

Koordinační sloučeniny organických oxolátek (XXVIII)* Příprava tartaratohlinitanů lithných, draselných a amonných

M. BÍLKOVÁ, V. FREI

*Katedra anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Karlovy university,
Praha*

Zahušťováním vodného roztoku výchozích látek byly připraveny lithné, draselné a amonné soli kyseliny tartaratohlinité: $\text{LiAlC}_4\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{AlOHC}_4\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAlC}_4\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{AlOHC}_4\text{H}_2\text{O}_6$, $\text{NH}_4\text{AlC}_4\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Cílem této práce bylo zjištění, jak ovlivňuje záměna kationtu lithného, draselného, amonného resp. sodného [3] vlastnosti studovaných aniontových tartaratohlinitých komplexů.

Experimentální část

Užité chemikálie byly čistoty p. a. resp. puriss. (Lachema). Ethanol byl denaturován 1 % benzínu a diethylether byl farmaceutické čistoty.

Vínan byl stanovován manganometricky [1] a hliník komplexometricky [2] jako v předchozí práci [3].

V preparátech obsahujících alkalické kovy byl hliník též stanovován jako kysličník [4] po mineralisaci preparátu směsí kyseliny sírové a peroxidu vodíku s průměrnou chybou 0,25 % kovu.

V preparátech neobsahujících alkalické kovy byl hliník stanovován též vážkově jako kysličník hlinitý mineralisací preparátu žiháním. Zbytky uhlíku byly odstraňovány odkuřováním s kyselinou sírovou a následným žiháním do konstantní váhy. Průměrná chyba stanovení byla 0,25 %.

Alkalické kovy byly stanovovány jako sírany v roztoku, který byl po mineralisaci vínanu kyselinou sírovou a peroxidem vodíku zbaven hliníku vysrážením jako hydroxid. Průměrná chyba byla 0,2 %. Rovněž byly stanovovány jako sírany ve směsi s kysličníkem hlinitým mineralisací preparátu odkuřováním s kyselinou sírovou a žiháním do konstantní váhy. Po spálení uhlíku musí být preparát ještě jednou odkouřen, neboť část síranu je redukována na sírník. Váha kysličníku hlinitého byla odečítána na základě komplexometrického stanovení hliníku. Průměrná chyba byla 0,3 %.

Vypracovali jsme postup dělení hliníku od alkalických kovů na anexu OAL. Výměna vínanových aniontů na anexu již byla sledována [5]. Naším cílem bylo zachytit hliník po převedení na tartaratohlinité anionty na ionex a získat filtrát solí alkalických kovů hliníku prostý.

Pracovali jsme s kolonkami obsahujícími 20 ml ionexu při průtokové rychlosti filtrátu 3 ml/min. Ionex byl předem převáděn do vínanového cyklu působením 200 ml 5 % roz-

* Předchozí sdělení: *J. prakt. Chem.* (v tisku).

toku kyseliny vinné. Studované roztoky byly 0,01 M na tartaratohlinitanu alkalických kovů, případně obsahovaly též různé velký nadbytek kyseliny vinné, hydrovínanu nebo vínanu alkalických kovů.

Ukázalo se, že nadbytek vínanové složky kapacitu anexu vůči tartaratohlinitým komplexům snižuje — nejvhodnější molární poměr hliníku k vínanu je 1 : 1. Změnou pH roztoku jsme zjistili, že při tomto poměru je sorpce hliníku nejintenzivnější při pH 5,5. V tomto případě bylo 20 ml anexu schopno vázat hliník kvantitativně z cca 200 ml roztoku 0,01 M na hliník. Pokud je molární poměr hliníku k vínanu v roztoku $> 1/3$ a < 1 , lze oddělit hliník bezpečně alespoň ze 75 ml roztoku.

Po operaci byl ionex převeden zpět do vínanového cyklu. Filtráty obsahující vínany alkalických kovů se působením ionexu v hydroxylovém cyklu běžně převedou na roztok alkalických hydroxidů a ty se stanoví acidimetricky. Výsledná průměrná chyba byla 0,25 %.

Srovnání s výsledky studia tartaratohlinitých komplexů v roztoku [6] ukazuje, že nejlépe sorbovatelnou formou tartaratohlinitých sloučenin je anion $\text{AlC}_4\text{H}_2\text{O}_6^-$, který při optimálních podmínkách sorpce (poměr vínanu k hliníku 1 : 1, pH 5) v roztoku naprosto převažuje.

Amoniak byl stanovován metodou podle M. T. Schlösinga [7], upravenou S. Škramovským [11]. Preparát byl navážen do baničky, která byla vložena do zabroušené prachovnice, na jejímž dně bylo známé, dostatečné množství 0,1 N- H_2SO_4 . Preparát v baničce byl pomocí pipety přelit 40 % roztokem hydroxidu sodného a prachovnice byla okamžitě uzavřena vhodně utěsněnou zabroušenou zátkou. Kvantitativní uvolnění amoniaku trvalo přibližně 48 hodin za laboratorní teploty. Pak se nadbytek kyseliny na dně prachovnice retiroval 0,1 N- NaOH na methylčerveň. Nesslerovým činidlem se kontrolovalo, že obsah baničky je již amoniaku prostý.

Obsah vody resp. iontů H^+ a OH^- byl zjištěn dopočtením po stanovení ostatních složek do 100 % resp. na základě podmínky elektroneutality.

Výsledky a diskuse

Byly připraveny sloučeniny o poměru alkalického kovu ku hliníku ku vínanu $\text{M} : \text{Al} : \text{T} = 1 : 1 : 1$ a $2 : 1 : 1$. Příprava byla prováděna nejprve analogicky jako u sodných solí [3] neutralisací 1 M roztoku kyseliny tartaratohlinité $\text{AlC}_4\text{H}_3\text{O}_6$ (získaného rozpouštěním hliníku v roztoku kyseliny vinné [3]) 1 M roztokem hydroxidu draselného a amoniaku, resp. 0,5 M roztokem hydroxidu lithného a to jednak ekvivalentním, jednak dvojnásobným množstvím zásady.

Získané roztoky o poměru $\text{Li} : \text{Al} : \text{T} = 2 : 1 : 1$ samovolně vylučovaly s více než 90 % výtěžkem málo rozpustný $\text{Li}_2\text{AlTOH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Z ostatních roztoků se působením stejného objemu ethanolu vylučovaly s 50—70 % výtěžkem látky o složení $\text{LiAlT} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAlT} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{AlT} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a K_2AlTOH ($\text{T} = \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6$). Výsledky analýs uvádí tab. 1. Látky stejného složení se vylučovaly též postupným zahušťováním roztoku při 70 °C.

Dvojamonnou sůl se nepodařilo získat ani z roztoků obsahujících velký nadbytek amoniaku. Vždy se vylučovala pouze sůl jednoamonná, což dosvěd-

čuje, že disociace $AlT^- \rightarrow AlTOH^{2-}$ odpovídá, jak potvrdily výpočty z měření pH [10], slabé kyseliny. Bylo zjištěno, že jednoalkalické soli (včetně sodné) vznikají z výchozího roztoku kyseliny též působením uhličitánů alkálií; při neutralisaci do druhého stupně probíhá rozklad uhličitánu však již pouze neúplně.

U jednoamonného a jednolithného preparátu bylo k přípravě použito též specifických postupů. V prvním případě se jednalo o reprodukci práce J. Hanuše a O. Quadrata [8].

Byly smíšeny decimolární roztoky dusičnanu amonného a kyseliny vinné v molárním poměru 1 : 1 a přidán malý nadbytek teoretického množství amoniaku ve formě 27 %-ního roztoku. Působením stejného objemu ethanolu se vyloučil z reakčního roztoku preparát o složení $NH_4AlT \cdot 5H_2O$ (tab. 1). Odpadající dusičnan amonný je v 50 %-ním ethanolu dobře rozpustný. Hanuš a Quadrat dlouhodobě sušili látku nad chloridem vápenatým a tím si lze vysvětlit rozdíl v hydrataci (získali monohydrát).

Chlorid lithný je dostatečně rozpustný v ethanolu, čehož bylo využito

Tabulka 1

Složení jednotlivých preparátů získaných z výchozích roztoků jednak působením ethanolu (A), jednak zahuštěním odpařováním (B)

% A je zbytek do 100 % po stanovení jednotlivých složek, T = $C_4H_2O_6$

Složení roztoku	Složení preparátu	Vypočteno/nalezeno				
		% M	% Al	% T	% A	
HAIT + LiOH	LiAlT . 3H ₂ O	3,0	11,5	62,4	23,1	
	A	2,9	11,45	62,6	23,05	
	B	2,9	11,35	62,65	23,1	
HAIT + KOH	KAlT . 2H ₂ O	15,75	10,85	58,9	14,5	
	A	15,7	10,75	59,0	14,55	
	B	15,6	10,8	58,7	14,9	
HAIT + NH ₃	NH ₄ AlT . 5H ₂ O	6,4	9,6	51,9	32,1	
		A	6,25	9,6	52,2	31,95
HAIT + 2LiOH	Li ₂ AlTOH . 6H ₂ O	4,45	8,65	46,7	40,2	
	A	4,35	8,85	46,9	39,9	
	B	4,3	8,8	46,7	40,2	
HAIT + 2KOH	K ₂ AlTOH	29,1	10,05	54,5	6,35	
		A	29,1	9,95	54,65	6,30
		B	28,9	10,2	54,4	6,5
Al(NO ₃) ₃ + H ₄ T + + 4NH ₃	NH ₄ AlT . 5H ₂ O	6,4	9,6	51,9	32,1	
		A	6,3	9,5	52,1	32,1
AlCl ₃ + H ₄ T + + 4LiOH	LiAlT . 3H ₂ O	3,0	11,5	62,4	23,1	
		A	3,0	11,4	62,2	23,4

k modifikaci přípravy lithné soli. Chlorid hlinitý, kyselina vinná a hydroxid lithný byly rozpuštěny v minimálním množství vody a roztoky smíšený v molárním poměru 1 : 1 : 4. Působením stejného objemu ethanolu se vyloučil preparát o složení $\text{LiAlT} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (tab. 1).

Od sodných preparátů se získané látky liší pouze individuální hydratací a rozpustností. Jejich vzhled, vlastnosti, chování při preparaci, diferenční a vázkové termické analýze i infračervené absorpční spektroskopii je analogické. Snaha o přípravu ve zřetelně krystalické formě byla opět marná, látky však byly rentgenograficky aktivní. Amonná sůl ztrácí záhřevem amoniak a přechází v kyselinu tartaratohlinitou.

Oba zvolené způsoby dehydratace paračnických roztoků, a to odpařování při 70 °C a působení alkanolů vedly jako u sodných solí [3] opět k stejné hydratovaným preparátům s výjimkou pro srovnání sledovaného roztoku vínanu sodného, který prvním postupem skýtá monohydrát, působením alkanolů dihydrát, a hydroxidu hlinitého, který má složení blízké v prvním případě metahydroxidu, v druhém ortohydroxidu. Ze studovaných komplexů tvořil výjimku pouze preparát o složení Al_4T_3 , který se alkanoly vylučoval jako dodekahydrát [3], kdežto při zahušťování roztoku při 70 °C byl ze značné nedefinované části dehydratován (srovnej průběh dehydratací při GTA [9]).

Děkujeme prof. RNDr. PhMr. S. Škramovskému, DrSc., za zájem, s jakým práci sledoval.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ОКСОВЕЩЕСТВ
(XXVIII)
ПРИГОТОВЛЕНИЕ ВИННОАЛЮМОКИСЛЫХ ЛИТИЯ, КАЛИЯ И АММОНИЯ

М. Билкова, В. Фрей

Кафедра неорганической химии Естественного факультета, Карлов университет,
Прага

Загущением водного раствора исходных веществ были получены винноалюмокислые соли лития, калия и аммония: $\text{LiAlC}_4\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{AlOHC}_4\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAlC}_4\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{AlOHC}_4\text{H}_2\text{O}_6$, $\text{NH}_4\text{AlC}_4\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Preložila T. Dillingerová

COORDINATION COMPOUNDS OF ORGANIC OXOSUBSTANCES (XXVIII)
PREPARATION OF LITHIUM, POTASSIUM
AND AMMONIUM ALUMINOTARTARATES

M. Bílková, V. Frei

Department of Inorganic Chemistry, Charles University,
Prague

Lithium, potassium and ammonium aluminotartarates were prepared by evaporation of the aqueous solution of the respective substances, as follows: $\text{LiAlC}_4\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{AlOHC}_4\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAlC}_4\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{AlOHC}_4\text{H}_2\text{O}_6$, $\text{NH}_4\text{AlC}_4\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Preložil Z. Votický

LITERATURA

1. Frei V., *Čs. farm.* **11**, 397 (1962).
2. Příbil R., *Komplexony v chemické analýze*, 296. Nakladatelství ČSAV, Praha 1957.
3. Frei V., *Monatsh. Chem.* (v tisku).
4. Tomíček O., *Kvantitativní analýsa*, 61. Státní zdravotnické nakladatelství, Praha 1954.
5. Kunin R., Myers R. J., *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2874 (1947).
6. Frei V., *Collection Czech. Chem. Commun.* **32**, 1104, 1815 (1967).
7. Schlösing M. T., *Ann. chim. phys.* **31**, 153 (1851).
8. Hanuš J., Quadrat O., *Z. anorg. allgem. Chem.* **63**, 313 (1909).
9. Frei V., *J. prakt. Chem.* (4) **35**, 159 (1967).
10. Frei V., *Z. Chemie* **6**, 426 (1966).
11. Škramovský S., Soukromé sdělení.

Do redakcie došlo 10. 1. 1967

Adresa autorů:

*Marie Bílková, Václav Frei, CSc., Katedra anorganické chemie Přírodovědecké fakulty
KU, Praha 2, Albertov 2030.*