

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

Wanda BRZYSKA, Włodzimierz HUBICKI

**Studia nad rozpuszczalnością alkanodwukarboksylianów
lantanowców lekkich. VII. Azelainiany**

Исследования растворимости предельных двуосновных кислот
легких редкоземельных элементов. VII. Азелиновокислые соли

On the Solubility of some Lanthanone Salts of Alkanodicarboxylic Acids.
VII. Azelates

Na temat soli lantanowców z kwasem azelainowym brak jest danych w literaturze. Jedynie Riabczikow i Tierientiewa [1] wspominają o tym, że kwas azelainowy, podobnie jak inne kwasy dwukarboksyłowe, daje z pierwiastkami ziem rzadkich trudno rozpuszczalne sole. Sole te można otrzymać działaniem azelainianu amonu na roztwory lantanowców na gorąco. Kwas azelainowy nie daje kompleksów z lantanowcami, lecz tylko proste sole, nierozpuszczalne w nadmiarze kwasu macierzystego.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

**1. BADANIE ROZPUSZCZALNOŚCI AZELAINIANÓW LANTANOWCÓW
LEKKICH I ITRU**

Azelainiany La, Ce, Pr, Nd, Sm i Y otrzymano ze słabo kwaśnych roztworów, zawierających chlorek odpowiedniego lantanowca, stechiometryczną ilość kwasu azelainowego i nadmiar mocznika w temp. 92°C, przy intensywnym mieszaniu. Przy pH = 3,2—3,4 zaczynały się strącać azelainiany. Przy pH = 5—5,5 kończono wytrącanie osadów. Drobnokrystaliczny osad azelainianów odsączano, przemywano wodą i suszono w temp. 160—180°C celem otrzymania soli bezwodnych. Skład preparatów sprawdzano przez wyznaczenie doświadczalne współczynnika (a_d)

określającego stosunek masy soli do powstałego z niej tlenku i porównywano ze współczynnikiem obliczonym teoretycznie dla soli bezwodnej (a_t). Otrzymane wyniki zestawiono w tab. 1.

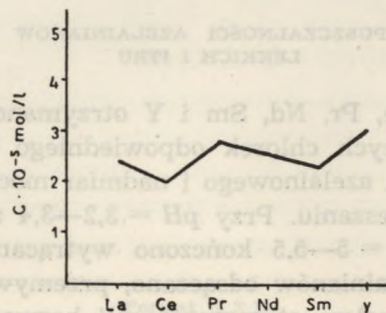
Tabela 1

Sól	a_d	a_t
La ₂ (C ₇ H ₁₄ C ₂ O ₄) ₃	2,575	2,567
Ce ₂ (C ₇ H ₁₄ C ₂ O ₄) ₃	2,448	2,437
Pr ₂ (C ₇ H ₁₄ C ₂ O ₄) ₃	2,480	2,468
Nd ₂ (C ₇ H ₁₄ C ₂ O ₄) ₃	2,530	2,518
Sm ₂ (C ₇ H ₁₄ C ₂ O ₄) ₃	2,513	2,521
Y ₂ (C ₇ H ₁₄ C ₂ O ₄) ₃	3,249	3,261

Następnie, celem wyznaczenia rozpuszczalności azelainianów La, Ce, Pr, Nd, Sm i Y w wodzie, wsypywano odpowiednią sól do kolby z wodą redestylowaną i mieszano do ustalenia się równowagi. Pobierano 500 ml nasyconego roztworu, odparowywano do dziesięciokrotnie mniejszej

Tabela 2

Sól	t°	Rozpuszczalność soli w wodzie	
		w g/l	w m/l
La ₂ (C ₇ H ₁₄ C ₂ O ₄) ₃	22	0,0208	$2,45 \cdot 10^{-5}$
Ce ₂ (C ₇ H ₁₄ C ₂ O ₄) ₃	22	0,0175	$2,09 \cdot 10^{-5}$
Pr ₂ (C ₇ H ₁₄ C ₂ O ₄) ₃	23	0,0237	$2,82 \cdot 10^{-5}$
Nd ₂ (C ₇ H ₁₄ C ₂ O ₄) ₃	24	0,0216	$2,55 \cdot 10^{-5}$
Sm ₂ (C ₇ H ₁₄ C ₂ O ₄) ₃	20	0,0200	$2,33 \cdot 10^{-5}$
Y ₂ (C ₇ H ₁₄ C ₂ O ₄) ₃	22	0,0232	$3,01 \cdot 10^{-5}$



Ryc. 1. Rozpuszczalność azelainianów lantanowców lekkich w wodzie

objętości i z roztworu wytrącano szczawiany lantanowców, które z kolei przeprażano do tlenków i ważono. Z masy otrzymanego tlenku wyliczano rozpuszczalność azelainianów w wodzie. Otrzymane wyniki podano w tab. 2 i na ryc. 1.

Rozpuszczalności azelainianów lantanowców lekkich są bardzo zbliżone, najtrudniej rozpuszczalny jest azelainian ceru (III).

2. PRÓBY ROZDZIAŁU LANTANOWCÓW LEKKICH PRZEZ HOMOGENICZNE STRĄCANIE AZELAINIANÓW

Ze względu na małe iloczyny rozpuszczalności azelainianów lantanowców stosowano do prób frakcjonowanego strącania 1% roztwory lantanowców w przeliczeniu na tlenki. Zastosowano tzw. homogeniczny sposób strącania, a mianowicie do słabo kwaśnych roztworów soli lantanowców wprowadzano stechiometryczną ilość kwasu azelainowego

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	—	2,7030	32,8	12,0	55,2	2,7	1,2
1	2,8	0,7608	43,0	18,0	41,0	2,6	0,7
2	3,0	0,5279	42,0	16,0	42,0	2,6	0,7
3	4,4	0,3306	34,0	13,0	53,0	2,6	1,1
4	5,0	0,4886	30,0	10,0	60,0	3,0	1,5
5	6,0	0,1335	28,0	10,0	62,0	2,8	1,6
6	—	0,2744	16,1	6,2	77,7	2,6	3,6

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	—	3,2060	51,0	17,5	31,5	2,9	0,46
1	2,8	0,7704	60,0	20,0	20,0	3,0	0,25
2	3,0	0,5074	60,0	20,0	20,0	3,0	0,25
3	3,9	0,4742	60,0	20,0	20,0	3,0	0,25
4	4,6	0,2907	55,0	19,0	26,0	2,4	0,35
5	5,8	0,4527	47,5	16,4	36,1	2,8	1,8
6	—	0,8193	26,0	10,0	64,0	2,6	1,8

oraz nadmiar mocznika. Przy ogrzewaniu roztworu w temp. 92°C rozkładają się mocznik zobojętniał stopniowo roztwór.

W miarę zobojętniania roztworu zaczynał się wytrącać osad azelainianów lantanowców. Otrzymany osad był drobnokrystaliczny, dobrze

i szybko sączący się i łatwy do przemycia. Osad odsączano, przemywano i suszono. Przesącz ogrzewano dalej w temp. 92°C do wytrącenia się następnej frakcji itd. Ostatni przesącz gotowano z kwasem solnym do całkowitego rozłożenia mocznika, a pozostałe w roztworze lantanowce strącano w postaci szczawianów. Osady wszystkich frakcji przeprażano do tlenków i ważono. Skład poszczególnych frakcji analizowano na spektrofotometrze Uvispek firmy Hilger. Neodym oznaczano przy

Tabela 5

Nr frakcji	pH	Masa w g Ln ₂ O ₃	% 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 ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	La ₂ O ₃		
0	—	1,1200	63,0	20,0	17,0	3,15	0,2
1	2,7	0,6012	67,1	21,2	11,7	3,2	0,14
2	3,0	0,4137	66,2	21,1	12,7	3,2	0,15
3	3,4	0,4221	65,0	20,1	14,9	3,25	0,18
4	4,2	0,3144	63,0	20,0	17,0	3,15	0,2
5	5,2	0,2885	47,0	17,5	35,5	2,7	0,55
6	—	0,0524	14,0	6,5	79,0	2,1	3,9

Tabela 6

Nr frakcji	pH	Masa w g Ln ₂ O ₃	% 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 ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	La ₂ O ₃		
0	—	3,4902	10,5	4,3	85,2	2,4	5,7
1	3,0	0,5940	16,0	6,5	75,5	2,8	3,0
2	3,3	0,5851	14,0	6,0	80,0	2,3	4,0
3	3,9	0,6060	10,5	4,5	85,0	2,3	5,7
4	5,4	0,5702	8,2	3,6	87,2	2,3	6,8
5	6,0	0,7426	5,6	2,8	91,6	2,0	10,9
6	—	0,3048	1,8	0,8	97,4	2,2	27,0

$\lambda = 5752 \text{ \AA}$, prazeodym przy $\lambda = 4440 \text{ \AA}$. Zawartość lantanu obliczano jako dopełnienie do 100% po uprzednim sprawdzeniu na spektrografii, że mieszanina tlenków nie zawierała lantanowców ciężkich i itru.

Fracjonowanemu strącaniu poddawano mieszaniny tlenków zawierających lantan, prazeodym i neodym. Pierwsze frakcje z każdej serii były wzbogacone w neodym i prazeodym, a końcowe — w lantan. Z poszczególnych rozdzielów gromadzono z jednej strony frakcje bogate w dydym, a z drugiej — w lantan i poddawano je dalszemu frakcjonowaniu, aż do otrzymania koncentratów lantanu i dydymu.

Otrzymane wyniki przedstawiono w tab. 3—6.

Rozdział mieszaniny lantanowców lekkich przeprowadzano analogicznie jak poprzednie rozdziały, z tym że kwas azelainowy wprowadzano porcjami. Uzyskany w ten sposób rozdział jest nieco lepszy niż poprzednie. Otrzymane wyniki podane w tab. 7.

Tabela 7

Nr frakcji	Masa w g Ln ₂ O ₃	% 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 ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	La ₂ O ₃		
0	2,6120	32,8	12,0	55,2	2,7	1,2
1	0,4566	47,0	17,0	36,0	2,8	0,56
2	0,6344	42,0	16,5	41,5	2,5	0,70
3	0,3733	30,0	11,5	58,5	2,6	1,4
4	0,3238	26,0	10,5	63,5	2,5	1,7
5	0,3195	19,5	8,0	72,5	2,4	2,5
6	0,3104	13,0	5,2	87,8	2,5	7,2
7	0,2880	7,5	3,3	89,2	2,3	8,3

Przy użyciu kwasu azelainowego jako odczynnika strącającego, zastosowując podany sposób postępowania można otrzymać ok. 90% dydym i ok. 98% lantan Para Nd—Pr nie ulega rozdziałowi.

PISMIENICTWO

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

РЕЗЮМЕ

Исследовались условия возникновения азелиновокислых солей La, Ce, Pr, Nd, Sm, Y и их растворимость в воде при комнатной температуре. Растворимость азелиновокислых солей легких редкоземельных элементов в воде равна 10⁻⁵М. Наиболее труднорастворимым является азелиновокислый церий, самым легкорастворимым — азелиновокислый иттрий.

Предпринята попытка разделения легких редкоземельных элементов осаждением азелиновокислых солей из слабокислого гомогенного раствора, содержащего хлориды лантанидов, эквивалентное количество азелиновой кислоты и избыток мочевины. Осаждение проводилось при температуре разложения мочевины около 92°C.

Первые из полученных реакций обогащаются неодимом и празеодимом, последние — лантаном.

Повторение несколько раз этой операции приводит к получению 98% лантана и около 90% концентрата дидима.

SUMMARY

The formation conditions of azelates of La, Ce, Pr, Nd, Sm and Y were studied and their solubilities in water, at room temperature, were determined. The solubilities of azelates of the lighter lanthanons were found to be of the order of 10^{-5} mole per litre. The solubility of yttrium azelate was found to be highest. Cerium azelate was found to be least soluble.

Attempts were made at separating the lighter lanthanon by homogeneous precipitation of their azelates. Azelaic acid and excess of urea were added to slightly acidic solutions of lanthanon salts. The fractionation of the lanthanons was carried out at 92°C. Several repetitions of this procedure permitted to obtain ca. 98 per cent lanthanum and ca. 90 per cent concentration of didymium.

I. P. Brzyska, W. Hubicki, Instytut Chemii, Akad. Nauk CCCP, Moskwa		L. Brzyska, W. Hubicki, Instytut Chemii, Akad. Nauk CCCP, Moskwa		L. Brzyska, W. Hubicki, Instytut Chemii, Akad. Nauk CCCP, Moskwa	
№	№	№	№	№	№
1	1	1	1	1	1
2	2	2	2	2	2
3	3	3	3	3	3
4	4	4	4	4	4
5	5	5	5	5	5
6	6	6	6	6	6
7	7	7	7	7	7
8	8	8	8	8	8
9	9	9	9	9	9
10	10	10	10	10	10
11	11	11	11	11	11
12	12	12	12	12	12
13	13	13	13	13	13
14	14	14	14	14	14
15	15	15	15	15	15
16	16	16	16	16	16
17	17	17	17	17	17
18	18	18	18	18	18
19	19	19	19	19	19
20	20	20	20	20	20
21	21	21	21	21	21
22	22	22	22	22	22
23	23	23	23	23	23
24	24	24	24	24	24
25	25	25	25	25	25
26	26	26	26	26	26
27	27	27	27	27	27
28	28	28	28	28	28
29	29	29	29	29	29
30	30	30	30	30	30
31	31	31	31	31	31
32	32	32	32	32	32
33	33	33	33	33	33
34	34	34	34	34	34
35	35	35	35	35	35
36	36	36	36	36	36
37	37	37	37	37	37
38	38	38	38	38	38
39	39	39	39	39	39
40	40	40	40	40	40
41	41	41	41	41	41
42	42	42	42	42	42
43	43	43	43	43	43
44	44	44	44	44	44
45	45	45	45	45	45
46	46	46	46	46	46
47	47	47	47	47	47
48	48	48	48	48	48
49	49	49	49	49	49
50	50	50	50	50	50