

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Wanda BRZYSKA

O rozpuszczalności tereftalanów różnych pierwiastków

О растворимости терефталевых солей разных элементов

On the Solubility of Terephthalates of some Elements

Tereftalany metali są prawie nie znane i brak jest na ogół danych dotyczących właściwości tych soli oraz metod ich otrzymywania. Bardzo skąpe wzmianki o niektórych tereftalanach, jak np. amonu [1], srebra [2], wapnia [1, 3], strontu [4], baru [1], pochodzą z poprzedniego stulecia. O wiele więcej natomiast pisze się o ortoftalanach różnych pierwiastków.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Celem niniejszej pracy było opracowanie metod preparatyki tereftalanów dostępnych pierwiastków i przebadanie ich niektórych właściwości.

Na podstawie wstępnych badań stwierdzono, że tereftalany poszczególnych pierwiastków różnią się znacznie między sobą rozpuszczalnością. Stąd należało stosować różne sposoby przy ich preparatyce.

Tereftalany sodu, potasu i amonu otrzymywano przez rozpuszczenie kwasu tereftalowego w równoważnej ilości 0,1 n roztworu odpowiedniego wodorotlenku (kwas tereftalowy jest praktycznie w wodzie nierozpuszczalny). Roztwór przesączano, a z przesączu krystalizowano sole. Tereftalany sodu i potasu krystalizowano na łaźni elektrycznej powietrznej w temp. 60—70°C, a tereftalan amonu w temp. 40°C. Z roztworu wypadały osady tereftalanów w postaci drobnych kryształków, bardzo dobrze rozpuszczalnych w wodzie. Osady odsączano, przemywano gorącą wodą i suszono na powietrzu w temperaturze pokojowej aż do uzyskania stałej masy. Osady tereftalanów przechowywane przez dłuższy czas na świetle żółkną.

Tereftalany Ca, Sr, Ba, Mg, Co, Ni, Zn i Cd otrzymywano na drodze

podwójnej wymiany. Do roztworu chlorków lub azotanów tych pierwiastków dodawano równoważną ilość 0,1n roztworu tereftalanu amonu (roztwór bliski stanu nasycenia). Następnie roztwór odparowywano na łaźni elektrycznej powietrznej w temp. 60—70°C. Z roztworu wypadały kryształki tereftalanów. Tereftalany Ca, Sr, Ba, Mg, Mn, Zn, Cd są białe, z lekko kremowym odcieniem, Ni — zielone, Co — różowe. Otrzymane osady odsączano, przemywano gorącą wodą aż do zaniku jonów Cl' lub NO₃ i suszono na powietrzu. Tereftalany Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Mn, Ni, Co, Hg (II) są solami dość dobrze rozpuszczalnymi w wodzie, bardzo dobrze sączącymi się i łatwymi do przemycia. Rozpuszczalność ich maleje wraz ze wzrostem temperatury. Pod wpływem mocnych kwasów ulegają rozkładowi. Do roztworu przechodzą sole danych pierwiastków, a z roztworu wytrąca się ilościowo wolny kwas tereftalowy jako biały, drobnokrystaliczny i trudno zwilżalny osad. Tereftalan magnezu jest solą bardzo dobrze rozpuszczalną w wodzie i otrzymywano go przez frakcjonowaną krystalizację z roztworu na gorąco. Otrzymaną sól przekrystalizowywano z wody celem uzyskania czystego preparatu.

Tereftalany Cu (II), Pb (II), Hg (I), Al (III), Fe (III), Cr (III), In (III), Ag (I) otrzymywano na drodze podwójnej wymiany w reakcji roztworu tereftalanu amonu z roztworami chlorków lub azotanów, w zależności od rozpuszczalności tych soli w wodzie. Tereftalany powyższych metali są bardzo trudno rozpuszczalne w wodzie i od razu po dodaniu odczynnika wytrącają się z roztworu. Otrzymane osady odsączano, przemywano wodą destylowaną aż do zaniku jonów chlorkowych lub azotanowych i suszono na powietrzu. Tereftalany Pb (II), Al (III), Hg (I), Ag (I), In (III) są solami o barwie białej; tereftalan Cu (II) ma barwę niebieską, Fe (III) — żółto-brunatną, Cr (III) — szarą. Wysuszone tereftalany metali ciężkich, a szczególnie srebra i rtęci (I) bardzo silnie się elektryzują przy potarciu i bardzo trudno jest je przenosić z sączka do naczynia lub przesypywać. Tereftalan srebra należy preparować w ciemności i przechowywać w ciemnych naczyniach, chroniąc przed dostępem światła.

Tereftalan chromu (III) strącano ze stężonego roztworu chlorku chromu (III) przez wkrapianie 0,1n roztworu tereftalanu amonu po kropli. Uzyskany w ten sposób osad charakteryzował się stosunkiem $\text{Cr}^{+3} : \text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$ równym 2 : 3 i miał barwę szarą. Z roztworów rozcieńczonych wytrąca się osad o barwie zielonej, w którym stosunek $\text{Cr}^{+3} : \text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$ jest równy w przybliżeniu 1 : 1, co odpowiada soli zasadowej.

Wszystkie tereftalany rozkładają się pod wpływem mocnych kwasów z wydzieleniem nierozpuszczalnego kwasu tereftalowego, a kationy metali przechodzą do roztworu w postaci odpowiednich soli.

Otrzymane preparaty analizowano celem ustalenia ich składu ilościowego. Oznaczano w nich zawartość kwasu tereftalowego i metalu. Zawar-

tość wody w przypadku hydratów oznaczano z różnicy. Stosowano następujący tok postępowania. Odważoną ilość preparatu roztwarzano w 2n HCl lub w przypadku kationów dających osad z jonem chlorkowym (Ag^+ , Hg_2^{++} , Pb^{++}) w 2n HNO_3 , ogrzewano na łaźni wodnej, a następnie wydzielony wolny kwas tereftalowy odsączało przez tygiel Schott G4, przeemywano dokładnie wodą aż do zaniku jonów chlorkowych lub azotanowych, suszono w temp. 110°C do stałej masy i ważono. Stąd obliczano zawartość procentową jonu $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ w preparacie. Zawartość procentową poszczególnych kationów oznaczano różnymi metodami, np. tereftalany Ca, Sr, Mg, Zn, Fe, Al, In prażono bezpośrednio do tlenków. Magnez oznaczano także metodą fosforanową, Ba — metodą siarczanową, Pb — w postaci fosforanu, Ag — metodą wagową w postaci AgCl , Cu (II) — metodą rodankową, Hg (I) i Hg (II) — metodą siarczkową i rodankową, Ni — dwumetyloglioksymem, Co — α -nitrozo- β -naftolem, mangan — manganometrycznie. Zawartość procentową Fe, Al, Cr, In w poszczególnych preparatach sprawdzano także przez wytrącenie z przesączu po odsączeniu kwasu tereftalowego wodorotlenków, a następnie — prażenie ich do tlenków. Zawartość wody obliczano z różnicy. Otrzymane wyniki sprawdzano z obliczeniami teoretycznymi i na tej podstawie ustalano skład otrzymanych preparatów. Uzyskane wyniki podano w tab. 1.

Jak wynika z analizy kompleksów, większość z nich krystalizuje w postaci soli uwodnionych. Przebadane tereftalany kationów jednowartościowych, jak sodu, potasu, amonu, srebra, rtęci oraz tereftalan ołowiu (II), są solami bezwodnymi, trwałymi w normalnej temperaturze. Jedynie tereftalan srebra, podobnie jak i inne sole srebra, ulega rozkładowi pod wpływem światła. Na skutek ogrzewania w podwyższonej temperaturze sole rozkładają i zwęglają się, a następnie przechodzą w odpowiednie tlenki. Tereftalan amonu rozkłada się z wydzielaniem produktów gazowych. Po prażeniu nie pozostaje żaden osad. Skład badanych soli przy rozpuszczaniu w wodzie nie ulega widocznej zmianie, o czym świadczy skład soli taki sam przed rozpuszczaniem i po rozpuszczaniu. Największe zmiany obserwuje się w przypadku tereftalanu amonu. Jeżeli roztwór wodny tereftalanu chromu (III) przechowywać przez dłuższy okres, to z klarownego roztworu wytrąca się osad zasadowych soli.

Następnie przebadano rozpuszczalności uzyskanych tereftalanów w wodzie w temperaturze pokojowej. W tym celu umieszczano preparaty w kolbach zamkniętych, napełnionych wodą, i mieszano w mieszadle mechanicznym w temperaturze pokojowej w ciągu 24 godz. Po ustaleniu się równowagi nadmiar tereftalanu odsączało przez lejek Schott G4 i z klarownego roztworu pobierano próbki dla soli łatwo rozpuszczalnych po 25—50 ml, dla trudno rozpuszczalnych po 500 ml i odparowywano do objętości 25—50 ml. Roztwór tak otrzymany zakwaszano 2n HCl lub

Tabela 1

Sól	% $C_6H_4C_2O_4$ "		% Me		% H_2O		Stosunek Me : $C_6H_4C_2O_4$	Barwa soli
	obliczony	wyznaczony	obliczony	wyznaczony	obliczony	wyznaczony		
$Na_2 C_6H_4C_2O_4$	78,11	77,97	21,89	21,69	—	—	2 : 1	bezbarna
$K_2 C_6H_4C_2O_4$	67,73	68,28	32,27	31,62	—	—	2 : 1	bezbarna
$(NH_4)_2C_6H_4C_2O_4$	82,00	83,10	18,00	16,90	—	—	2 : 1	bezbarna
$Ag_2C_6H_4C_2O_4$	43,26	43,45	56,74	56,29	—	—	2 : 1	bezbarna
$Hg_2C_6H_4C_2O_4$	29,05	29,00	70,95	69,32	—	—	2 : 1	bezbarna
$Ca C_6H_4C_2O_4 \cdot 3H_2O$	62,79	63,34	15,53	15,61	21,68	21,05	1 : 1	bezbarna
$Sr C_6H_4C_2O_4 \cdot 3H_2O$	53,67	54,16	28,66	28,78	17,67	17,06	1 : 1	bezbarna
$Ba C_6H_4C_2O_4$	54,44	55,38	45,56	44,57	—	—	1 : 1	bezbarna
$Mg C_6H_4C_2O_4 \cdot 2H_2O$	72,70	72,37	10,85	10,91	16,45	16,72	1 : 1	bezbarna
$Zn C_6H_4C_2O_4 \cdot 2H_2O$	61,11	60,65	24,34	24,35	14,55	15,00	1 : 1	bezbarna
$Cd C_6H_4C_2O_4 \cdot 4H_2O$	47,06	47,28	32,24	31,93	20,70	20,79	1 : 1	bezbarna
$Co C_6H_4C_2O_4 \cdot 2H_2O$	63,34	64,14	22,75	23,00	13,91	12,86	1 : 1	różowa
$Ni C_6H_4C_2O_4 \cdot 4H_2O$	55,75	56,12	19,91	19,95	24,34	23,93	1 : 1	zielona
$Mn C_6H_4C_2O_4 \cdot 2H_2O$	64,33	63,37	21,54	21,80	14,23	14,43	1 : 1	bezbarna
$Cu C_6H_4C_2O_4 \cdot H_2O$	66,83	65,89	25,85	25,78	7,32	8,33	1 : 1	niebieska
$Pb C_6H_4C_2O_4$	44,15	44,93	55,85	55,82	—	—	1 : 1	bezbarna
$Hg C_6H_4C_2O_4 \cdot H_2O$	42,88	42,58	52,42	52,23	4,7	4,89	1 : 1	bezbarna
$Al_2(C_6H_4C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O$	75,35	76,78	8,46	8,57	14,19	14,65	2 : 3	bezbarna
$In_2(C_6H_4C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$	59,31	57,95	27,67	27,65	13,02	14,40	2 : 3	bezbarna
$Fe_2(C_6H_4C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$	69,13	68,67	15,75	15,69	15,12	15,64	2 : 3	żółtobrunatna
$Cr_2(C_6H_4C_2O_4)_3 \cdot 12H_2O$	60,56	58,88	12,80	13,11	26,14	28,01	2 : 3	szara

HNO_3 , odsączano wydzielony wolny kwas tereftalowy przez tygiel Schott G4, przemywano wodą, suszono w temp. 110°C i ważono. Następnie na podstawie znanego składu soli obliczano ich rozpuszczalność w wodzie. Rozpuszczalności sprawdzano także przez oznaczanie zawartości kationów w nasyconym roztworze, stosując odpowiednie metody wymienione poprzednio dla poszczególnych kationów. W oparciu o wyznaczone rozpuszczalności wyliczono iloczyny rozpuszczalności I_r dla poszczególnych soli. Uzyskane wyniki podano w tab. 2.

Tabela 2

Sól	$t^\circ\text{C}$	Rozpuszczalność soli		I_r
		w g/l	w m/l	
$\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_4$	23	49,14	$2,34 \cdot 10^{-1}$	$5,10 \cdot 10^{-2}$
$\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_4$	23	11,77	$4,85 \cdot 10^{-2}$	$4,56 \cdot 10^{-4}$
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_4$	23	7,93	$3,96 \cdot 10^{-2}$	$2,48 \cdot 10^{-4}$
$\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_4$	23	0,056	$1,45 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-11}$
$\text{Hg}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_4$	23	0,0259	$4,59 \cdot 10^{-5}$	$3,86 \cdot 10^{-13}$
$\text{Ca C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	23	0,515	$1,99 \cdot 10^{-3}$	$3,96 \cdot 10^{-6}$
$\text{Sr C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	23	3,27	$1,07 \cdot 10^{-2}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$
$\text{Ba C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_4$	23	4,17	$1,38 \cdot 10^{-2}$	$1,90 \cdot 10^{-4}$
$\text{Mg C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	23	34,89	$1,55 \cdot 10^{-1}$	$2,40 \cdot 10^{-2}$
$\text{Zn C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	23	1,95	$7,25 \cdot 10^{-3}$	$5,25 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cd C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	23	0,312	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$8,10 \cdot 10^{-7}$
$\text{Co C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	23	3,43	$1,32 \cdot 10^{-2}$	$1,74 \cdot 10^{-4}$
$\text{Ni C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	23	2,71	$9,20 \cdot 10^{-1}$	$8,40 \cdot 10^{-5}$
$\text{Mn C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	23	2,17	$8,50 \cdot 10^{-3}$	$7,20 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cu C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	23	0,067	$2,73 \cdot 10^{-4}$	$7,20 \cdot 10^{-8}$
$\text{Pb C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_4$	23	0,049	$1,32 \cdot 10^{-4}$	$1,74 \cdot 10^{-8}$
$\text{Hg C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	23	0,507	$1,32 \cdot 10^{-3}$	$1,74 \cdot 10^{-6}$
$\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	23	0,026	$4,06 \cdot 10^{-5}$	$1,50 \cdot 10^{-20}$
$\text{In}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	23	0,034	$3,96 \cdot 10^{-5}$	$1,05 \cdot 10^{-20}$
$\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	23	0,344	$4,23 \cdot 10^{-4}$	$1,46 \cdot 10^{-15}$
$\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	23	0,018	$2,57 \cdot 10^{-6}$	$1,82 \cdot 10^{-27}$

Jak wynika z tab. 2, tereftalany poszczególnych kationów różnią się znacznie rozpuszczalnością, co pozwala na szybkie ich rozdzielanie przez strącenie trudno rozpuszczalnych soli. Tereftalany potasowców, wapniowców, kobaltu, niklu, manganu, cynku, kadmu, rtęci (II) są solami dobrze rozpuszczalnymi. Tereftalany srebra, rtęci (I), miedzi (II), ołowiu, żelaza (III), chromu (III), glinu (III) i indu (III) są bardzo trudno rozpuszczalne, podobnie jak tereftalany lantanowców lekkich. Praktycznie pod wpływem jonów tereftalanowych wytrącają się z roztworów ilościowo, co pozwala na ich całkowite wydzielenie z roztworu, a jednocześnie na oddzielenie od potasowców, wapniowców, niklu, kobaltu, manganu, cynku, bez żadnych praktycznych trudności. Z wytrąconych osadów tereftalanów można otrzy-

mać z powrotem: 1) przez działanie mocnymi kwasami — jony Cu, Pb, Fe (III), Cr. (III), In (III), Ag, Hg (I) w postaci odpowiedniej soli, 2) przez prażenie — tlenki tych metali.

Na podstawie przeprowadzonych systematycznych badań można stwierdzić, że między rozpuszczalnością tereftalanów a promieniem jonowym kationu r_j istnieje ścisła zależność. Jeżeli ułożyć badane kationy zgodnie z rosnącą liczbą porządkową pierwiastka Z, to okazuje się, że wraz ze wzrostem promienia jonowego rozpuszczalność tereftalanów rośnie, a wraz ze zmniejszaniem się — maleje. Zależność tę można dokładnie prześledzić na podstawie danych zestawionych w tab. 3.

Tabela 3

Pierwias- tek	Z	$r_j \text{Å}$	Wartościowość	Rozpuszczalność soli w m/l
Na	11	0,95	+1	$2,34 \cdot 10^{-1}$
Mg	12	0,65	+2	$1,55 \cdot 10^{-1}$
Al	13	0,50	+3	$4,06 \cdot 10^{-5}$
K	19	1,33	+1	$4,85 \cdot 10^{-2}$
Ca	20	0,99	+2	$1,99 \cdot 10^{-3}$
Cr	24	0,69	+3	$4,23 \cdot 10^{-4}$
Mn	25	0,80	+2	$8,5 \cdot 10^{-3}$
Fe	26	0,64	+3	$2,57 \cdot 10^{-6}$
Co	27	0,78	+2	$1,32 \cdot 10^{-2}$
Ni	28	0,78	+2	$9,2 \cdot 10^{-3}$
Cu	29	0,69	+2	$2,7 \cdot 10^{-4}$
Zn	30	0,74	+2	$7,2 \cdot 10^{-3}$
Sr	38	1,13	+2	$1,07 \cdot 10^{-2}$
Ag	47	1,26	+1	$4,59 \cdot 10^{-5}$
Cd	48	0,97	+2	$9,0 \cdot 10^{-4}$
In	49	0,81	+3	$4,96 \cdot 10^{-5}$
Ba	56	1,35	+2	$1,38 \cdot 10^{-2}$
Hg	80	1,10	+2	$1,32 \cdot 10^{-3}$
Pb	82	1,20	+2	$1,32 \cdot 10^{-4}$

Jedynie rozpuszczalność tereftalanu srebra jest wyjątkowo bardzo mała przy stosunkowo dużym promieniu jonowym (1,26 Å).

PIŚMIENNICTWO

1. Beilstein F.: A. 133, 42; [cyt.:] Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. Verlag von Justus Springer, Berlin 1926, syst. 978.
2. Caillot A.: A. 64, 377; [cyt.:] Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. Verlag von Justus Springer, Berlin 1926, syst. 978.
3. Saltzer T.: Ber. 30, 1498 (1897).
4. Hell C., Rockenbach T.: Ber. 22, 508 (1889).

РЕЗЮМЕ

Исследовали условия образования терефталевых солей Na, K, NH_4 , Ca, Sr, Ba, Mg, Mn, Co, Ni, Pb, Zn, Cd, Hg (I), Hg (II), Al, Fe (III), Cr (III), In (III), определили их состав и растворимость в воде при комнатной температуре. Это кристаллические соли и по составу соответствуют нормальным терефталевым солям. При прокаливании указанные соединения переходят в окислы. Терефталевые соли Na, K, Zn, NH_4 , Ca, Sr, Mg, Mn, Co, Ni, Hg (II) легко растворимы в воде, в терефталевые соли Ag, Hg (I), Cu, Pb, Al, Fe, Cr, In в воде практически не растворимы. Под влиянием сильных кислот они разлагаются с выделением свободной терефталевой кислоты.

SUMMARY

The formation conditions of terephthalates of Na, K, NH_4 , Ca, Sr, Ba, Mg, Mn, Co, Ni, Cu (II), Pb, Zn, Cd, Hg (I), Hg (II), Al, Fe (III), Cr (III) and In (III) were studied, and their composition and solubilities in water, at room temperature, were determined.

The salts are crystalline and their composition corresponds to neutral terephthalates. The terephthalates of Na, K, NH_4 , Ca, Sr, Ba, Mg, Mn, Co, Ni and Hg (II) are slightly soluble in water, and terephthalates of Ag, Hg (I), Cu, Pb, Al, Cr (III), Fe (III) and In (III) are practically insoluble in water. These salts can be calcinated to oxides and decomposed by strong acids with precipitation of free terephthalic acid.

