

Příspěvky k chemii vzácnějších prvků (XVIII) O chloroactanech skandia

J. POKORNÝ

*Katedra anorganické chemie Vysoké školy chemickotechnologické,
Praha*

Věnováno prof. inž. dr. RNDr. Františkovi Petřů k 60. narozeninám

Byl připraven monochloroactan, hydroxidodichloroactan a trichloroactan skanditý rozpouštěním hydroxidu skanditého v příslušných kyselinách. Analýzám preparátů odpovídá toto složení: $\text{Sc}(\text{OCOCH}_2\text{Cl})_3$, $\text{HOSc}(\text{OCOCHCl}_2)_2$ a $\text{Sc}(\text{OCOCCl}_3)_3$.

V literatuře jsou jen ojedinělé údaje o chloroactanech vzácných zemin [1]. Monochloroactanem skanditým se zabýval pouze W Crookes [2] a přisuzoval mu vzorec $(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2\text{ScOH}$.

Experimentální část

Výchozí materiál

Kysličník skanditý a hydroxid skanditý byly připraveny oxalátovou metodou [3]. Tuto metodu modifikoval autor čištěním hydroxidu skanditého v elektrorýchlostodialyzátoru podle H. Brintzingera [4] s použitím celofánové membrány ČSN 64 8411. Napětí na elektrodách bylo 200 V, proud 15–20 mA byl odebírán ze stejnosměrného stabilizovaného zdroje popsaného autorem [5]. Získaný preparát vlhkého hydroxidu skanditého byl sušením a žháním při 450 °C převeden na kysličník a jeho čistota kontrolována spektrálně. Jevil přítomnost hliníku, vápníku, ytria a některých vzácných zemin. Nečistoty nepřesahují 0,01–0,05 %. Sedimentace hydroxidu skanditého byla též urychlována preparátem Separan, výrobkem American Cyanamid Co., v 1^o/₁₀₀ roztoku.

Kyselina monochloroactová, výrobek Spolku pro chemickou a hutní výrobu, n. p.

Kyselina dichloroactová byla autorem připravena podle [6]; b. v. 94 °C při tlaku 12 torr.

Kyselina trichloroactová, výrobek fy Lachema, n. p., b. t. 58 °C.

α-Pikolin, preparát Urxových závodů, byl autorem čerstvě předestilován; b. v. 127–128 °C.

Toluen, výrobek fy Lachema, n. p., byl autorem předestilován na Widmerově koloně dlouhé 60 cm; b. v. 109–110 °C. Měrná hmota, zjištěná pyknometricky při 20 °C, byla 0,869 g/cm³.

0,01 M roztok *Chelatonu 3* byl připraven obvyklým způsobem z preparátu fy Lachema, n. p.

Příprava monochloroactanu, dichloroactanu a trichloroactanu skanditého

0,3 molu kyseliny monochloroactové, dichloroactové nebo trichloroactové bylo rozpuštěno v 25 ml vody a postupně byl přidáván čerstvě připravený vlhký hydroxid skanditý. Během neutralizace se intenzívně míchalo. Hydroxid byl přidáván potud, až zůstal v malém

přebytku nerozpuštěn. Směs byla ponechána do druhého dne, poté, protože se obtížně filtrovala, byla odcentrifugována. Čirý roztok chloroctanů byl zvolna zahuštěn ke krystalizaci odpařováním ve vakuovém exsikatoru nad hydroxidem draselným při tlaku 13 torr za normální teploty. Vyloučené krystalky byly odsáty a dosušeny nad hydroxidem draselným. K analýze byly preparáty vysušeny při 50 °C a 0,3 torr. Výtěžky přesahovaly 90 %.

Analyza preparátů

Skandium bylo stanoveno jednak vázkově jako kysličník skanditý [7], jednak titračně podle [8], nebo autorem modifikovanou metodou, přičemž byl použit α -pikolin jako tlumič. Odměřené množství roztoku, odpovídající 5–10 ml 0,01 M roztoku Chelatonu 3, bylo zředěno vodou na 100 ml. Po zahřátí na 90 °C bylo přidáno 2 ml α -pikolinu a poté se titrovalo k předpokládané spotřebě bez použití indikátoru. Teprve potom bylo přidáno asi 50 mg směsi eriochromčerné T, rozetřené s chloridem sodným v poměru 1 : 100 a po rozpuštění indikátoru dotitrováno. Přechod z fialové do modré je po dodržení těchto podmínek značně ostrý.

Uhlík, vodík a chlor byly stanoveny mikroanalýzou obvyklou v organické chemii. Výsledky analýz jsou obsaženy v tab. 1.

Tabulka 1
Přehled výsledků analýz chloroctanů skanditých

Látka	Vypočteno					Nalezeno						
	% C	% H	% O	% Cl	% Sc	měrná hmota	% C	% H	% Cl	% Sc		
										vázkově	Wünsch.	modif.
$(\text{CH}_2\text{ClCOO})_3\text{Sc}$	22,13	1,90	29,49	32,67	13,88	2,367	21,95 21,85	1,97 1,97	32,59 32,40	13,95 13,80	13,90 13,92	13,80 13,84
$(\text{CHCl}_2\text{COO})_3\text{Sc}$	16,80	0,70	22,38	49,59	10,51							
$(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{ScOH}$	15,91	1,00	21,19	46,96	14,93	3,266	15,39 15,75	0,93 1,03	46,92 47,01	14,70 14,35	15,01 15,15	14,90 15,00
$(\text{CCl}_3\text{COO})_3\text{Sc}$	13,53		18,03	59,95	8,47	2,680	13,24 13,70		60,19 59,96	8,20 8,35	8,51 8,33	8,30 8,54

Stanovení čistoty preparátů

K stanovení čistoty výchozího hydroxidu skanditého a připravených chloroctanů bylo použito spektrografu Q-24 Zeiss, Jena. Štěrbina byla 0,04 mm, expozice 15 vteřin při 8 A trvalého, střídavého oblouku, získaného generátorem ABR 3 na uhlíkových elektrodách SV 302 a protielektrodě SV 101, výrobky Kablo, n. p., Bratislava, závod Topolčany. Vzdálenost elektrod byla 2 mm.

V chloroctanech byl dokázán pouze hliník; stopy ostatních prvků, které byly ve výchozím hydroxidu, značně klesly a bylo je možno dokázat teprve velkou intenzitou oblouku (12 A).

Stanovení měrné hmoty

Měrná hmoty byla stanovena pyknometricky toluenu při 20 °C. Výsledky jsou v tab. 1.

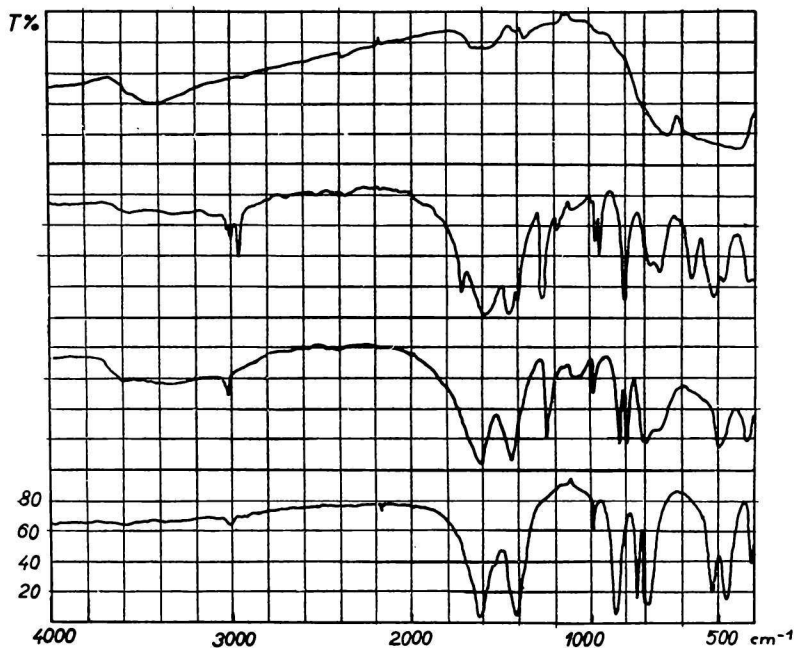
Zjištění ztráty žháním

Ztráta žháním byla sledována zahříváním 100–200 mg suchého vzorku v porcelánovém kelímku. Uniká chlor a fosgen. Přítomnost fosgenu, který se projevuje charakteristickým zápachem, byla též dokázána reakcí s 4-(*p*-nitrobenzyl)pyridinem podle [9]. Při rychlejší zahřívání vzniká též chlorid skanditý, který se usadí na víčku kelímku a byl prokázán spektrálně. Zbytek v kelímku byl podle analýzy čistý kyslíčník skanditý.

Rozklady byly sledovány též termogravimetricky a diferenční termickou analýzou.

Rentgenografická měření

Práškové difrakční snímky byly provedeny metodou Debyeovou–Scherrerovou na přístroji Mikrometa, výrobek Chirana, n. p. Průměr komůrky byl 114,7 mm. Bylo exponováno zářením $\text{CuK}\alpha$ a niklovým filtrem (1,537 Å), 4 hodiny při 40 KV a 20 mA proudu. Preparáty byly ozařovány s otáčením v želatinové kapiláře o průměru maximálně 0,6 mm. Intenzita čar byla proměřena na mikrofotometru МФ 2, sovětské výroby.



Obr. 1. Infračervená absorpční spektra kyslíčníku skanditého, monochloroocetanu skanditého, hydroxidodichloroocetanu skanditého a trichloroocetanu skanditého (od shora dolů).

Spektrální měření

Infračervená absorpční spektra byla změřena na dvoupaprskovém spektrofotometru UR 10 Zeiss v oblasti $3000-400\text{ cm}^{-1}$. V oblasti $2400-1800\text{ cm}^{-1}$ byl použit hranol z LiF, v oblasti $1800-700\text{ cm}^{-1}$ hranol z NaCl a v oblasti $700-400\text{ cm}^{-1}$ hranol z KBr. Měření bylo provedeno v tabletkách bromidu draselného. Spektra byla vyhodnocena podle Sadtlerova atlasu [10].

Výsledky a diskuse

Z analytických údajů vyplývá, že monochloroctan a trichloroctan skanditý mají složení odpovídající normální soli. Dichloroctan je monobazická sůl.

Látky byly připraveny postupným rozpouštěním čerstvě připraveného hydroxidu skanditého. Ač se autor snažil obměnou koncentrace použitých kyselin připravit sloučeniny jiného stechiometrického složení, vždy při izolaci získal látky uvedeného složení. Popsaný postup umožnil přípravu s maximálními výtěžky.

Chloroactany jsou velmi rozpustné ve vodě. Bylo provedeno několik pokusů izolovat definované hydráty těchto solí. V žádném případě se to však nepodařilo. Látky sušené obvyklým způsobem v exsíkátoru měly prakticky stejné složení jako látky vysušené nad hydroxidem draselným při $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve vakuu.

Krystalky látek jsou velmi malé, nepravidelně vyvinuté, jak bylo zjištěno mikroskopicky; jsou však chemicky naprosto jednotné, což bylo zjištěno srovnáváním Debyeových—Scherrerových diagramů. Zcela jistě látky nekrystalují v krychlové soustavě.

Tepelné rozklady probíhají endotermně, uniká chlor a fosgen, konečný produkt je čistý kysličník skanditý. Obsah čistého kysličníku skanditého, zbylého po rozkladu, odpovídá obsahu skandia ve složení solí. Bylo nalezeno 13,95 % Sc pro monochloroctan, 13,15 % Sc pro monohydroxidodichloroctan a 8,21 % Sc pro trichloroctan skanditý. Rozklad monochloroactanu a monohydroxidodichloroactanu skanditého se začíná při teplotě $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ a je prakticky dokončen při $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Trichloroactan skanditý se začíná rozkládat při $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a při $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ proběhne prakticky veškerý rozklad, který je ukončen při $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Definitivní rozklad na kysličník skanditý je ukončen ve všech případech při $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, kdy zbývá pouze čistý kysličník skanditý neobsahující chlor.

Vliv skanditého iontu je na infračervených spektrech málo patrný, zato jsou zachovány znaky původních kyselin. Přírůstek chloru v molekule je jasně patrný z úbytku absorpce skupiny CH_2 v oblasti 3000 cm^{-1} . V oblasti $3000-3700\text{ cm}^{-1}$, kde leží valenční vibrace skupiny OH, je největší vzestup u hydroxidodichloroactanu skanditého. Tato sloučenina jeví také největší měrnou hmotu $3,266\text{ g/cm}^3$. Monochloroactan skanditý má měrnou hmotu $2,367\text{ g/cm}^3$ a trichloroactan skanditý $2,680\text{ g/cm}^3$. Přírůstek chloru vyniká též na posunu karboxylového maxima v oblasti 1600 cm^{-1} směrem k většímu

vlnočtu. Mezi 700—800 cm^{-1} leží valenční vibrace CCl vazby. Ve spektru monochloroctanu skanditého je jednoduchý pás, který se u dichloroctanu a trichloroctanu rozděluje ve více pásů.

О ХИМИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ (XVIII)
ХЛОРУКСУСНОКИСЛЫЕ СОЛИ СКАНДИЯ

Й. Покорны

Кафедра неорганической химии Химико-технологического института,
Прага

Были получены монохлоруксуснокислая, гидроксидодихлоруксуснокислая и трихлоруксуснокислая соли скандия растворением гидроокиси скандия в соответствующих кислотах. Анализом был найден следующий состав этих солей: $\text{Sc}(\text{OCOCH}_2\text{Cl})_3$, $\text{HOSe}(\text{OCOCHCl}_2)_2$ и $\text{Sc}(\text{OCOCCl}_3)_3$. Изучалось разложение этих соединений, при котором образовывался хлор и фосген. Были измерены инфракрасные спектры и определен удельный вес этих веществ.

Preložila T. Dillingarová

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER SELTENERDEN (XVIII)
ÜBER DIE CHLORAZETATE VON SCANDIUM

J. Pokorný

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Technischen Hochschule für Chemie,
Praha

Es wurde das Monochlorazetat, das Hydroxido-dichlorazetat und das Trichlorazetat von Scandium durch Lösen des Scandium-hydroxides in den betreffenden Säuren hergestellt. Den Analysen der Präparate entsprechen folgende Zusammensetzungen: $\text{Sc}(\text{OCOCH}_2\text{Cl})_3$, $\text{HOSe}(\text{OCOCHCl}_2)_2$ und $\text{Sc}(\text{OCOCCl}_3)_3$. Es wurde die Zersetzung dieser Verbindungen studiert, bei welcher die Bildung von Chlor und Phosgen beobachtet werden konnte. Es wurden die Infrarotspektren und die Dichte der Verbindungen gemessen.

Preložil V. Jeseník

LITERATURA

1. Quill L. L., Salutsky M. L., *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3306 (1950).
2. Crookes W., *Proc. Roy. Soc.* **84**, 79 (1910).
3. Petrů F., Hájek B., Procházka V., Vít J., *Chem. listy* **50**, 1696 (1956).
4. Brintzinger H., *Kolloid-Z.* **66**, 183 (1934). Brintzinger H., Firemní publikace: VEB JENAer Glaswerk Schott, 7650 g.
5. Pokorný J., *Am. Radio* **6**, 269 (1957).
6. *Organic Syntheses*, Coll. Vol. *II*, 181 (red. H. Blatt). Wiley, New York 1946.

7. Patrovský V., *Analytická chemie vzácných prvků*, 50. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1956.
8. Wünsch L., *Kandidátská disertační práce*. Vysoká škola chemickotechnologická, Praha 1956; *Chem. listy* **49**, 843 (1955).
9. Dixon B. E., Hands G. C., *Analyst* **84**, 463 (1959).
10. *Sadtler Standard Spektra*, The Sadtler research Laboratories, Philadelphia 2, Pennsylvania 1963.

Do redakcie došlo 1. 8. 1964

V revidovanej podobe 30. 3. 1965

Adresa autora:

Inž. Josef Pokorný, Katedra anorganické chemie VŠCHT, Praha 6, Dejvice, Technická 1905.