

Z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat. Fiz. Chem. UMCS  
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Wanda BRZYSKA, Włodzimierz HUBICKI

**Studia nad rozpuszczalnością alkanodwukarboksylianów  
lantanowców lekkich. III. Glutarany**

Исследование растворимости предельных двуосновных кислот  
легких редкоземельных элементов. III. Глутаровокислые соли

On the Solubility of some Lanthanone Salts of Alkanodicarboxylic Acids.  
III. Glutarates

Na temat soli lantanowców z kwasem glutarowym jest bardzo mało wzmianek w literaturze. Riabczyk i Tierientiewa [1] donoszą, że kwas glutarowy daje trudno rozpuszczalne sole z lantanowcami. Sole te można otrzymać przez działanie glutaranu amonu na sole lantanowców na gorąco. Kwas glutarowy daje z pierwiastkami grupy itrowej rozpuszczalne kompleksy [1], nie rozkładające się pod wpływem żelazocyjanku. Nie udało się ich jednak otrzymać w stanie wolnym. Kompleksy z grupą cerową tworzą trudno rozpuszczalne osady. Korenman i Sokołowa [2] wyznaczyli stałe trwałości dla kompleksów La, Ce, Pr, Nd, Sm i Y z kwasem glutarowym.

CZĘŚĆ DOSWIADCZALNA

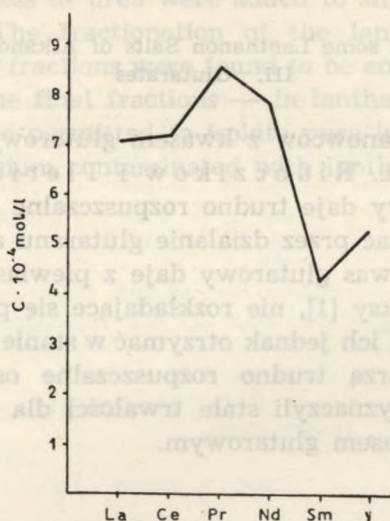
1. BADANIE ROZPUSZCZALNOŚCI GLUTARANÓW LANTANOWCÓW LEKKICH I Y

Glutarany La, Ce, Pr, Nd, Sm i Y otrzymano z kwaśnych roztworów, zawierających chlorek odpowiedniego lantanowca, stechiometryczną ilość kwasu glutarowego i nadmiar mocznika w temp. 90°—92°C przy silnym mieszaniu. Przy  $pH = 3,4-4$  zaczynały się strącać osady glutaranów. Przy  $pH = 5-5,5$  kończono wytrącanie osadów. Krystaliczny osad glutaranów odsączano, przemywano wodą i suszono w temp. 150°C celem otrzymania soli bezwodnych. Skład preparatów spraw-

dzano przez doświadczalne wyznaczenie współczynnika ( $a_d$ ), określającego stosunek masy soli do masy otrzymanego z niej tlenku i porównywano ze współczynnikiem teoretycznie wyliczonym ( $a_t$ ). Otrzymane wyniki zestawiono w tab. 1.

Tabela 1

Sól	$a_d$	$a_t$
La <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2,060	2,051
Ce <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1,954	1,948
Pr <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1,986	1,974
Nd <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2,032	2,017
Sm <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1,988	1,982
Y <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2,493	2,489



Ryc. 1. Rozpuszczalność glutaranów lantanowców lekkich w wodzie

Następnie celem wyznaczenia rozpuszczalności glutaranów La, Ce, Pr, Nd, Sm i Y w wodzie wsypywano odpowiednią sól do kolby z wodą redestylowaną i mieszano do ustalenia się równowagi w temperaturze pokojowej. 500 ml nasyconego roztworu odparowywano do objętości 50 ml i wytrącano z roztworu szczawiany, które z kolei przeprowadzano w tlenki. Z masy otrzymanego tlenku wyliczano rozpuszczalność glutaranów lantanowców w wodzie. Uzyskane wyniki przedstawiono w tab. 2 i na ryc. 1.

Glutarany lantanowców lekkich są trudno rozpuszczalne. Najslabiej rozpuszcza się glutaran samaru.

Tabela 2

Sól	t°	Rozpuszczalność soli w wodzie	
		w g/l	w m/l
La <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	25	0,4700	7,04.10 <sup>-4</sup>
Ce <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	20	0,4783	7,14.10 <sup>-4</sup>
Pr <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	20	0,5736	8,53.10 <sup>-4</sup>
Nd <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	22	0,5360	7,90.10 <sup>-4</sup>
Sm <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	27	0,2946	4,26.10 <sup>-4</sup>
Y <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	27	0,3015	5,30.10 <sup>-4</sup>

## 2. PRÓBY ROZDZIAŁU LANTANOWCÓW LEKKICH PRZEZ HOMOGENICZNE STRĄCANIE GLUTARANÓW

Ze względu na małe iloczyny rozpuszczalności glutaranów lantanowców do prób frakcjonowanego strącania stosowano roztwory lantanowców 1% w przeliczeniu na tlenki. Zastosowano tzw. homogeniczny sposób strącania, a mianowicie do słabo kwaśnych roztworów lantanowców wprowadzano stechiometryczną ilość kwasu glutarowego oraz nadmiar mocznika. Przy ogrzewaniu roztworu w temp. 92°C mocznik ulegał hydrolizie i stopniowo zobojętniał roztwór.

W miarę zobojętniania roztworu zaczynał się wytrącać osad glutaranów lantanowców. Otrzymany osad był krystaliczny, dobrze i łatwo sączący się oraz łatwy do przemycia. Osad odsączano, przemywano gorącą wodą i suszono. Przesącz ogrzewano dalej w temp. 92°C do wytrącenia się następnej frakcji itd.

Ostatni przesącz gotowano z HCl do rozłożenia mocznika, a pozostałe w roztworze lantanowce strącano w postaci szczawianów. Osady wszystkich frakcji po wysuszeniu przeprażano do tlenków.

Skład poszczególnych frakcji analizowano na spektrometrze Uvispek firmy Hilger. Neodym oznaczano przy  $\lambda = 5752 \text{ \AA}$ , prazeodym przy  $\lambda = 4440 \text{ \AA}$ . Zawartość lantanu obliczano jako dopełnienie do 100% po uprzednim sprawdzeniu na spektrografie, że mieszanina tlenków nie zawierała lantanowców ciężkich i itru.

Frakcjonowanemu strącaniu poddawano mieszaniny tlenków zawierających lantan, neodym i prazeodym. Z poszczególnych rozdzielów gromadzono z jednej strony frakcje bogate w lantan, a z drugiej — w dy-

dym i poddawano je dalszemu frakcjonowaniu. Otrzymane wyniki przedstawiono w tab. 3—5.

Przeprowadzono także próby rozdziału lantanowców lekkich przez homogeniczne strącanie glutaranów z roztworów słabo kwaśnych, zawierających sole lantanowców i nadmiar mocznika, z tym że kwas glu-

Tabela 3

Nr frakcji	pH	Masa w g Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% w osadzie			$\frac{\text{Nd}_2\text{O}_3}{\text{Pr}_6\text{O}_{11}}$	$\frac{\text{La}_2\text{O}_3}{\text{Di}_2\text{O}_3}$
			Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
0	—	4,7200	32,8	12,0	55,0	2,7	1,2
1	3,7	1,4690	35,0	14,0	51,0	2,5	1,04
2	3,7	0,5934	35,0	14,0	51,0	2,5	1,04
3	3,85	0,8971	30,5	12,0	57,5	2,4	1,35
4	4,4	0,7536	28,0	11,0	61,0	2,55	1,6
5	6,1	0,2452	28,0	11,0	61,0	2,55	1,6
6	6,3	0,0762	29,0	10,0	61,0	2,9	1,6
7	—	0,5892	18,0	7,0	75,0	2,66	3,0

Tabela 4

Nr	pH	Masa w g Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% w osadzie			$\frac{\text{Nd}_2\text{O}_3}{\text{Pr}_6\text{O}_{11}}$	$\frac{\text{La}_2\text{O}_3}{\text{Di}_2\text{O}_3}$
			Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
0	—	4,7030	8,5	4,3	87,2	2,08	6,7
1	3,5	1,6688	10,0	5,0	85,0	2,0	5,7
2	4,0	0,7604	10,0	5,0	85,0	2,0	5,7
3	4,5	0,3496	9,0	4,5	86,5	2,0	6,3
4	5,3	0,1182	8,0	3,6	88,4	2,2	7,6
5	—	1,7742	7,8	3,5	88,7	2,23	7,8

tarowy w ilości stechiometrycznej był wprowadzany porcjami, a nie od razu w całości. Otrzymano wyniki nieco lepsze niż w rozdzielach poprzednich (tab. 6).

Właściwie tylko dwie pierwsze frakcje są wzbogacone w neodym i prazeodym. Skład pozostałych frakcji jest bardzo zbliżony. Przy dodawaniu kwasu porcjami uzyskuje się lepszy rozdział niż przy strącaniu osadu wobec równoważnej ilości kwasu. Pozostałość lantanowców w roztworze jest jednak bardzo duża.

Przy homogenicznym wytrącaniu glutaranów lantanowców lekkich nie następuje praktycznie żaden rozdział. Najlepsze stosunkowo wyniki otrzymuje się przy wytrącaniu glutaranów przez dodawanie kwasu glu-

tarowego porcjami. Zastosowanie kwasu glutarowego do rozdzielu daje znacznie gorsze wyniki niż stosowanie kwasu malonowego lub bursztynowego.

Tabela 5

Nr frakcji	pH	Masa w g Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% w osadzie			$\frac{\text{Nd}_2\text{O}_3}{\text{Pr}_6\text{O}_{11}}$	$\frac{\text{La}_2\text{O}_3}{\text{Di}_2\text{O}_3}$
			Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
0	—	4,9013	57,0	20,0	23,0	2,85	0,3
1	3,6	0,5852	66,0	23,0	11,0	2,9	0,12
2	3,7	0,8189	63,0	22,6	14,4	2,8	0,17
3	3,9	0,5644	58,0	21,0	21,0	2,8	0,27
4	4,3	0,4128	57,5	20,5	20,5	2,8	0,3
5	4,7	0,4950	56,0	20,0	24,0	2,8	0,32
6	5,2	0,5108	53,0	19,0	28,0	2,8	0,4
7	6,0	0,6484	52,0	18,0	30,0	2,9	0,4
8	—	1,7456	52,0	18,0	30,0	2,9	0,4

Tabela 6

Nr frakcji	Masa w g Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% w osadzie			$\frac{\text{Nd}_2\text{O}_3}{\text{Pr}_6\text{O}_{11}}$	$\frac{\text{La}_2\text{O}_3}{\text{Di}_2\text{O}_3}$
		Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
0	5,8000	32,8	12,0	55,2	2,7	1,2
1	0,7594	50,0	17,7	32,3	2,4	0,5
2	0,3184	46,0	14,7	39,3	3,1	0,6
3	0,3716	36,0	14,0	50,0	2,6	1,0
4	0,4376	35,0	14,0	51,0	2,5	1,0
5	0,2552	34,0	13,0	53,0	2,6	1,1
6	0,3336	32,0	12,3	55,7	2,6	1,3
7	0,6490	30,0	11,5	58,5	2,6	1,4
8	2,6414	27,0	10,5	62,5	2,6	1,7

## PIŚMIENICTWO

1. Рябчиков Д. И., Терентьева Е. А.: Извест. Акад. Наук СССР, 44, 55 (1949).
2. Коренман И. М., Соколова Д. Н.: Труды по химии и хим. технол., 4, 311 (1961).

## РЕЗЮМЕ

Исследовались условия образования глутаровокислых солей La, Ce, Sm, Y, Pr, Nd и определялась растворимость этих солей в воде при комнатной температуре.

Растворимость глутаровокислых солей легких редкоземельных элементов в воде равна  $10^{-4}$ М. Наиболее трудно растворимым является глутаровокислый самарий.

Предпринята попытка разделения легких редкоземельных элементов осаждением глутаровокислых солей из слабокислых гомогенных растворов, содержащих хлориды лантанидов, эквивалентное количество глутаровой кислоты и избыток мочевины. Осаждение проводилось при температуре разложения мочевины около  $92^{\circ}\text{C}$ .

В этих условиях раздел практически не происходит. Относительно хорошие результаты получены при гомогенном осаждении глутаранов, сопровождающемся постепенным введением небольших количеств глутаровой кислоты.

### SUMMARY

The formation conditions of the glutarate of La, Ce, Pr, Nd, Sm and Y were studied and their solubilities in water, at room temperature, were determined. The solubilities of glutarates of lighter lanthanons were found to be of the order of  $10^{-4}$  mole per litre. Samarium glutarate was found to be least soluble. Attempts were made at separating the lighter lanthanons by homogenous precipitation of glutarates. Glutaric acid and excess of urea were added to slightly acidic solutions of the lanthanon glutarates. The fractionation of the lanthanons was carried out at  $92^{\circ}\text{C}$ . Under these conditions no separation was obtained. Best results were obtained by homogenous precipitation of the glutarates by a gradual addition of glutaric acid.