

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

Wanda BRZYSKA, Włodzimierz HUBICKI

**Studia nad rozpuszczalnością alkanodwukarboksylianów
lantanowców lekkich. VIII. Sebacyniany**

Исследование растворимости предельных двуосновных кислот
легких редкоземельных элементов. VIII. Себациновокислые соли

On the Solubility of some Lanthanon Salts of Alkanodicarboxylic Acids.
VIII. Sebacates

Sebacyniany lantanowców są solami praktycznie nierozpuszczalnymi w wodzie [1], dobrze rozpuszczalnymi w kwasach mineralnych na gorąco. W literaturze jest brak danych ilościowych dotyczących rozpuszczalności. Sebacyniany lantanowców tworzą sole uwodnione, które można otrzymać przez gotowanie roztworów chlorków ziem rzadkich z sebacynianem amonu [2]. Sebacyniany nie tworzą kompleksów ani z kwasem sebacynowym, ani z sebacynianem amonu.

Kwas sebacynowy może być użyty do całkowitego oddzielenia ziem rzadkich od innych pierwiastków. Whittemore i James [3] używali kwasu sebacynowego do ilościowego oznaczania itru, a Smith i James [4] do oddzielania ziem rzadkich od toru.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. BADANIE ROZPUSZCZALNOŚCI SEBACYNIANÓW LANTANOWCÓW
LEKKICH I ITRU

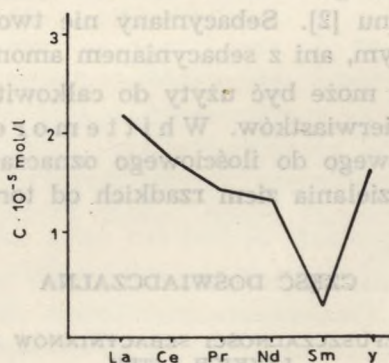
Sebacyniany La, Ce, Pr, Nd, Sm i Y otrzymywano ze słabo kwaśnych roztworów, zawierających chlorek danego lantanowca, stechiometryczną ilość kwasu sebacynowego i nadmiar mocznika w temp. 92°C, przy intensywnym mieszaniu. Przy $pH = 2,8-3,1$ zaczynały się wytrącać sebacyniany. Przy $pH = 5,5$ kończono strącanie osadów. Drobnokrystaliczny

osad sebacynianów odsączano, przemywano wodą i suszono w temp. ok. 180°C celem otrzymania soli bezwodnych. Skład otrzymanych preparatów sprawdzano przez wyznaczenie doświadczalne współczynnika a_d , określającego stosunek masy soli do masy otrzymanego z niej tlenku, i porównywano ze współczynnikiem wyliczonym teoretycznie a_t . Otrzymane wyniki podano w tab. 1.

Tabela 1

Sól	a_d	a_t
$\text{La}_2 (\text{C}_8\text{H}_{16}\text{C}_2\text{O}_4)_3$	2,703	2,695
$\text{Ce}_2 (\text{C}_8\text{H}_{16}\text{C}_2\text{O}_4)_3$	2,575	2,559
$\text{Pr}_2 (\text{C}_8\text{H}_{16}\text{C}_2\text{O}_4)_3$	2,604	2,592
$\text{Nd}_2 (\text{C}_8\text{H}_{16}\text{C}_2\text{O}_4)_3$	2,650	2,642
$\text{Sm}_2 (\text{C}_8\text{H}_{16}\text{C}_2\text{O}_4)_3$	2,580	2,584
$\text{Y}_2 (\text{C}_8\text{H}_{16}\text{C}_2\text{O}_4)_3$	3,443	3,447

Celem wyznaczenia rozpuszczalności sebacynianów La, Ce, Pr, Nd, Sm i Y w wodzie wsypywano odpowiednią sól do kolby z wodą redystylowaną i mieszano do ustalenia się równowagi. Następnie pobierano próbki po 500 ml nasyconego roztworu, odparowywano do 50 ml i z roztworu wytrącano lantanowce w postaci szczawianu, który z kolei przeprażano do tlenku i ważono. Z masy otrzymanego tlenku wyliczano rozpuszczalność sebacynianów w wodzie.



Ryc. 1. Rozpuszczalność sebacynianów lantanowców lekkich w wodzie

Celem sprawdzenia, czy przy wytrącaniu szczawianów z zateżonego dziesięciokrotnie roztworu nie ma strat, które mogłyby wpłynąć na obniżenie wyników, pomiary rozpuszczalności prowadzono w inny jeszcze sposób, a mianowicie 500 ml nasyconego roztworu odparowywano sto-

pniowo aż do otrzymania suchej pozostałości w tyglu, a następnie prażono do tlenku i tlenek ważono. Wyniki uzyskane na tej drodze były zgodne z wynikami otrzymanymi metodą szczawianową. Podano je w tab. 2 i na ryc. 1.

Tabela 2

Sól	t°	Rozpuszczalność soli w wodzie	
		w g/l	w m/l
La ₂ (C ₈ H ₁₆ C ₂ O ₄) ₃	21,5	0,0200	2,23 · 10 ⁻⁵
Ce ₂ (C ₈ H ₁₆ C ₂ O ₄) ₃	17,5	0,0158	1,79 · 10 ⁻⁵
Pr ₂ (C ₈ H ₁₆ C ₂ O ₄) ₃	22	0,0127	1,44 · 10 ⁻⁵
Nd ₂ (C ₈ H ₁₆ C ₂ O ₄) ₃	21,5	0,0120	1,36 · 10 ⁻⁵
Sm ₂ (C ₈ H ₁₆ C ₂ O ₄) ₃	22	0,0024	2,72 · 10 ⁻⁶
Y ₂ (C ₈ H ₁₆ C ₂ O ₄) ₃	23	0,0145	1,86 · 10 ⁻⁵

Sebacyniany lantanowców lekkich są solami bardzo trudno rozpuszczalnymi w wodzie. Rozpuszczalności ich są bardzo zbliżone. Najtrudniej rozpuszczalny jest sebacynian samaru.

2. PRÓBY ROZDZIAŁU LANTANOWCÓW LEKKICH PRZEZ HOMOGENICZNE STRĄCANIE SEBACYNIANÓW

Ze względu na małe iloczyny rozpuszczalności sebacynianów lantanowców stosowano do prób frakcjonowanego strącania 1% roztwory lantanowców w przeliczeniu na tlenki. Zastosowano tzw. homogeniczny sposób strącania. Do słabo kwaśnego roztworu soli lantanowców wprowadzano mocznik i dozowano małymi porcjami kwas sebacynowy. Przy ogrze-

Tabela 3

Nr frakcji	Masa w g Ln ₂ O ₃	% w osadzie			$\frac{Nd_2O_3}{Pr_6O_{11}}$	$\frac{La_2O_3}{Di_2O_3}$
		Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	La ₂ O ₃		
0	2,6990	32,8	12,0	55,2	2,7	1,2
1	0,2796	51,0	18,0	31,0	3,2	0,45
2	0,3380	48,0	17,0	35,0	2,8	0,54
3	0,3208	45,0	16,0	39,0	2,8	0,64
4	0,5043	38,0	14,0	48,0	2,7	0,97
5	0,3368	35,0	13,0	52,0	2,7	1,1
6	0,3022	30,0	12,0	58,0	2,5	1,38
7	0,3162	17,0	7,0	76,0	2,4	3,15
8	0,2540	6,0	3,0	91,0	2,0	15,0

waniu roztworu w temp. 92°C rozkładający się mocznik zobojętniał roztwór i przy odpowiednim pH wytrącał się osad sebacynianów. Po odsączeniu osadu roztwór zakwaszono do $pH = 2,5$ i wprowadzano następną porcję kwasu sebacynowego i ogrzewano dalej w temp. 92°C do powstania nowej porcji osadu itd. Tak postępowano do momentu wprowadzenia

Tabela 4

Nr frakcji	Masa w g Ln_2O_3	% w osadzie			$\frac{Nd_2O_3}{Pr_6O_{11}}$	$\frac{La_2O_3}{Di_2O_3}$
		Nd_2O_3	Pr_6O_{11}	La_2O_3		
0	2,7300	52,0	18,0	30,0	3,0	0,43
1	0,2455	68,0	21,0	11,0	3,3	0,12
2	0,2081	66,0	21,0	13,0	3,1	0,15
3	0,2178	65,0	20,0	15,0	3,25	0,18
4	0,1915	63,1	19,0	17,9	3,3	0,22
5	0,1918	60,0	18,0	21,0	3,3	0,27
6	0,2172	59,0	18,0	23,0	3,3	0,3
7	0,3203	58,0	18,0	24,0	3,3	0,32
8	0,2012	58,0	18,0	24,0	3,3	0,32
9	0,8910	42,0	16,0	42,0	2,6	0,72

Tabela 5

Nr frakcji	Masa w g Ln_2O_3	% w osadzie			$\frac{Nd_2O_3}{Pr_6O_{11}}$	$\frac{La_2O_3}{Di_2O_3}$
		Nd_2O_3	Pr_6O_{11}	La_2O_3		
0	4,3601	76,0	19,0	5,0	4,0	0,05
1	0,5888	79,0	16,0	5,0	4,9	0,05
2	0,5584	78,0	17,0	5,0	4,6	0,05
3	0,6060	78,0	17,5	4,5	4,5	0,04
4	0,5844	78,0	18,0	4,0	4,3	0,04
5	0,5540	78,0	18,5	3,5	4,2	0,04
6	0,5882	76,0	19,5	4,5	3,9	0,04
7	0,6048	73,0	20,5	6,5	3,6	0,07
8	0,2636	62,0	22,0	16,0	2,8	0,19

dzenia stechiometrycznej ilości kwasu sebacynowego. Pozostałe w roztworze lantanowce wytrącano w postaci szczawianów. Osady wszystkich frakcji suszono, przeprażano do tlenków i ważono. Skład poszczególnych frakcji analizowano na spektrofotometrze Uvispek firmy Hilger. Neodym analizowano 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 poddano mieszaniny tlenków zawierających lantan, prazeodym i neodym. Pierwsze frakcje z każdej serii wzbogacały się 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 uzyskania koncentratów dydymu i lantanu.

Tabela 6

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	4,6012	7,3	6,0	86,7	1,2	6,5
1	0,6292	15,5	12,0	72,5	1,3	3,7
2	0,5880	13,0	10,0	77,0	1,3	3,77
3	0,5948	11,0	9,0	80,0	1,2	4,0
4	0,3592	8,0	7,0	85,0	1,2	5,7
5	0,6204	6,0	5,0	89,0	1,2	8,1
6	0,7620	4,5	4,0	91,5	1,1	10,7
7	0,7120	1,7	1,4	96,9	1,2	31,2
8	0,3556	0,4	0,4	99,2	1,0	124,0

Przy stosowaniu kwasu sebacynowego do rozdzielu lantanowców metodą homogenicznego strącania można otrzymać ok. 99% lantan oraz ok. 95% koncentrat dydymu. Para Nd—Pr praktycznie nie ulega rozdziałowi.

PIŚMIENNICTWO

1. Рябчиков Д. И., Терентьева Е. А.: Извест. Акад. Наук СССР, 44, 55 (1949).
2. Whittemore C. F., James C.: J. Chem. Soc., 35, 125 (1913).
3. Whittemore C. F., James C.: J. Chem. Soc., 34, 772 (1912).
4. Smith T. O., James C.: J. Am. Chem. Soc., 34, 281 (1912).

РЕЗЮМЕ

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

Растворимость себациновокислых солей легких редкоземельных элементов в воде равна 10⁻⁵М, себациновокислого самария — 10⁻⁶М.

Предпринята попытка разделения легких редкоземельных элементов осаждением себациновокислых солей слабокислого гомоген-

ного раствора, содержащего хлориды лантанидов, эквивалентное количество себациновой кислоты и избыток мочевины. Осаждение проводилось при температуре разложения мочевины около 92°C.

Повторение несколько раз этой операции приводит к получению почти 99% лантана и 95% дидима.

SUMMARY

The formation conditions of sebacates of La, Ce, Pr, Nd, Sm, and Y were studied and their solubilities in water, at room temperature, were determined. The solubilities of sebacates of lighter lanthanons were found to be of the order of 10^{-5} mole per litre, the solubility of samarium sebacate being of the order of 10^{-6} mole per litre.

Attempts were made at separating the sebacates. Excess of urea was added to slightly acidic solutions of lanthanon salts, and then sebacic acid introduced gradually, each portion amounting to about one tenth of the stoichiometric quantity. Head fractions were found to be enriched in praseodymium and neodymium, the final fractions — in lanthanum. This procedure permitted to obtain ca. 99 per cent lanthanum and ca. 95 per cent didymium.

РЕЗЮМЕ