

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

Richard Pastorek
Malate des dreiwertigen Chroms

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
12 (1972), No. 1, 433--438

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/120005>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1972

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 University Palackého v Olomouci
Vedoucí katedry: doc. Alois Přidal*

MALATE DES DREIWERtigen CHROMS

RNDr RICHARD PASTOREK

(Vorgelegt am 31. Mai 1971)

Über die in fester Phase vorkommenden Cr^{3+} -Malate findet man in der Literatur bloss eine einzige Angabe. Werner [1] hat die Auflösung des feuchten $\text{Cr}(\text{OH})_3$ im Äpfelsäurelösung vorgenommen. Nach zweistündigem Siedend er beiden Komponenten ist es bloss zur Auflösung eines einzigen Teils von Hydroxyd unter Bildung blaugrüner dichroischer Lösung gekommen, aus der sich unter Erwärmen mit NaOH bis zum Sieden das $\text{Cr}(\text{OH})_3$ rückwärts nicht ausgefällt hat. Das isolierte feste Produkt besitzt eine intensive Gründfärbung und weist unter Bildung einer starksauren Lösung ganz gute Wasserlöslichkeit aus. Diese Substanz ist auch im Alkohol gut löslich, ihre Zusammensetzung ist aber von Werner nicht angeführt.

Experimenteller Teil

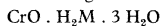
Das benutzte CrO_3 p. a. wurde in Spolana Neratovice hergestellt, die grüne Modifikation des Chrom(III)-Chlorids ist Produkt der polnischen Firma „Ciech“. Die übrigen benutzten Chemikalien waren p. a. Erzeugnisse der Fa Lachema. Äpfelsäureionen wurden auch manganometrische Weise bestimmt [2], andere angewandte analytische Methoden gleichwie physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden isolierter Produkte waren mit denen in Mitteilung [3] angeführten identisch.

Ergebnisse

Das Studium der festen Phase wurde mit systematischer Präparation im $\text{Cr}^{3+} - \text{H}_3\text{M}^* - \text{KOH}$ -System begonnen, in dem das Molarverhältnis aller drei Komponenten gegenseitig geändert wurde. Die Ausgangslösungen waren von Konzentration 2M. Obzwar man eine ganze Reihe von Molarverhältnissen verfolgt hat, wurde der individuelle Charakter einer Substanz bloss für das Komponentenverhältnis 1 : 1 : 3 nachgewiesen, wann man durch Vermischung der CrCl_3 -, H_3M - und KOH-Lösungen eine solche Lösung erzielt hat, aus der sich nach dreitägigen Stehenlassen und Eindickung am Wasserbad (ungefähr zur Hälfte des ursprünglichen Volums) eine kleine KCl-Menge (analytisch nachgewiesen) ausgeschieden hat, die dann abgesaugt wurde. Aus dem Filtrat hat man mit Azeton das violette Produkt ausgefällt. Dieses wurde dann nach

*) $\text{H}_3\text{M} = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = \text{Äpfelsäure}$

einstündigem Stehenlassen an der Fritte abgetrennt und mit Kaltwasser durchgewaschen (bis das Filtrat keine Reaktion auf K^+ und Cl^- mehr aufweist, dann wieder mit Azeton und Äther. Zwecks Beseitigung der letzten KCl -Spuren hat man das Präparat im Heisswasser aufgelöst und wiederum mit Azeton ausgefällt. Nach Absaugen wurde es mit Äther durchgewaschen und unter Infrarotlampe bei $40^\circ C$ getrocknet. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

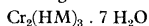


Cr ber. 20,38, gef. 20,02

M^{3-} ber. 52,14, gef. 52,67

Die gewonnene Substanz ist im kalten Wasser fast unlöslich, dagegen im lauen Wasser weist sie gute Löslichkeit aus.

Das normale Cr^{3+} -Malat wurde unter Auflösung des frisch ausgefallenen $Cr(OH)_3$ in der Apfelsäure zubereitet. Die so entstandene Violettlösung wurde dann vom nichtaufgelösten Hydroxyd abgetrennt, am Wasserbad bis zur Hälfte des ursprünglichen Volums eingedickt und da es weder nach zweitägigem Stehenlassen zur Ausscheidung der festen Substanz gekommen ist, wurde die Lösung mit Azeton ausgefällt. Der ausgeschiedene violette Niederschlag wurde abgesaugt, mit Kaltwasser, Azeton und Äther durchgewaschen und bei $40^\circ C$ getrocknet. Nach der durchgeführten Analyse wurde folgende Zusammensetzung bestätigt:



Cr ber. 16,60, gef. 16,93

HM^{2-} ber. 63,26, gef. 62,87

Dieses Präparat ist auch im Heisswasser schlecht löslich, im Kaltwasser kommt es gar nicht zur Auflösung. In Mineralsäuren wie auch in den Laugen besitzt dieses Präparat eine gute Löslichkeit.

Ebenso wurde auch die mit heisser H_3M -Lösung (das molare Komponentenverhältnis betrug 1 : 5) verlaufende CrO_3 -Reaktion untersucht. Die so entstandene Lösung wurde durchgesaugt, am Wasserbad eingedickt und da es zur Ausscheidung der Substanz nicht gekommen ist, wurde diese nach der Ausfällung mit Azeton isoliert. Nach Absaugen wurde das Produkt mit Kaltwasser an der Fritte durchgewaschen (zwecks tüchtigen Auswaschens des unabreagierten H_3M) dann mit Azeton und Äther und bei $40^\circ C$ ausgetrocknet. Die durchgeführte Analyse bestätigte folgende Zusammensetzung:



Cr ber. 15,52, gef. 15,87

$H_3M_2^{3-}$ ber. 79,11, gef. 78,43

Diese Substanz ist im Kaltwasser schlecht, im Heisswasser, Mineralsäuren und Laugen dagegen gut löslich.

Alle drei isolierten Substanzen sind röntgenographisch amorph. Ihre IR-Spektren sind in Tab. 1 angeführt.

Diskussion

Die im $Cr^{3+} - H_3M - KOH$ -System verlaufenden systematischen Präparationen haben erwiesen, dass in den meisten Fällen zur Ausscheidung von Gemischen kommt. Aus diesem Grund ist es bloss gelungen für das Verhältnis 1 : 1 : 3 ein Präparat zu isolieren, das man für chemisches Individuum halten kann. Das bezeugt auch die Tatsache, dass bei ihrer Isolierung die Substanz mit Wasser durchgewaschen wurde, woraus sich ergibt, dass diese Substanz keinen wasserlöslichen Begleitstoff erhalten kann ($CrCl_3$, H_3M u.s.w.). Ebenso auch ist das Vorhandensein kristalliner Substanzen ausgeschlossen, denn das an Hand

von RTG durchgeführte Studium hat gezeigt, dass es sich um die röntgenographisch amorphe Substanz handelt. Mit gewisser Approximation könnte man das erwähnte Präparat für das Gemisch von $\text{Cr}(\text{OH})_3$ mit $\text{Cr}_2(\text{HM})_3$ halten, der Umstand aber, dass die Substanz im Heisswasser löslich ist, schliesst diese Eventualität völlig aus.

Das normale $\text{Cr}_2(\text{HM})_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ könnte formal für das Gemisch $2\text{CrM} + \text{H}_3\text{M}$ gehalten werden, aber mit Rücksicht auf die Isolierungsweise, bei der dieses Präparat mit Wasser durchgewaschen wurde wobei man das nichtgebundene H_3M auswaschen müsste, müssen wir diese Eventualität ausschliessen. Dasselbe wird auch durch das IR-Spektrum der untersuchenden Substanz bestätigt, in welchen schon das Absorptionsmaximum der nichtgebundenen COOH-Gruppe, das im H_3M bei 1702 cm^{-1} [4] ersichtlich ist, nicht mehr zum Vorschein kommt. Noch dazu weist das H_3M einen kristallinen, die isolierte Substanz dagegen einen amorphen Charakter aus.

Den $\text{CrH}_3\text{M}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Typ des Präparates könnten wir formal wiederum für ein $\text{CrM} + \text{H}_3\text{M}$ Gemisch halten. Da bei ihrer Isolierung die Substanz für Wasser durchgewaschen wurde und da es sich um eine röntgenographisch amorphe Substanz handelt, ist diese Eventualität völlig ausgeschlossen. Die diskutierte Substanz wurde wie man schon angeführt hat — im Wege der mit Äpfelsäure verlaufenden Reaktion von CrO_3 mit Weinsäure ein normales Chrom(III)-Tartrat in Zusammensetzung von $\text{Cr}_2(\text{H}_3\text{T})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gewonnen haben, bei dem eine ähnliche mit Oxalsäure verlaufende Reaktion zur Bildung der Dioxalatdiäquochromsäure [5] führt, was die Analogie unseres Präparates darstellt.

Die mittels der Thermoanalyse durchgeführte Untersuchung hat gezeigt, dass alle drei Präparate sich bei 55°C abzuspalten beginnen. Das Abklingen der Dehydratation, die in den DTA-Kurven mit dem Endoeffekt begleitet wird, deckt sich mit der Zersetzung der Äpfelsäurekomponente über. In den GTA-Kurven ist es klar, dass diese Zersetzung in allen Fällen kontinuierlich verläuft und das Plateau erst im Endpunkt dieser Zersetzung in Erscheinung tritt. Dieser Endpunkt lag bei $\text{Cr}_2(\text{HM})_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CrO} \cdot \text{H}_3\text{M} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bei 330°C , bei $\text{CrH}_3\text{M}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 343°C . Der Endpunkt dieser Zersetzung ist in allen diesen Fällen das Cr_2O_3 , was einerseits röntgenographisch durch Vergleich der von Debyeogrammen der Endprodukte mit dem durch thermische Zersetzung des $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zubereiteten Cr_2O_3 -Debyeogramm, andererseits durch Ableitung der Gewichtsabnahmen aus den erzielten GTA-Kurven bewiesen wurde:

	Gewichtsabnahme in %		Endprodukt
	theoretisch	praktisch von GTA	
$\text{Cr}_2(\text{HM})_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	75,40	76,05	Cr_2O_3
$\text{CrH}_3\text{M}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	77,32	77,24	Cr_2O_3
$\text{CrO} \cdot \text{H}_3\text{M} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	73,16	73,33	Cr_2O_3

Das IR-Spektrum von $\text{Cr}_2(\text{HM})_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ zeigt, dass die in COOH-Gruppen sich befindlichen Wasserstoffe mit Chrom substituiert sind, da hier das Absorptionsband der COOH-Gruppe, das sich beim nichtgebundenen H_3M bei 1702 cm^{-1} [4] befindet, nicht zum Ausdruck kommt. Das sich auf diesem Gebiet befindliche Band kann man aber bei der Verbindung $\text{CrH}_3\text{M}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ beobachten. Daraus folgt, dass in dieser Verbindung die Karboxyle teilweise dissoziiert, teilweise nicht dissoziiert sind. Als sehr interessant erscheint das Spektrum des $\text{CrO} \cdot \text{H}_3\text{M} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ -Präparates, das man selbstverständlich auch als tertiäres $\text{CrM} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ formulieren kann. Da aber das Spektrum dieser Verbindung ein bei

Tabelle 1: IR-Spektren der untersuchten Substanzen

	C—O Valenz Alkohol	C—O Valenz O—H deform. (Alkohol- Carboxyl)	COO ⁻ sym. Valenz	COO ⁻ as. Valenz	COOH Valenz	O—H ... O, OH Valenz
C ₂ H ₅ M ₂ · H ₂ O	1045(1) 1107(1)	1195(1) 1260(1)	1380(3) 1444(3)	1557(3) 1580(3)	1715—1725 (3)	3400(3)
C ₂ (HM) ₃ · 7 H ₂ O	1075(1)	1200(1), 1260(1)	1380(2) 1440(2)	1572(3) 1587(3)	—	3360(3)
C ₂ O · H ₂ M · 3 H ₂ O	1095—1100(1)	1198(1) 1260(1)	1380(2) 1425(2) 1444(2)	1555(2) 1585(2)	1705(1)	3400(2)
H ₃ M (4)	1038(1)	1195(3) 1225(2) 1298(3)	1420(2)	—	1702(3)	3450(3) 3495(3)

Die Spektren wurden subjektiv als: (1) = schwach, (2) = mittel, (3) = stark bewerteter je nach den üblicherweise benutzten Literaturquellen [6], [9], [10]

1705 cm^{-1} liegendes Absorptionsmaximum aufweist, das man des nichtdisoziierten COOH-Gruppe zuordnen soll, hat man von der Formulierung $\text{CrM} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ abgesehen und man hat lieber die Formulierung in Form des Oxokomplexes benutzt $\text{CrO} \cdot \text{H}_2\text{M} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. In allen drei untersuchten Präparaten finden wir im Bereich von 1555–1585 cm^{-1} ein breites Absorptionsband der asymmetrischen COO^- Valenzvibration mit zwei Scheiteln, wovon man im Zusammenhang mit Mitteilung [6] deduzieren kann, dass die COO^- Gruppen zum Chrom auf eine ungleichwertige Art gedunden sind. Was den Charakter der Chrom-Ligand-Kopplung anbelangt, so kann man mit Rücksicht auf Mitteilungen [7] und [8] konstatieren, dass diese Kopplung einen Ionencharakter besitzt. Durch Vergleich mit Weinsäureverbindungen des dreiwertigen Chroms kann man konstatieren, dass die Chrom-Ligand-Kopplung im Falle der Malate einen weit stärkeren Ionencharakter besitzt, als im Falle der Tartate.

LITERATUR

- [1] Werner E. A.: J. Chem. Soc. 85, 1838, (1904).
- [2] Frei V.: Čs. farm. 11, 397 (1962).
- [3] Pastorek R.: Acta Univ. Palack. 33, 395 (1971).
- [4] Březina F., Pastorek R.: Acta Univ. Palack. 24, 121 (1967).
- [5] Kubelka V.: Soli chromu v koželužství, 3. vydání, Čs. společnost koželužských chemiků, Brno 1949.
- [6] Ševčenko L. L.: Usp. Chim. 32, 457 (1963).
- [7] Sawyer D. T., Kimmie J. M.: J. Am. Chem. Soc. 82, 4191 (1960.)
- [8] Busch D. H., Bařlav J. C. Jr.: J. Am. Chem. Soc. 78, 716 (1956).
- [9] Bellamy L. J.: Infrared Spektra of Complex Molec., London 1954, russ. Übersetzung, Izd. Inostr. Lit., Moskva 1957.
- [10] Juchmėvič G. V.: Usp. Chim. 32, 1397 (1963).

SHRNUTÍ

JABLEČNANY TROJMOCNÉHO CHROMU

RICHARD PASTOREK

Byla studována pevná fáze systému $\text{Cr}^{3+} - \text{H}_3\text{M} - \text{KOH}$ a izolovány látky o složení $\text{CrH}_3\text{M}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2(\text{HM})_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ a $\text{CrO} \cdot \text{H}_2\text{M} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Tyto byly blíže studovány pomocí termické analýzy, IR-absorpčních spekter a rentgenografie.

SUMMARY

THE Cr(III)—MALATES

RICHARD PASTOREK

A solid phase of the system $\text{Cr}^{3+} - \text{H}_2\text{M} - \text{KOH}$ was studied and the Cr(III)-malates: $\text{CrHM}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2(\text{HM})_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CrO} \cdot \text{H}_2\text{M} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ were isolated. These compounds were investigated by means of thermogravimetric analysis, X-ray diffraction and I. R. absorption spectroscopy.

РЕЗЮМЕ

МАЛАТЫ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМА

РИХАРД ПАСТОРЕК

Была изучена твердая фаза системы $\text{Cr}^{3+} - \text{H M} - \text{KOH}$ и выделены соединения состава $\text{CrH}_3\text{M}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2(\text{HM})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CrO} \cdot \text{H}_2\text{M} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ которые исследовались точнее при помощи термического анализа, инфракрасных спектров и рентгенографии.