

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

50038

BIBLIOTEKA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej

Kl. 12 o, 26/03

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 27.III.1962 (P 98 582)

Pierwszeństwo:

MKP 008

C 07f 11/00

UKD

Opublikowano: 11.X.1965

Twórca wynalazku: dr inż. Jan Przyłuski

Właściciel patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania związków metali z aminokwasami

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania związków metali z aminokwasami, o wysokim stopniu czystości.

Związki chemiczne chromu, niklu, cynku, glinu, manganu, kobaltu, wapnia i innych metali jak na przykład chlorki, azotany, siarczany, wodorotlenki tworzą z aminokwasami połączenie metaloorganiczne o ogólnym wzorze $Me_x R_y (OH)_z$ lub $Me_x R_y$ gdzie Me — oznacza jon metalu, R — reszta kwasowa aminokwasu, H^+ — jon wodorowy, OH^- — jon wodorotlenowy, a x , y i z są liczbami całkowitymi większymi od jedności.

W literaturze znane są metody otrzymywania tego typu związków, polegające na dodawaniu wodnego roztworu wodorotlenku metalu alkalicznego lub wodnego roztworu amoniaku do mieszaniny roztworów soli metali z aminokwasami i ich ogrzewaniu do temperatury zbliżonej do temperatury wrzenia.

W ten sposób otrzymać można związki na przykład chromu z glicyną o wzorze $CrGl_3$ lub $CrGl_2(OH)_2$ gdzie Gl — oznacza resztę kwasową aminokwasu — glicyny.

Związki takie są stosowane jako półprodukty przy otrzymywaniu metali o bardzo wysokim stopniu czystości, w galwanotechnice przy otrzymywaniu specjalnych pokryw metalami lub stopami na przykład stopem chromu i żelaza.

Metoda podana wyżej nie zawsze jednak umożliwia otrzymywanie związku o wysokim stopniu

2

czystości. Wprowadzenie jonów metali alkalicznych lub jonu amonowego w postaci ich wodorotlenków powoduje często powstawanie niewielkich ilości dodatkowych związków metaloorganicznych zawierających te jony, bardzo trudnych do usunięcia.

Według wynalazku stwierdzono, że związki metaloorganiczne metali jak chrom, żelazo, glin, cynk, mangan, kobalt i wapń z aminokwasami, o wzorach ogólnych $Me_x R_y (OH)_z$ lub $Me_x R_y$, gdzie Me — oznacza kation metalu, R — resztę kwasową aminokwasu, OH^- — jon wodorotlenowy, a x , y i z są liczbami całkowitymi większymi od jedności o bardzo wysokim stopniu czystości otrzymuje się przez elektrolizę mieszaniny soli tych metali z aminokwasami w środowisku wodnym.

Sposób otrzymywania związków metaloorganicznych według wynalazku polega na poddawaniu mieszaniny chlorków azotanów, siarczanów lub wodorotlenków metali, na przykład glinu, cynku, chromu, manganu, niklu lub żelaza i aminokwasów elektrolizie w środowisku wodnym, w naczyniu odpornym na działanie użytych reagentów, w temperaturze pokojowej z zastosowaniem nierozpuszczalnych elektrod oraz rozdzielenia przestrzeni anodowej i katodowej przegrodą półprzepuszczalną.

Elektrody wykonuje się z materiałów przewodzących prąd elektryczny, które w środowisku reakcji nie wchodzi w reakcję ze znajdującymi się w roztworze solami metali i aminokwasami pod-

dawanymi elektrolizie i otrzymanymi produktami. Przegrodę oddzielającą przestrzeń anodową od katodowej stanowią materiały półprzepuszczalne, najkorzystniej materiały ceramiczne, azbest, wata szklana, kwarcowa lub produkty celulozowe.

Dla otrzymania na przykład związku o wzorze CrGl_3 mieszamy jedno molarny roztwór chlorku chromu z trójnormalnym roztworem glicyny w ilości wynikłej z założenia. Mieszaninę tę poddaje się następnie elektrolizie prądem stałym najkorzystniej o napięciu 10–50 V i gęstości prądu katodowego 10–50 A/dcm². Podczas elektrolizy wodnych roztworów soli metalu i aminokwasu na katodzie wydziela się wodór.

Wydzielenie się jego powoduje wzrost stężenia jonów wodorotlenowych w przestrzeni katodowej. W wyniku tej reakcji tworzy się woda z tych jonów i jonów wodorowych pochodzących z dysocjacji aminokwasu. Z kolei przyczynia się to do zwiększenia dysocjacji słabo dysocjowanego aminokwasu. Powstałe aniony aminokwasu reagują następnie z kationami pochodzącymi z dysocjacji rozpuszczonej soli chromu.

Otrzymane tą metodą związki metaloorganiczne można wydzielić z roztworu przez dodanie rozpuszczalnika organicznego, w którym są one nierozpuszczalne, najkorzystniej alkoholu etylowego lub acetonu w ilości 1 litra na 100 g otrzymanego związku.

Związki otrzymane sposobem według wynalazku różnią się stopniem czystości od otrzymywanych dotychczas znanymi metodami.

Stosunek ilości przepuszczonych ładunków elektrycznych do sumarycznych stężeń substratów posiada wpływ na budowę produktu. Zwiększanie tego stosunku powoduje tworzenie się związków o bardziej złożonej budowie. I tak na przykład w wyniku reakcji 1 mola chlorku chromu z 3 normalnym roztworem glicyny otrzymuje się związki o budowie łańcuchowej przy przepuszczeniu ładunku 10–20 Ah/litr roztworu oraz o budowie pierścieniowej zwiększając tę ilość ładunku do 50 Ah/litr roztworu.

Otrzymane sposobem według wynalazku związki metaloorganiczne stosuje się jako próprodukte do otrzymywania bardzo czystych metali i w galvano-

technice przy otrzymywaniu specjalnych pokryć metalami lub stopami.

Sposób otrzymywania związków metaloorganicznych według wynalazku wyjaśniają dokładniej podane niżej przykłady.

Przykład I. Do naczynia zawierającego roztwór 250 g siarczanu chromu rozpuszczonego w jednym litrze wody destylowanej dodano 450 g kwasu aminooctowego. Mieszaninę umieszczono następnie w naczyniu reakcyjnym i poddano elektrolizie prądem stałym o napięciu 24–30 V i gęstości prądu katodowego 10 A/dcm², w temperaturze pokojowej. Przez ten roztwór przepuszczono ładunek 20 Ah. Następnie dodano 2 litry alkoholu etylowego, w wyniku czego wydzielili się związki — metaloorganiczny o wzorze CrGl_3 w postaci gęstej cieczy oddzielony przez dekantację.

Ilość otrzymanego związku wynosiła 500 g.

Przykład II. Do roztworu zawierającego 280 g siarczanu niklu siedmiowodnego w 1 l wody destylowanej dodaje się 267 g alaniny. Mieszaninę umieszczono w naczyniu reakcyjnym i poddano elektrolizie prądem stałym przy gęstości prądu katodowego 15 A/dcm² i napięciu 20–40 V, w temperaturze pokojowej. Przez roztwór przepuszczono ładunek elektryczny w ilości 15 Ah. Następnie do roztworu dodano trzy litry acetonu. Otrzymuje się 350 g związku o wzorze $\text{Ni}(\text{Al})_2$, gdzie Al — oznacza resztę kwasową alaniny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania związków metali z aminokwasami, **znamienny tym**, że w naczyniu z rozdzielonymi przestrzeniami między elektrodami prowadzi się przy zastosowaniu nierozpuszczalnych elektrod elektrolizę prądem stałym wodnych roztworów soli metali i aminokwasów pod napięciem 10–50 V i gęstością prądu katodowego 10–50 A/dcm², w temperaturze pokojowej.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że otrzymany związek metaloorganiczny wydziela się z roztworu przez dodanie rozpuszczalnika organicznego, w którym jest on nierozpuszczalny, zwłaszcza alkoholu etylowego lub acetonu.