

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN—POLONIA

VOL. XXIII, 10

SECTIO AA

1968

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

Wanda BRZYSKA, Włodzimierz HUBICKI

**Studia nad rozpuszczalnością alkanodwukarboksylanów
lantanowców lekkich. IV. Adypiniany**

Исследование растворимости предельных двуосновных кислот
легких редкоземельных элементов. IV. Адипиновокислые соли

On the Solubility of some Lanthanon Salts of Alkanodicarboxylic Acids.
IV. Adipates

Na temat soli lantanowców z kwasem adypinowym jest bardzo mało wzmianek w literaturze. Riabczykow i Tierientiewa [1] donoszą, że kwas adypinowy tworzy trudno rozpuszczalne sole z lantanowcami. Otrzymuje się je przez działanie adypinianu amonu na sole lantanowców na gorąco. Kwas adypinowy tworzy z pierwiastkami grupy itrowej rozpuszczalne kompleksy [1], a z grupą cerową trudno rozpuszczalne osady. Korenman i Sokołowa [2] obliczyli stałe trwałości kompleksów La, Sm i Eu z kwasem adypinowym.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. BADANIE ROZPUSZCZALNOŚCI ADYPINIANÓW LANTANOWCÓW LEKKICH

Adypiniany La, Ce, Pr, Nd, Sm i Y otrzymano w postaci krystalicznej z kwaśnych roztworów, zawierających chlorek odpowiedniego lantanowca, stechiometryczną ilość kwasu adypinowego i nadmiar mocznika w temp. 90°—92°C, przy silnym mieszaniu. Przy $pH = 3,5$ —3,8 zaczynał się strącać osad adypinianów. Krystaliczny osad odsączano, przeemywano wodą i suszono w temp. 150°C celem otrzymania soli bezwodnych. Skład preparatów sprawdzano przez wyznaczanie doświadczalnie współczynnika określającego stosunek masy soli do masy otrzymanego

z niej tlenku (a_d) i porównywano ze współczynnikiem obliczonym teoretycznie (a_t). Otrzymane wyniki podano w tab. 1.

Następnie celem wyznaczenia rozpuszczalności adypinianów La, Ce, Pr, Nd, Sm i Y w wodzie wsypywano odpowiednią sól do kolby z wodą

Tabela 1

Sól	a_d	a_t
La ₂ (C ₄ H ₈ C ₂ O ₄) ₃	2,200	2,180
Ce ₂ (C ₄ H ₈ C ₂ O ₄) ₃	2,083	2,070
Pr ₂ (C ₄ H ₈ C ₂ O ₄) ₃	2,105	2,098
Nd ₂ (C ₄ H ₈ C ₂ O ₄) ₃	2,138	2,143
Sm ₂ (C ₄ H ₈ C ₂ O ₄) ₃	2,112	2,102
Y ₂ (C ₄ H ₈ C ₂ O ₄) ₃	2,687	2,702

redestylowaną i mieszano do ustalenia się równowagi. 500 ml nasyconego roztworu odparowywano do objętości 50 ml i z gorącego roztworu wytrącano osad szczawianów, który przeprowadzano w tlenek i ważono. Na podstawie kilku powtarzalnych wyników z masy otrzymanego tlenku

Tabela 2

Sól	t°	Rozpuszczalność soli w wodzie	
		w g/l	w m/l
La ₂ (C ₄ H ₈ C ₂ O ₄) ₃	22	0,0868	$1,194 \cdot 10^{-4}$
Ce ₂ (C ₄ H ₈ C ₂ O ₄) ₃	22	0,1039	$1,46 \cdot 10^{-4}$
Pr ₂ (C ₄ H ₈ C ₂ O ₄) ₃	22,5	0,0768	$1,075 \cdot 10^{-4}$
Nd ₂ (C ₄ H ₈ C ₂ O ₄) ₃	23	0,1176	$2,449 \cdot 10^{-4}$
Sm ₂ (C ₄ H ₈ C ₂ O ₄) ₃	21	0,1009	$1,376 \cdot 10^{-4}$
Y ₂ (C ₄ H ₈ C ₂ O ₄) ₃	23	0,1043	$1,709 \cdot 10^{-4}$

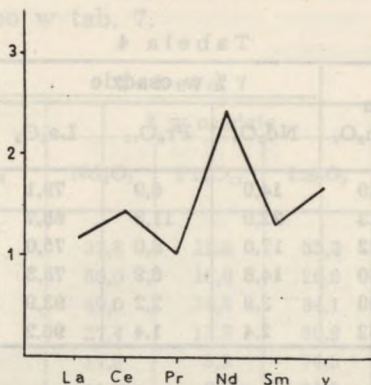
wyliczano rozpuszczalność adypinianów w wodzie. Uzyskane wyniki przedstawiono w tab. 2 i na ryc. 1.

Rozpuszczalności badanych adypinianów są bardzo zbliżone. Najlepiej rozpuszczalny jest adypinian neodymu.

2. PRÓBY ROZDZIAŁU LANTANOWCÓW LEKKICH PRZEZ HOMOGENICZNE STRĄCANIE ADYPINIANÓW

Ze względu na małe iloczyny rozpuszczalności adypinianów lantanowców stosowano do prób frakcjonowanego strącania 1% roztwory soli lantanowców w przeliczeniu na tlenki. Zastosowano tzw. homogeniczny

sposób strącania, mianowicie do słabo kwaśnych roztworów soli lantanowców wprowadzano stechiometryczną ilość kwasu adypinowego oraz nadmiar mocznika. Przy ogrzewaniu roztworu w temp. 92°C rozkłada się mocznik zobojętniał roztwór.



Ryc. 1. Rozpuszczalność adypinianów lantanowców lekkich w wodzie

W miarę zobojętniania roztworu zaczynał się wytrącać osad adypinianów. Otrzymany osad był krystaliczny, dobrze i szybko sączący się i łatwy do przemycia. Osad odsączano, przemycano gorącą wodą i suszono. Przesącz ogrzewano dalej w temp. 92°C do wytrącania się następnej frakcji itd. Ostatni przesącz gotowano z kwasem do rozłożenia

Tabela 3

Nr frakcji	pH	Masa w g Ln_2O_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_2O_3	Pr_6O_{11}	La_2O_3		
0	—	2,3004	32,8	12,0	55,2	2,7	1,2
1	3,7	0,3455	48,0	14,8	37,2	3,2	0,6
2	3,9	0,3950	49,0	15,2	35,8	3,2	0,56
3	4,1	0,3126	45,0	16,0	39,0	2,8	0,6
4	4,3	0,3554	29,6	14,1	56,3	2,1	1,3
5	4,9	0,3743	18,2	9,1	72,7	2,0	2,7
6	—	0,4248	11,2	5,3	83,5	1,4	5,0

mocznika, a pozostałe w roztworze lantanowce wytrącano w postaci szczawianów. Osady wszystkich frakcji przeprażano do tlenków. 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 zawierała lantanowców ciężkich i itru.

Frakcjonowanemu strącaniu poddano mieszaniny tlenków zawierających lantan, neodym i praeodym. Pierwsze wytrącane frakcje wzbogacały się w neodym i praeodym, a końcowe w lantan.

Tabela 4

Nr frakcji	pH	Masa w g Ln_2O_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_2O_3	Pr_6O_{11}	La_2O_3		
0	—	2,3020	14,0	6,9	79,1	2,0	3,8
1	3,6	0,5013	22,0	11,3	68,7	2,1	2,0
2	3,8	0,5562	17,0	8,0	75,0	2,1	3,0
3	4,3	0,7540	14,8	6,9	78,3	2,15	3,6
4	6,6	0,2260	3,9	2,2	93,9	1,8	15,4
5	—	0,1862	2,4	1,4	96,2	1,7	25,2

Tabela 5

Nr frakcji	pH	Masa w g Ln_2O_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_2O_3	Pr_6O_{11}	La_2O_3		
0	—	2,5032	51,0	16,8	32,2	3,0	0,47
1	3,8	0,3687	65,0	18,1	16,9	3,6	0,2
2	3,9	0,3660	62,0	16,9	21,1	3,68	0,27
3	4,1	0,2960	59,0	17,5	23,5	3,38	0,3
4	4,4	0,3424	58,5	17,9	23,6	3,26	0,39
5	6,0	0,3256	59,0	21,0	20,0	2,8	0,25
6	—	0,7850	28,0	14,0	58,0	2,0	1,3

Tabela 6

Nr frakcji	pH	Masa w g Ln_2O_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_2O_3	Pr_6O_{11}	La_2O_3		
0	—	2,6300	60,0	19,5	20,5	3,0	4,0
1	3,65	0,3870	78,0	20,0	2,0	3,9	49,0
2	3,75	0,4892	73,0	18,0	9,0	4,0	10,0
3	3,85	0,3642	72,0	19,0	9,0	3,8	10,0
4	4,2	0,4319	70,0	19,5	10,5	3,6	8,5
5	4,8	0,2764	69,0	20,0	11,0	3,45	8,1
6	—	0,6442	54,0	21,0	25,0	2,6	3,0

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.

Przeprowadzano także próby rozdzielу лантановцов lekkich przez frakcjonowane wytrącanie адипинанов, wprowadzając do roztворов соли лантановцов, zawierających mocznик, kwas адипиновый małymi порциями, а nie od razu w stechiometrycznej ilości. Sposób postępowania stosowano poza tym taki sam jak w poprzednich rozdzielach. Przebieg rozdzielу przedstawiono w tab. 7.

Tabela 7

Nr frakcji	Masa w g Ln_2O_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_2O_3	Pr_6O_{11}	La_2O_3		
0	3,0008	32,8	12,0	55,2	2,7	1,2
1	0,4514	56,0	18,0	26,0	3,1	0,35
2	0,5782	49,0	16,8	34,1	2,9	0,52
3	0,8528	27,4	13,3	60,3	2,0	1,52
4	0,4004	17,3	8,2	74,5	2,4	3,0
5	0,4882	11,3	7,2	81,5	1,4	5,0

Wyniki uzyskane tym sposobem są lepsze niż otrzymane w poprzednich rozdzielach, gdzie stosowano stechiometryczną ilość kwasu адипинового.

Stosując homogeniczny sposób strącania адипинанов лантановцов lekkich, można otrzymać prawie czysty дыдим і prawie czysty лантан. Para Nd—Pr praktycznie nie ulega rozdzielу.

ПИСЬМЕННИЦТВО

1. Рябчиков Д. И., Терентьева Е. А.: Извест. Акад. Наук СССР, **44**, 55 (1949).
2. Коренман И. М., Соколова Д. Н.: Труды по химии и хим. технол., **4**, 311 (1961).

РЕЗЮМЕ

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

Растворимость адипиновокислых солей легких лантанидов в воде равна 10^{-4}M . Наиболее растворимым является адипиновокислый неодим.

Предпринята попытка разделения легких редкоземельных элементов осаждением адипиновокислых солей из слабокислого гомо-

генного раствора, содержащего хлорид лантанидов, эквивалентное количество адипиновой кислоты и избыток мочевины. Осаждение проводилось при температуре разложения мочевины около 92°C. Первые из полученных фракций обогащаются неодимом и празеодимом, последние — лантаном. Повторение несколько раз этой операции приводит к получению относительно чистых лантана и дидима. Пара Nd—Pr не разделяется.

SUMMARY

The formation conditions of adipates of La, Ce, Pr, Nd, Sm and Y were investigated and their solubilities in water, at room temperature, were determined. The solubilities of adipates of the lighter lanthanons were found to be of the order of 10^{-4} mole per litre. The solubility of neodymium adipate was found to be highest. Attempts were made at separating the lighter lanthanons by homogenous precipitation of adipates. Adipic acid and excess of urea were added to slightly acidic solutions of lanthanons salts. The fractionation of the lanthanons was carried out at 92°C. Several repetitions of this procedure permitted to obtain almost pure lanthanum as well as almost pure didymium. Nd and Pr were inseparable by this technique.