены спектры поглощения в инфракрасной области.

Preložila T. Dillingerová

STUDIUM DER KOMPLEXE ORGANISCHER OXOVERBINDUNGEN (XVIII)
MAKROSKOPISCH KRISTALLISIERBARE SCHWERMETALLTARTRATE

V. Frei, J. Loub, V. Čáslavská, K. Mach

Institut für anorganische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät an
der Karlsuniversität, Praha

Forschungsinstitut für Qualitätsstähle, Praha

Institut für physikalische Chemie der Tschechoslowakischen Akademie
der Wissenschaften, Praha

Es wurde die Kristallisationsfähigkeit geeigneter Repräsentanten der Schwermetalltartrate untersucht, u. zw. zwecks Herstellung entsprechender Monokristalle für die Röntgen-Strukturanalyse. Das gewählte $\text{Na}_5\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ wurde auf analytischem Wege sowie auch pyknometrisch, röntgenographisch, thermisch und mittels der ultraroten Absorptionsspektroskopie untersucht.

Preložil M. Liška

LITERATURA

1. Grdenič D., Kamenar B., Referát na sjezdu Mezinárodní krystalografické unie, Řím 1963.
2. *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie*, Bd. 3, 1921 u. Ergänzungsbd. 1929, 1942. Springer-Verlag, Berlin.
3. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, S. N. 18. Verlag Chemie, Berlin 1942.
4. Loub J., Frei V., *Chem. zvesti* **16**, 803 (1962).
5. Hanzlík J., Frei V., Dosud nepublikováno.

6. Frei V., Loub J., *Z. phys. Chem.* **222**, 249 (1963).
7. Hayek E., Hohenlohe-Profanter M., Marcie B., Beetz E., *Angew. Chem.* **70**, 307 (1958).
8. Bullnheimer F., Seitz E., *Ber.* **33**, 817 (1900).
9. Pfeiffer P., Simons H., Schmitz E., *Z. anorg. Chem.* **256**, 318 (1948).
10. Christensen O. T., *Z. anorg. Chem.* **14**, 141 (1897).
11. Lejeune G., *Compt. rend.* **197**, 1650 (1933).
12. Job A., Goissedet P., *Compt. rend.* **152**, 265 (1911).
13. Amadori M., *Gazz. Chim. Ital.* **61**, 241 (1931).
14. Přibíl R., *Komplexony v chemické analýze*, 295. Nakladatelství ČSAV, Praha 1957.
15. Tomíček O., *Kvantitativní analýza*, 3. vydání, 68. Státní zdravotnické nakladatelství, Praha 1954.
16. Frei V., *Čs. farm.* **11**, 397 (1962).
17. Frei V., Čáslavská V., *Chem. zvesti* **16**, 795 (1962).
18. Frei V., Mach K., *Collection Czech. Chem. Commun.* (v tisku).
19. Ustyanovičová A., Frei V., *Ž. neorg. chim.* **9**, 251 (1964).
20. Frei V., *Z. anorg. Chem.* (v tisku).
21. Čáslavská V., Frei V., *Freiberger Forschungsh.* (v tisku).

Do redakcie došlo 6. 2. 1964

V revidovanej podobe 19. 6. 1964

Adresa autorov:

Václav Frei, C. Sc., prom. chem. Josef Loub, Ústav anorganické chemie Přírodovědecké fakulty KU, Praha 2, Albertov 2030.

Prom. chem. Věra Čáslavská, Výzkumný ústav ušlechtilých ocelí, Praha 9, Sokolovská 260.

Prom. chem. Karel Mach, Ústav fyzikální chemie ČSAV, Praha 2, Máchova 7.