

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

Wanda BRZYSKA, Włodzimierz HUBICKI

**Studia nad rozpuszczalnością alkanodwukarboksylianów
lantanowców lekkich. VI. Korkany**

Исследования растворимости предельных двуосновных кислот
легких редкоземельных элементов. VI. Пробковокислые соли

On the Solubility of some Lanthanone Salts of Alkanodicarboxylic Acids.
VI. Suberates

Na temat soli lantanowców z kwasem korkowym brak jest danych w literaturze. Jedynie Riabczikow i Tierientiewa [1] donoszą, że kwas korkowy tworzy trudno rozpuszczalne sole z pierwiastkami ziem rzadkich. Można je otrzymać przez działanie korkanu amonu na roztwory soli lantanowców na gorąco. Kwas korkowy nie tworzy z lantanowcami kompleksów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

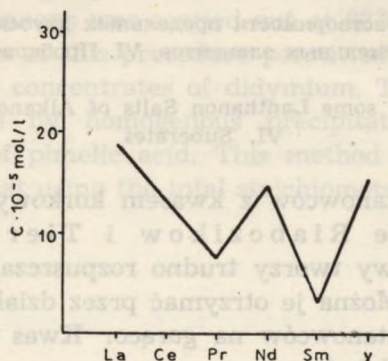
1. BADANIE ROZPUSZCZALNOŚCI KORKANÓW LANTANOWCÓW LEKKICH I ITRU

Korkany La, Ce, Pr, Sm i Y otrzymano ze słabo kwaśnych roztworów, zawierających chlorek odpowiedniego lantanowca, stechiometryczną ilość kwasu korkowego i nadmiar mocznika w temp. 92°C przy jednoczesnym intensywnym mieszaniu. Przy $pH = 2,8-3,5$ zaczynały się wytrącać korkany lantanowców. Przy $pH = 5-5,5$ kończyło się strącanie osadów. Drobnokrystaliczny osad korkanów odsączano, przemywano wodą i suszono w temp. 160°—170°C celem otrzymania soli bezwodnych. Skład preparatów sprawdzono przez wyznaczenie doświadczalne współczynnika (a_d) określającego stosunek masy soli do masy powstałego z niej tlenku i porównywano ze współczynnikiem (a_t) wyliczonym teoretycznie. Otrzymane wyniki przedstawiono w tab. 1.

Następnie, celem wyznaczenia rozpuszczalności korkanów La, Ce, Pr, Nd, Sm i Y, wsypywano odpowiednią sól do kolby z wodą redestylowaną i mieszano do ustalenia się równowagi. Z nasyconego roztworu pobierano próbki po 500 ml, odparowywano do dziesięciokrotnie mniejszej

Tabela 1

Sól	a_d	a_t
La ₂ (C ₆ H ₁₂ C ₂ O ₄) ₃	2,435	2,438
Ce ₂ (C ₆ H ₁₂ C ₂ O ₄) ₃	2,323	2,315
Pr ₂ (C ₆ H ₁₂ C ₂ O ₄) ₃	2,352	2,345
Nd ₂ (C ₆ H ₁₂ C ₂ O ₄) ₃	2,403	2,393
Sm ₂ (C ₆ H ₁₂ C ₂ O ₄) ₃	2,340	2,343
Y ₂ (C ₆ H ₁₂ C ₂ O ₄) ₃	3,100	3,075



Ryc. 1. Rozpuszczalność korkanów lantanowców lekkich w wodzie

Tabela 2

Sól	t°	Rozpuszczalność soli	
		w g/l	w m/l
La ₂ (C ₆ H ₁₂ C ₂ O ₄) ₃	22	0,1535	$1,93 \cdot 10^{-4}$
Ce ₂ (C ₆ H ₁₂ C ₂ O ₄) ₃	20	0,1106	$1,35 \cdot 10^{-4}$
Pr ₂ (C ₆ H ₁₂ C ₂ O ₄) ₃	22	0,0634	$7,91 \cdot 10^{-5}$
Nd ₂ (C ₆ H ₁₂ C ₂ O ₄) ₃	22	0,0588	$7,9 \cdot 10^{-5}$
Sm ₂ (C ₆ H ₁₂ C ₂ O ₄) ₃	21	0,0230	$2,78 \cdot 10^{-5}$
Y ₂ (C ₆ H ₁₂ C ₂ O ₄) ₃	21	0,0350	$1,55 \cdot 10^{-4}$

objętości i wytrącano z roztworu osad szczawianów, który z kolei przeprażano do tlenku i ważono. Z masy otrzymanego tlenku wyliczono rozpuszczalność korkanów w wodzie. Otrzymane wyniki podano w tab. 2 i na ryc. 1.

Rozpuszczalności korkanów lantanowców lekkich są bardzo zbliżone. Najtrudniej rozpuszczalny jest korkan samaru.

2. PRÓBY ROZDZIAŁU LANTANOWCÓW LEKKICH PRZEZ HOMOGENICZNE STRĄCANIE KORKANÓW

Ze względu na małe iloczyny rozpuszczalności korkanów lantanowców lekkich stosowano do prób frakcjonowanego strącania 1% roztwory lantanowców w przeliczeniu na tlenki. Zastosowano tzw. homogeniczny sposób strącania, mianowicie do słabo kwaśnych roztworów soli lantanowców wprowadzano stechiometryczną ilość kwasu korkowego oraz nadmiar mocznika. Przy ogrzewaniu roztworu w temp. 92°C rozkładający się mocznik zobojętniał stopniowo roztwór.

Tabela 3

Nr frakcji	pH	Masa w g Ln ₂ O ₃	% w osadzie			Nd ₂ O ₃ / Pr ₆ O ₁₁	La ₂ O ₃ / Di ₂ O ₃
			Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	La ₂ O ₃		
0	—	5,2503	32,8	12,0	54,2	2,7	1,2
1	3,0	1,0010	45,0	18,3	36,7	1,2	0,58
2	3,2	1,0791	43,5	14,8	41,7	2,2	0,72
3	4,6	1,1881	36,2	13,2	50,6	2,7	1,03
4	5,6	0,1840	31,6	11,1	67,3	2,8	2,06
5	—	1,1720	10,7	5,9	83,4	2,0	5,03

Tabela 4

Nr frakcji	pH	Masa w g Ln ₂ O ₃	% w osadzie			Nd ₂ O ₃ / Pr ₆ O ₁₁	La ₂ O ₃ / Di ₂ O ₃
			Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	La ₂ O ₃		
0	—	3,2000	52,0	18,7	29,3	2,8	0,41
1	2,9	0,5513	68,0	22,0	10,0	3,1	0,11
2	3,1	0,5450	61,0	21,6	17,4	2,9	0,21
3	3,5	0,4896	59,2	21,2	19,6	2,8	0,24
4	4,2	0,5152	55,2	20,2	24,6	2,74	0,38
5	4,9	0,4960	47,8	14,1	54,6	2,2	0,5
6	5,8	0,3764	31,3	14,1	54,6	2,2	1,2
7	—	0,1422	7,3	3,8	88,9	1,86	8,0

W miarę zobojętniania roztworu zaczynał się wytrącać osad korkanów. Otrzymany osad był krystaliczny, dobrze i szybko sączący się i 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 kwasem solnym do rozłożenia mocznika, a pozostałe w roztworze lantanowce strącano w po-

staci szczawianów. Osady wszystkich frakcji przeprowadzano w tlenki i ważono.

Skład poszczególnych frakcji analizowano na spektrofotometrze 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 spektrografii, że mieszanina tlenków nie zawiera praktycznie lantanowców ciężkich i itru.

Tabela 5

Nr frakcji	pH	Masa w g Ln_2O_3	% w o s a d z i e			$\frac{\text{Nd}_2\text{O}_3}{\text{Pr}_6\text{O}_{11}}$	$\frac{\text{La}_2\text{O}_3}{\text{D}_2\text{O}_3}$
			Nd_2O_3	Pr_6O_{11}	La_2O_3		
0	—	6,1200	72,0	19,4	8,6	3,7	0,12
1	1,2	0,6127	81,0	19,1	—	4,2	0,00
2	3,2	0,6331	80,5	18,5	1,0	4,3	0,01
3	3,4	0,8324	79,0	17,5	3,5	4,5	0,04
4	4,1	0,6756	81,0	15,5	4,5	5,2	0,05
5	4,6	0,6018	79,0	20,0	1,0	4,0	0,01
6	5,3	0,6852	75,0	20,5	4,5	3,7	0,04
7	5,6	1,0880	65,0	20,5	14,5	3,1	0,17
8	6,0	0,3116	60,0	24,0	16,0	2,3	0,19
9	—	0,7119	47,0	25,6	27,0	1,85	0,37

Tabela 6

Nr frakcji	pH	Masa w g Ln_2O_3	% w o s a d z i e			$\frac{\text{Nd}_2\text{O}_3}{\text{Pr}_6\text{O}_{11}}$	$\frac{\text{La}_2\text{O}_3}{\text{D}_2\text{O}_3}$
			Nd_2O_3	Pr_6O_{11}	La_2O_3		
0	—	5,3206	8,7	3,2	88,1	2,7	7,4
1	3,2	0,9460	16,6	5,9	77,5	2,6	3,4
2	3,4	0,9119	11,4	4,9	83,7	2,3	5,1
3	3,7	0,8916	10,2	3,5	86,3	2,9	6,4
4	4,1	0,7720	7,2	2,6	90,2	3,0	9,2
5	4,9	0,7546	4,1	1,5	94,4	2,8	16,8
6	5,7	0,6510	1,3	0,85	98,0	1,4	49,0
7	—	0,3372	0,6	0,2	99,2	3,0	124,0

Fracjonowanemu strącaniu poddano mieszaninę tlenków zawierającą lantan, prazeodym i neodym. Pierwsze frakcje z każdej serii wzbogacały się w neodym i prazeodym, a końcowe w lantan. Z poszczególnych rozdziałów gromadzono z jednej strony frakcje bogate w dydym, a z drugiej — w lantan i poddawano je dalszemu frakcjonowaniu. Otrzymane wyniki przedstawiono w tab. 3—6.

Rozdział mieszaniny lantanowców lekkich prowadzono także przez homogeniczne strącanie korkanów, wprowadzając kwas korkowy por-

cjami. Tym sposobem można dowolnie regulować masę odbieranej frakcji. Otrzymane wyniki zestawiono w tab. 7.

Przez homogeniczne strącanie korkanów lantanowców lekkich można otrzymać ok. 99% lantan i ok. 99% dydym.

Tabela 7

Nr frakcji	Masa w g Ln ₂ O ₃	% w o s a d z i e			Nd ₂ O ₃	La ₂ O ₃
		Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	La ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Di ₂ O ₃
0	2,8395	32,8	12,0	55,2	2,7	1,2
1	0,2507	52,0	17,6	30,4	3,0	0,44
2	0,3190	46,0	15,9	38,0	3,0	0,61
3	0,3827	41,5	14,6	44,0	2,9	0,8
4	0,2853	41,0	15,2	43,8	2,9	0,76
5	0,3186	40,2	14,3	45,5	2,9	0,84
6	0,2745	34,0	13,3	52,1	2,6	1,0
7	0,3497	31,7	12,1	56,8	2,6	1,3
8	0,3502	24,0	10,2	65,8	2,4	1,9
9	0,5775	9,2	4,2	86,6	2,2	6,5

PIŚMIENICTWO

1. Рябчиков Д. И., Терентьева Е. А.: Извест. Акад. Наук СССР, 44, 55 (1949).

РЕЗЮМЕ

Исследовались условия образования пробковокислых солей La, Ce, Pr, Nd, Sm, Y и их растворимость в воде при комнатной температуре. Установлено сходство процесса растворимости пробковокислых солей. Растворимость пробковокислых солей легких редкоземельных элементов в воде равна 10^{-4} М. Наиболее труднорастворимым является пробковокислый самарий.

Предприняты попытки разделения легких редкоземельных элементов осаждением пробковокислых солей из слабокислого гомогенного раствора, содержащего хлориды лантанидов, эквивалентное количество пробковой кислоты и избыток мочевины. Осаждение проводилось при температуре разложения мочевины около 92°C.

Первые из полученных фракций обогащаются неодимом и празеодимом. Повторение несколько раз этой операции приводит к получению почти 99% лантана и 90% дидима.

SUMMARY

The formation conditions of the suberates of La, Ce, Pr, Nd, Sm and Y were studied and their solubilities in water, at room temperature, were determined. The solubilities of suberates of the lighter lanthanons were found to be similar (Table 2), the solubility of samarium suberate being the lowest.

Attempts were made at separating the lighter lanthanons by homogenous precipitation of their suberates. Suberic acid and excess of urea were added to the slightly acidic solutions of lanthanon salts. The fractionation of the lanthanons was carried out at 92°C.

Head fractions were found to be enriched in neodymium and praseodymium, the final fractions — in lanthanum. The homogenous precipitation of suberates permitted to obtain ca. 99 per cent lanthanum and ca. 99 per cent didymium.