

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

Wanda BRZYSKA

### Studia nad rozpuszczalnością o-ftalanów lantanowców lekkich i itru

О растворимости о-фталевокислых солей легких лантанидов и иттрия

On the Solubility of some Lanthanone Salts of o-phthalatic Acid

Pierwsze prace nad otrzymywaniem o-ftalanów lantanowców pochodzą z r. 1909. Są to prace Rimbacha i Killiana [1], którzy podali preparatykę ftalanu ceru i niektóre jego własności. Otrzymali oni także kwaśny ftalan ceru. James i Pratt [2] otrzymali ftalan itru trójwodny, a Tanatar i Woliński [3] kwaśny ftalan itru.

Riabczyk i Terentiewa [4] sygnalizują o powstaniu ftalanów lantanowców, które tworzą się przy dodawaniu kwasu ftalowego do soli lantanowców, rozpuszczonych w kwasie. Meyer i Wuorinen [5] oczyszczali preparaty itru przez hydrolizę ftalanów lantanowców w oparciu o różnicę prędkości hydrolizy.

Yntema i Hopkins [6] rozdzielali holm i itr przez frakcjonowaną hydrolizę. Peacock i James [7] wyznaczyli stałą trwałości kompleksowego ftalanu lantanu, a Krisnamurthy i Krishana Prasad [8] podali stałe trwałości ftalanów wszystkich lantanowców wyznaczone metodą potencjometryczną.

Wagina [9] ustaliła istnienie kompleksowych ftalanów itru i erbu oraz zbadała rozpuszczalności zasadowych soli w wodzie i roztworze kwasu solnego.

#### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Celem niniejszej pracy było otrzymanie dwupodstawnych o-ftalanów La, Ce, Pr, Nd, Sm i Y, zbadanie ich właściwości i składu.

Przy otrzymywaniu ftalanów poszczególnych lantanowców stoso-



wano następujący sposób postępowania. Do gorącej zawiesiny świeżo strąconych dobrze odmytych wodorotlenków lantanowców wprowadzano roztwór gorącego kwasu ftalowego w ilości nieco większej od obliczonej stechiometrycznie, celem uniknięcia hydrolizy. W pierwszej chwili wodorotlenki rozpuszczały się, a następnie przy ogrzewaniu w temp. 70—80°C zaczynał się wytrącać osad uwodnionych soli. Wytrącony osad odsączało, przemywano gorącą wodą i suszono na powietrzu. Postępując w ten sposób unikano wprowadzenia obcych jonów do roztworu. Otrzymane na tej drodze sole w postaci drobnokrystalicznych, puszystych osadów, o zabarwieniu charakterystycznym dla jonów lantanowców, o ogólnym wzorze:  $M_2(C_8H_4O_4)_3 \cdot nH_2O$ . Ftalany lantanowców ogrzewane do temp. 120—150°C tracą wodę krystalizacyjną, przechodząc w sole bezwodne. Celem sprawdzenia składu tych soli wyznaczano współczynnik  $a_t$ , określający stosunek masy soli do masy powstałego z niej tlenku dla soli suszonych na powietrzu i w temp. 150°C. Wyniki otrzymane sprawdzano ze współczynnikiem  $a_t$  wyliczonym teoretycznie. Otrzymane wyniki zestawiono w tab. 1.

Tabela 1

| Sól                              | $a_t$ | $a_d$ |
|----------------------------------|-------|-------|
| $La_2(C_8H_4O_4)_3 \cdot 12H_2O$ | 3,000 | 3,040 |
| $Ce_2(C_8H_4O_4)_3 \cdot 10H_2O$ | 2,714 | 2,704 |
| $Pr_2(C_8H_4O_4)_3 \cdot 5H_2O$  | 2,539 | 2,540 |
| $Nd_2(C_8H_4O_4)_3 \cdot 5H_2O$  | 2,588 | 2,586 |
| $Sm_2(C_8H_4O_4)_3 \cdot 3H_2O$  | 2,429 | 2,432 |
| $Gd_2(C_8H_4O_4)_3 \cdot 3H_2O$  | 2,375 | 2,369 |
| $Y_2(C_8H_4O_4)_3 \cdot 3H_2O$   | 3,357 | 3,363 |

Ftalany ogrzewane do wyższej temperatury nie topią się, lecz ulegają zwęgleniu, a następnie rozkładowi do tlenków. Ftalany lantanowców są praktycznie nierozpuszczalne w alkoholu oraz w jedno- i dwupodstawnym ftalanie potasu. Rozpuszczalność o-ftalanów La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd i Y w wodzie przebadano ilościowo.

Sól o znanym składzie wsypywano do kolby napełnionej wodą redestylowaną i mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godz. Następnie, po ustaleniu się równowagi, osad odsączało przez sączek szklany Schotta G4, odmierzano 100 ml roztworu, strącono z roztworu szczawiany, te z kolei przeprażano do tlenków. Z masy otrzymanego tlenku obliczano rozpuszczalność soli. Wyniki zebrano w tab. 2.



Jak wynika z otrzymanych danych, rozpuszczalność ftalanów lantanowców maleje od La do Pr, a potem rośnie do Gd. Ftalan itru jest kilkakrotnie lepiej rozpuszczalny od ftalanów lantanowców lekkich.

Tabela 2

| o-ftalan | t°C | Rozpuszczalność soli w wodzie |                        |
|----------|-----|-------------------------------|------------------------|
|          |     | w g soli bezw./l              | w m/l                  |
| La       | 21  | 4,420                         | 5,7.10 <sup>-3</sup>   |
| Ce       | 21  | 2,324                         | 3,08.10 <sup>-3</sup>  |
| Pr       | 19  | 1,623                         | 2,05.10 <sup>-3</sup>  |
| Nd       | 20  | 1,780                         | 2,29.10 <sup>-3</sup>  |
| Sm       | 21  | 2,800                         | 3,53.10 <sup>-3</sup>  |
| Gd       | 21  | 5,110                         | 6,338.10 <sup>-3</sup> |
| Y        | 26  | 10,70                         | 1,60.10 <sup>-2</sup>  |

Aby sprawdzić, czy badana sól nie ulega zmianie przy mieszanu w roztworze wodnym, pozostałą w nasyconym roztworze fazę stałą odsączano, suszono na powietrzu i badano ponownie współczynnik  $a_d$ . Dla soli wprowadzonej do roztworu i pozostałej po mieszanu współczynnik  $a_d$  był taki sam, co świadczy, że skład soli nie ulega zmianie.

Postępując w podobny sposób, przebadano rozpuszczalności ftalanów La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd i Y w 0,01 i 0,1n HCl. Otrzymane wyniki zestawiono w tab. 3.

Tabela 3

| c-oftalan | t°C | Rozpuszczalność w 0,01 n     | Rozpuszczalność w 0,1n       |
|-----------|-----|------------------------------|------------------------------|
|           |     | HCl w g soli/1000 g roztworu | HCl w g soli/1000 g roztworu |
| La        | 21  | 4,87                         | 15,30                        |
| Ce        | 21  | 5,20                         | 16,24                        |
| Pr        | 22  | 5,11                         | 19,19                        |
| Nd        | 23  | 6,93                         | 21,42                        |
| Sm        | 20  | 5,74                         | 20,25                        |
| Gd        | 21  | 7,41                         | 20,96                        |
| Y         | 21  | 13,11                        | 19,57                        |

Jak wynika z uzyskanych danych, rozpuszczalności ftalanów lantanowców lekkich i itru w 0,01n HCl są tylko nieco większe niż w wodzie, natomiast w 0,1n HCl są znacznie większe, ale względne różnice rozpuszczalności między poszczególnymi lantanowcami są znacznie mniejsze.

Przebadano także rozpuszczalności o-ftalanów La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd i Y w 1n roztworze salmiaku. Wyniki zestawiono w tab. 4.

Tabela 4

| o-ftalan | t°C | Rozpuszczalność soli w 1n NH <sub>4</sub> Cl |                       |
|----------|-----|--|-----------------------|
|          |     | w g/1000 g roztworu                          | w m/1000 g roztworu   |
| La       | 21  | 3,07   | 3,98.10 <sup>-3</sup> |
| Ce       | 21  | 3,50   | 4,53.10 <sup>-3</sup> |
| Pr       | 21  | 3,64   | 4,70.10 <sup>-3</sup> |
| Nd       | 21  | 6,03   | 7,73.10 <sup>-3</sup> |
| Sm       | 26  | 6,39   | 8,05.10 <sup>-3</sup> |
| Gd       | 20  | 8,68   | 1,08.10 <sup>-2</sup> |
| Y        | 21  | 10,74  | 1,60.10 <sup>-2</sup> |

Rozpuszczalność o-ftalanów lantanowców w 1n roztworze NH<sub>4</sub>Cl jest nieco większa niż rozpuszczalność w wodzie, zbliżona do rozpuszczalności w 0,01n HCl.

Jak wynika z otrzymanych danych, najlepiej rozpuszczalną solą w wodzie, 0,01n HCl i w 1n NH<sub>4</sub>Cl jest o-ftalan itru.

## PIŚMIENNICTWO

1. Rimbach E., Killian H. F. C.: A., **116**, 368 (1909).
2. Pratt L. A., James C.: J. Am. Soc., **33**, 1331 (1910).
3. Tanatar S., Woliński J.: Z., **42**, 589 [streszczenie] C. Z., II 1361 (1910).
4. Рябчиков Д. И., Терентьева Е. А.: Известия Акад. наук СССР, **44** (1949).
5. Meyer R. J., Wuorinen J.: Z. anorg. Chem., **80**, 7 (1913).
6. Yntema L. F., Hopkins B. S.: J. Am. Soc., **40**, 1163 (1918).
7. Peacock M., James I. C.: J. Am. Soc., 2233 (1951).
8. Krishnamurthy M., Krishana Prasad N. S.: Indian J. Chem., **4**, 16 (1966).
9. Вагина Н. С.: Ж. неорг. хим., **7**, 1618 (1966).

## РЕЗЮМЕ

Исследовали условия образования о-фталевокислых солей La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd и Y. Определили их растворимость в воде, в растворах 0,01 N; 0,1 N HCl и в 1 N растворе NH<sub>4</sub>Cl при комнатной температуре. Определили, что растворимость о-фталевокислого иттрия в несколько раз больше растворимости о-фталевокислых солей легких редкоземельных элементов.



## SUMMARY

The formation conditions of o-phthalates of La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd and Y were studied and their solubility in water, in 0.01 N and 0.1 N solutions of HCl, and in 1 N solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , at room temperature, was determined.

The solubility of yttrium o-phthalate was found to be the highest, being several times higher than that of the lighter lanthanon phthalates.

## Cykloidalny spektrometr mas z całkowitą transmisją jonów

## Циклоидальный масспектрометр с полной трансмиссией ионов

## Cycloidal Mass Spectrometer with the Total Transmission of Ions

## WSTĘP

Opisany niżej spektrometr mas własnej konstrukcji przystosowany został do badań przekrojów czynnych na pojedynczą i wielokrotną jonizację atomów, a także jonizację cząsteczek gazów bombardowanych elektronami. Cechą podstawową tego spektrometru jest całkowita transmisja jonów pomiędzy miejscem ich wytwarzania w komorze zderzeń w źródle a kolektorem. A więc wszystkie badane jony, produkowane w źródle, bez względu na ich masę i ładunek, usiłują kolektor i są rejestrowane. Dzięki temu wykluczone zostają efekty wybiórcze, co pozwala uzyskać pełną informację o wytwarzanych ilościach różnego rodzaju jonów przy określonych energiach bombardujących elektronów.

Całkowita transmisja jonów osiągnięta została m. in. kosztem zdolności rozdzielczej spektrometru. Zdolność ta wynosi ok. 25. Jeśli jednak weźmie się pod uwagę, że przy pomocy tego urządzenia analizowane są takie jony, jak np.:



