

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

Barbara FRANK, Włodzimierz HUBICKI

Frakcjonowanie tiowęglanów lantanowców

Дробное осаждение тиокарбонатов лантанидов

Fractional Precipitation of the Rare Earth Thiocarbonates

Tiowęglany potasowców i wapniowców są połączeniami bardzo nietrwałymi, rozkładającymi się na powietrzu pod wpływem dwutlenku węgla, tlenu powietrza i pary wodnej. Prawdopodobnie z powodu tej właściwości dotąd nie zajmowano się problemem syntezy tiowęglanów lantanowców.

Stwierdziliśmy, że tiowęglany lantanowców powstają wówczas, gdy obojętny roztwór soli lantanowców zadaje się świeżo sporządzonym roztworem tiowęglanu sodu, przy czym, zależnie od lantanowca, tworzą się osady żółte, zielone lub różowopomarańczowe, ciężkie, opadające szybko na dno naczynia, zupełnie różne od osadów wodorotlenków tych pierwiastków. Tiowęglany lantanowców po odsączeniu bardzo szybko rozkładają się z wydzieleniem siarkowodoru, dwusiarczku węgla i siarki, przechodząc prawdopodobnie w mieszaninę wodorotlenków i węglanów. Dokonane pomiary potencjometryczne miareczkowania wskazują w wypadku itru, że tworzy się tiowęglan $Y_2(CS_3)_3 \cdot nH_2O$.

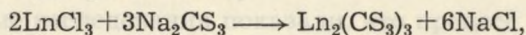
W doświadczeniach głównie starano się wykazać, czy tiowęglany lantanowców różnią się rozpuszczalnością i czy można ewentualnie zastosować je do frakcjonowanego rozdzielania tych pierwiastków.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Tiowęglan sodu spreparowano według przepisu podanego w piśmiennictwie [1]. Do prób używano zawsze świeżych roztworów tiowęglanu oraz obojętnych roztworów lantanowców, nie zawierających ceru, a za-

wierających ok. 1% lantanu. Stosowano standardowe roztwory chlorków lantanowców, zawierające 100 g Ln_2O_3 /l. pH roztworów wyjściowych wynosiło 6,5.

Zakładając, że reakcja pomiędzy tiowęglanem sodu a roztworem LnCl_3 zachodzi według równania



a ciężar drobinowy $\text{Ln}_2\text{O}_3 = 350$ jednostek atomowych, postępowano w sposób następujący:

1. Do próbki roztworu LnCl_3 dodawano za każdym razem nieco więcej niż 1/5 stechiometrycznej ilości roztworu Na_2CS_3 , np. do 100 ml roztworu, zawierającego 10 g LnCl_3 , wkraplano przy ciągłym mieszaniu na zimno po 10 ml roztworu 15 g Na_2CS_3 w 50 ml wody. Z przesączu po piątej frakcji strącano pozostałe lantanowce kwasem szczawiowym.

2. Do próbki LnCl_3 o stężeniu 100 g Ln_2O_3 /l dodawano w dwóch równych porcjach nieco większą niż stechiometryczna ilość roztworu Na_2CS_3 (15 g/50 ml). Z przesączu po obu frakcjach resztę lantanowców strącano kwasem szczawiowym.

3. Próbkę roztworu LnCl_3 zadawano nieco większą niż stechiometryczną ilością roztworu Na_2CS_3 . Osad odsączano, a z przesączu strącano pozostałe lantanowce kwasem szczawiowym.

Uzyskane wyniki są podane w tab. 1—3, gdzie zaznaczono też składy tlenków wyjściowych.

Tabela 1

Kolejna frakcja	Masa osadu	Na_2CS_3 g	Pr_6O_{11} %	Nd_2O_3 %	Sm_2O_3 %	Ln_2O_3 %	La_2O_3 %
tlenek wyjściowy	9,9550	3	12,16	59,58	13,95	14,22	1,00
I	1,9953	3	6,77	38,86	22,20	32,22	—
II	1,6350	3	7,88	43,91	21,56	26,65	—
III	1,8375	3	9,71	57,08	17,95	15,26	—
IV	1,7212	3	13,91	71,43	10,14	4,52	—
V	2,0442	3	19,02	77,82	3,04	—	—
VI	0,7218	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	32,64	48,25	—	—	19,12

Z zestawienia w tab. 1 wynika, iż w miarę postępowania procesu frakcjonowania w osadach rośnie procent prazeodymu, maleje zaś samaru i lantanowców ciężkich. Lantan wytrąca się w ostatniej frakcji.

Fracje bogate w samar i lantanowce ciężkie zebrano razem i proces ponowiono (tab. 2). W obu przypadkach uzyskano w pierwszych frakcjach wzbogacenie w samar i lantanowce ciężkie, natomiast we frakcjach końcowych — w prazeodmy i neodmy.

Tabela 2

Kolejna frakcja	Masa osadu	Na ₂ CS ₃ g	Pr ₆ O ₁₁ %	Nd ₂ O ₃ %	Sm ₂ O ₃ %	Ln ₂ O ₃ %
tlenek wyjściowy	10,0237	7,5	7,93	46,31	20,90	24,74
I	3,6397	7,5	3,66	26,74	24,91	44,69
II	4,7286	7,5	7,09	50,39	22,70	19,18
III	1,6555	H ₂ C ₂ O ₄	17,58	75,54	4,27	2,61
tlenek wyjściowy	3,6061	—	3,66	26,74	24,91	44,69
I	2,7564	5,4	2,66	19,90	29,09	48,39
II	0,8497	H ₂ C ₂ O ₄	9,52	55,60	19,19	15,69

Trzecia seria strąceń z frakcji bogatych w samar i lantanowce ciężkie nie doprowadziła do całkowitego oddzielenia prazeodymu i neodymu, łączna ich zawartość wynosiła 22,5%.

Z połączenia frakcji uboższych w samar, bez frakcji bogatej w lantan, z rozdziału pierwszego sporządzono roztwór chlorków i powtórnie przeprowadzono frakcjonowanie z Na₂CS₃, co dało w rezultacie w trzeciej frakcji mieszaninę, w której 98% stanowiły prazeodym i neodym (tab. 3).

Tabela 3

Kolejna frakcja	Masa osadu	Na ₂ CS ₃ g	Pr ₆ O ₁₁ %	Nd ₂ O ₃ %	Sm ₂ O ₃ %	Ln ₂ O ₃ %
tlenek wyjściowy	11,5268	—	18,44	69,42	7,57	3,66
I	2,8977	7,5	9,84	55,98	16,74	17,44
II	2,7870	7,5	11,91	71,22	16,24	1,63
III	5,8421	H ₂ C ₂ O ₄	20,28	77,76	1,62	0,34
tlenek wyjściowy	7,2797	—	16,68	77,27	2,20	0,84
I	4,5907	11,0	17,67	79,70	4,61	—
II	2,6890	H ₂ C ₂ O ₄	24,52	75,91	—	—

Fracjonowanie mieszanin bogatych w neodym i prazeodym doprowadziło tylko do usunięcia samaru i lantanowców cięższych, natomiast skład procentowy neodymu i prazeodymu mało się różnił.

Fracjonowanie tiowęglanów lantanowców, jak z tego wynika, jest nadzwyczaj efektywne. Można uzyskać szybkie wzbogacenie lantanowców ciężkich i szybkie oddzielenie małych ilości lantanu od lantanowców.

Ponieważ stwierdzono, że w miarę dodawania Na₂CS₃ pH zasadowych roztworów rosło, postanowiono wyznaczyć potencjometrycznie progi wytrącania się osadów tiowęglanów lantanu, neodymu, samaru i itru.

Tabela 4

Badany pierwiastek	Normalność roztworów LnCl_3	Ilość poranego roztworu LnCl_3 ml	Ilość dodanego $\text{ln Na}_2\text{CS}_3$	pH roztworu wyjściowego	pH pierwszego zmętnienia	pH po strąceniu	Ilość tlenu w 25 ml	Ilość tlenu w g w przesączu	Barwa osadu
I Lantan	1,17	25	29,5	2,8	7,8	8,0	1,8961	0,8961	żółty
II Lantan	1,17	25	50,0	2,8	7,8	8,2	1,6493	0,1557	—
I Itr	0,86	25	22,0	1,6	6,9	7,5	0,6816	0,0810	różowopomarańczowy
II Itr	0,86	25	50,0	1,6	6,7	10,0	0,6816	—	czowy
I Neodym	1,00	25	25,0	2,8	7,1	7,7	1,4020	0,4504	różowopomarańczowy
II Neodym	1,00	25	55,0	2,8	7,1	9,1	1,4020	0,0016	czowy
I Samar	1,00	25	25,0	2,8	6,6	6,9	1,4235	0,6707	żółty
II Samar	1,00	25	50,0	2,8	6,6	7,4	1,4235	0,0300	—

Pobrano po 25 ml 1n roztworów chlorków wspomnianych pierwiastków ziem rzadkich i miareczkowano, silnie mieszając 1n roztworami tiowęglanu sodowego. pH roztworów mierzono przy układzie elektrod szklanej i kalomelowej. Lantan w tych warunkach zaczął się wytrącać przy pH 7,8. Po dodaniu stechiometrycznej ilości wytrąciła się zaledwie połowa lantanu. Neodym zaczął się wytrącać przy pH 7,1, a samar przy pH 6,6. Do całkowitego wytrącenia tych pierwiastków potrzeba było prawie dwukrotnej stechiometrycznej ilości tiowęglanu. Tiowęglan itru zaczął wytrącać się przy pH 6,9 i wytrącił się zupełnie przy dodaniu stechiometrycznej ilości tiowęglanu sodu. Wyniki podaje tab 4.

Strącanie tiowęglanów lantanowców przy kontrolowanym pH może prowadzić do jeszcze lepszych wyników. Przeprowadzone badania wskazują, że rozpuszczalność tiowęglanów lantanowców wzrasta w kierunku od lutetu do lantanu, a więc odwrotnie niż przy węglanach, przy czym węglany lantanowców ciężkich w roztwórce węglanu sodowego są rozpuszczalne, natomiast tiowęglany lantanowców ciężkich w roztworach Na_2CS_3 prawdopodobnie — nierozpuszczalne.

Fracjonowane strącanie lantanowców przy pomocy tiowęglanu z powodzeniem możemy wykorzystać do oddzielenia lantanowców ciężkich od lekkich, wówczas gdy lekkich jest mało, oraz do oddzielenia itru od lantanu.

Dalsze prace nad tiowęglanami lantanowców, ich składem i właściwościami są w toku.

PIŚMIENNICTWO

1. Gmelins Handbuch d. Anorg. Chemie, Syst., nr 21, s. 775.

РЕЗЮМЕ

Констатировано, что простые соли лантанидов со свежеприготовленным тиокарбонатом натрия образуют тяжелые осадки, быстро оседающие на дно посуды. Состав этих осадков не определяли и, вероятно, они образованы из нормальных тиокарбонатов, которые на воздухе быстро разлагаются. Дробное осаждение тиокарбонатов редкоземельных элементов позволяет проводить быстрое отделение иттриевой группы от цериевой и лантана от остальных лантанидов.

SUMMARY

The authors stated that the solution of simple lanthanon salts together with the solution of freshly prepared sodium thiocarbonate form heavy precepitates rapidly falling on the bottom of vessel. The composition of these precepitates have not been determined but it seems that they are normal thiocarbonates which decompose rapidly in the air. The fractional precipitation of rare earth thiocarbonates gives the possibility of a rapid separation of yttrium earths from cerium ones and of lanthanum from other lanthanons.