

ANNALES  
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA  
LUBLIN—POLONIA

VOL XIX, 8

SECTIO AA

1964

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

Włodzimierz HUBICKI, Michalina DĄBKOWSKA,  
Janina CYGAN

**Próby uzyskiwania koncentratów samaru z mieszaniny pierwiastków  
ziem rzadkich na drodze homogenicznego wytrącania**

**Попытки получения концентратов самария со смеси редкоземельных  
элементов путем гомогенического осаждения**

**Versuche zur Erhaltung von Samariumkonzentraten aus Ceriterden  
durch homogene Fällung**

Metody wydzielania samaru z mieszaniny pierwiastków ziem rzadkich drogą redukcji związków samarowych do  $\text{Sm}^{2+}$  ewentualnie na drodze elektrolitycznej są wówczas efektywne i korzystne, jeżeli zostaną użyte jako produkt wyjściowy tlenki pierwiastków ziem rzadkich o zawartości co najmniej 20 do 40 % samaru. W przypadkach więc, kiedy rozporządzamy surowcem ubogim w samar, sprawa szybkiego uzyskania koncentratów samaru nabiera dużego znaczenia.

Klasyczne metody frakcjonowanej krystalizacji podwójnych azotanów amonowo- lub magnezowo-lantanowcowych nie dają możliwości szybkiego otrzymywania frakcji wzbogaconych w samar. Metoda zasadowego wytrącania pierwiastków ziem rzadkich wymaga wielu kolejnych operacji w celu uzyskania koncentratu samaru. Dotychczasowe jonitowe metody wzbogacania odpowiednich frakcji w samar są czasochłonne. Do szybszych metod należą bezsprzecznie metody ekstrakcyjne, ale te z kolei są kosztowne i wymagają specjalnej skomplikowanej aparatury.

Stosowana do dzisiaj w przemyśle metoda wytrącania podwójnych siarczanów sodowo- lub potasowo-lantanowcowych ma przede wszystkim na celu wydzielenie sumy lantanowców z roztworów uzyskanych przez rozтворzenie minerałów zawierających pierwiastki ziem rzadkich i równocześnie bywa stosowana do oddzielania lantanowców lekkich od

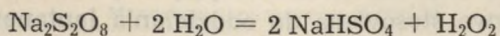
ciężkich, poprzez stopniowe dodawanie do roztworów soli lantanowców aż do zaniku prążków absorpcyjnych neodymu. Jednakże do uzyskania zadowalającego rozdziału należy powtarzać kilkunastokrotnie proces wytrącania.

Próby zastosowania metody wytrącania podwójnych siarczanów celem uzyskania frakcji bogatych w samar podjęliśmy poniekąd częściowo w oparciu o spostrzeżenia Marca [2], który stwierdził, że podwójne siarczany sodowo-lantanowe, -neodymowe i -prazeodymowe wytrącają się z roztworów natychmiast po zadaniu ich siarczanem sodu; samar i europ wytrącają się z roztworów w postaci podwójnych siarczanów dopiero po kilkunastu godzinach, gadolin zaś — po upływie kilku tygodni. Spostrzeżenia Marca o powolnym wytrącaniu się podwójnych siarczanów samaru i gadolinu odnoszą się tylko do czystych preparatów tych pierwiastków. W przypadkach roztworów mieszanin lantanowców, jak wykazuje praktyka, następuje współwytrącanie podwójnych siarczanów lantanowcowych, prawdopodobnie wskutek tego, że lantanowce lżejsze będące w przewadze ilościowej podczas wytrącania narzucają lantanowcom cięższą swoją strukturę krystaliczną i stan uwodnienia, a tym samym i szybkość wytrącania się kryształów mieszanych.

Postanowiliśmy wobec tego zastosować homogeniczny proces wytrącania podwójnych siarczanów lantanowców, dzięki któremu uzyskuje się, jak wiadomo, o wiele lepsze rozdziały lantanowców niż przy normalnym bezpośrednim wytrącaniu, unika się wówczas lokalnego przesylenia odczynnikami strącającymi. Przy tym w naszych próbach oparliśmy się na spostrzeżeniach dokonanych w naszej Katedrze, nie mających precedensu w literaturze. Mianowicie: zarówno siarczan amonu, jak i nadsiarczan sodu w pewnych warunkach mogą być zastosowane do homogenicznego wytrącania podwójnych siarczanów lantanowców.

Siarczan amonowy zachowuje się inaczej niż siarczany sodowy i potasowy podczas wytrącania podwójnych siarczanów. Przede wszystkim, siarczany lantanowco-amonowe w znacznym stopniu rozpuszczają się w miernie stężonych roztworach (20 %) siarczanu amonu, co wskazuje jednoznacznie na tworzenie się rozpuszczalnych kompleksów o stosunku  $\text{Ln}^{3+} : \text{SO}_4^{2-}$  mniejszym niż 1 : 4. Ponadto siarczan amonowy na zimno wytrąca podwójne siarczany o wiele wolniej niż siarczany sodowy.

Nadsiarczan sodowy z roztworami obojętnymi pierwiastków ziem rzadkich nie tworzy osadów w temp. pokojowej. Jeżeli jednak roztwory badane zostaną ogrzane do  $70^\circ\text{C}$ , to zaczyna się w nich wytrącać powoli osad podwójnych siarczanów, co jest następstwem rozkładu nadsiarczanu sodowego w myśl reakcji:



Z danych w piśmiennictwie [1, 3, 5] wynika, że szczególnie dobre rozdziały lantanowców lekkich od itru i lantanowców ciężkich uzyskuje się metodą frakcjonowanego wytrącania podwójnych siarczanów lantanowcowych przy równoczesnym zastosowaniu dość silnych czynników kompleksujących, takich jak NTA, EDTA lub z mniejszym skutkiem  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . W naszych badaniach zastosowaliśmy w roli czynników kompleksujących HDTA (kwas hydroksyetyloetylenodwuaminotrójoctowy) oraz mocznik. HDTA posiada tę kolosalną przewagę nad innymi kompleksonami, że można go w prosty sposób regenerować bez strat. Nie można go jednakże stosować wobec  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , gdyż rozkładałby się pod wpływem nadtlenu wodoru wydzielanego przy ogrzewaniu roztworów.

Mocznik, jak to również zostało stwierdzone w naszej Katedrze, tworzy w roztworach wodnych z lantanowcami dość trwałe kompleksy typu  $\text{Ln}[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_6^{3+}$ . Z roztworów soli ziem rzadkich w obecności mocznika siarczan amonowy wytrąca bardzo powoli osady w temp. pokojowej. Szybsze, ale tylko częściowe wytrącenie uzyskuje się po ogrzaniu roztworu do 60—70°C. Przy homogenicznym wytrącaniu siarczanów podwójnych amonowo-lantanowcowych za pomocą  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  można stosować, jak się okazało w próbach wstępnych, zarówno mocznik, jak i HDTA w roli czynników kompleksujących.

#### CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

##### ODCZYNNIKI I APARATURA

W badaniach naszych posługiwaliśmy się odczynnikami firmy FOCH Gliwice o stopniu czystości cz. d. a., kwasem HEDTA pochodzenia firmy Geigy New York oraz mieszaniną tlenków pierwiastków ziem rzadkich (z której usunięto cer i gros lantanu) o następującym składzie:

- 1) 10,53%  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , 49,53%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , 16,04%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , ok. 5%  $\text{La}_2\text{O}_3$ , reszta  $\text{Lc}_2\text{O}_3$ ;
- 2) 11,60%  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , 56,46%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , 17,12%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , ok. 5%  $\text{La}_2\text{O}_3$ , reszta  $\text{Lc}_2\text{O}_3$ .

Skład tlenków wyjściowych oraz skład poszczególnych frakcji był oznaczany spektrofotometrycznie na zawartość prazeodymu, neodymu i samaru (linie widmowe o długości fal: Pr — 4444 Å, Nd — 5752 Å, Sm — 4016 Å) przy użyciu spektrofotometru Hilgera-Uvispek, Londyn.

Do większości prób przygotowywano roztwory chlorków lantanowców przez rozтворzenie 100 g  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  w HCl (azeotrop), odparowanie zawartości do suchości i następnie rozpuszczenie otrzymanych chlorków w 200 ml wody destylowanej. Do prób z nadsiarczanem sodowym stosowano octany lantanowców, uzyskane z tlenków o składzie 2) przez

roztworzenie ich w stechiometrycznej ilości lodowatego  $\text{CH}_3\text{COOH}$  i rozpuszczenie w odpowiedniej ilości wody destylowanej.

Przy wszelkich obliczeniach stechiometrycznych umownie przyjmowano 150 za średni ciężar atomowy badanych lantanowców.

#### TOK POSTĘPOWANIA I WYNIKI

Przeprowadzono następujące próby homogenicznego wytrącania podwójnych siarczanów lantanowcowo-amonowych lub -sodowych (przy tym każda z prób była powtarzana kilkakrotnie; wyniki liczbowe podajemy przykładowo dla poszczególnych rodzajów prób).

#### I. Wytrącanie podwójnych siarczanów lantanowcowo-amonowych w obecności mocznika

Do roztworów chlorków lantanowców (o stężeniu 100 g  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  w 200 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) dodano najpierw stechiometryczną ilość mocznika w stanie stałym (tak by stosunek  $\text{Ln} : \text{CO}(\text{NH}_2)_2$  wynosił jak 1 : 6) i następnie siarczan amonowy w stechiometrycznej ilości potrzebnej do przeprowadzenia lantanowców w podwójne siarczany  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Tego rodzaju tok postępowania prowadził do powolnego wytrącania się krystalicznego osadu, który po 48 godz. odpowiadał 20—25 % ilości lantanowców wyjściowych. Z przesączów, nawet po ogrzaniu do  $60^\circ\text{C}$ , osady nie wytrącały się; dopiero dodatek sodowej soli (siarczanu lub azotanu) powodował powolne wytrącanie się nowych porcji osadu z ogrzanego roztworu. Tabela 1 zawiera zestawienie procentowych zawartości poszczególnych frakcji otrzymanych tym sposobem: frakcja nr 1 — po 48 godz. w temp.  $20^\circ\text{C}$ ; frakcje nr 2-4 — po zadaniu porcjami 50%  $\text{NaNO}_3$  w temp.  $55^\circ\text{C}$ ; frakcja nr 5 — ostatni przesącz.

Tabela 1

| Frakcja<br>Nr    | Masa<br>$\text{Ln}_2\text{O}_3$<br>g | Zawartość                    |                                 |                              |                              |
|------------------|--------------------------------------|------------------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|                  |                                      | $\text{Nd}_2\text{O}_3$<br>% | $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$<br>% | $\text{Sm}_2\text{O}_3$<br>% | $\text{Lc}_2\text{O}_3$<br>% |
| 1                | 24,8                                 | 55,2                         | 13,1                            | 13,1                         | 18,6                         |
| 2                | 22,8                                 | 56,9                         | 12,7                            | 13,7                         | 16,7                         |
| 3                | 14,4                                 | 55,4                         | 11,7                            | 15,2                         | 17,7                         |
| 4                | 18,4                                 | 46,8                         | 8,9                             | 23,1                         | 21,2                         |
| 5                | 19,0                                 | 31,4                         | 5,2                             | 16,5                         | 46,8                         |
| tlenki wyjściowe | 100,0g                               | 49,23                        | 10,53                           | 16,04                        | 23,90                        |

Celem przekonania się, czy nie osiągnęłyby się lepszych wyników wprost przez swobodną krystalizację podwójnych siarczanów w obecności mocznika, przygotowano roztwór o analogicznym składzie i po 12 godz. odsączono pierwszy osad, a przesącz pozostawiono na roczny okres swobodnej krystalizacji. Wyniki analizy podane są w tab. 2.

Tabela 2

| Fracja           | Masa                                | Zawartość                           |                                      |                                     |                                     |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
|                  | Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>g | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% | Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub><br>% | Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% | Lc <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% |
| Osad             |                                     |                                     |                                      |                                     |                                     |
| po 12 godz.      | 6,40                                | 60,60                               | 13,01                                | 12,68                               | 14,25                               |
| po 1 roku        | 38,88                               | 60,14                               | 12,86                                | 14,23                               | 12,77                               |
| Przesącz         | 51,80                               | 37,60                               | 8,08                                 | 17,46                               | 36,68                               |
| Tlenki wyjściowe | 100,0 g                             | 49,53                               | 10,53                                | 16,04                               | 23,90                               |

## II. Wytrącanie siarczanów amonowo-lantanowcowych w obecności HEDTA

Do roztworów chlorków lantanowców dodawano tyle HEDTA, ażeby skompleksować 50 % lantanowców; roztwór doprowadzano do  $pH = 7$  za pomocą amoniaku. Następnie roztwór zadawano stechiometryczną ilością siarczanu amonu (156 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) i ogrzewano do 60°C. Powstałe osady zawierały 30—40 % pobranych do wytrącenia lantanowców. Tabela 3 podaje przykład wyników przy tego rodzaju postępowaniu.

Tabela 3

| Fracja           | Masa                                | Zawartość                           |                                      |                                     |                                     |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
|                  | Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>g | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% | Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub><br>% | Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% | Lc <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% |
| Osad             | 34,8                                | 59,9                                | 16,5                                 | 11,7                                | 11,9                                |
| Przesącz         | 64,4                                | 44,0                                | 7,2                                  | 18,5                                | 30,2                                |
| Tlenki wyjściowe | 100,0 g                             | 49,53                               | 10,53                                | 16,04                               | 23,90                               |

Analogiczne próby przeprowadzono przy  $pH = 3$ . Wyniki jednego z doświadczeń przedstawia tab. 4.

Tabela 4

| Fracja           | Masa                                | Zawartość                           |                                      |                                     |                                     |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
|                  | Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>g | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% | Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub><br>% | Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% | Lc <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% |
| Osad             | 79,32                               | 54,18                               | 11,62                                | 20,00                               | 14,20                               |
| Przesącz         | 19,56                               | 21,96                               | 3,93                                 | —                                   | 74,11                               |
| Tlenki wyjściowe | 100,0 g                             | 49,53                               | 10,53                                | 16,04                               | 23,90                               |

### III. Homogeniczne wytrącanie podwójnych siarczanów sodowo-lantanowcowych za pomocą nadsiarczanu sodu

Roztwory octanów lantanowców (10 g Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w 100 ml H<sub>2</sub>O) zadawano stechiometryczną ilością nadsiarczanu sodowego, odpowiadającą całkowitemu przeprowadzeniu lantanowców w podwójne siarczany. W ogrzanych roztworach do 70°C wytrącały się osady, które zbierano frakcjami. Wyniki jednego z pomiarów podano w tab. 5.

Tabela 5

| Fracja<br>Nr     | Masa                                | Zawartość                           |                                      |                                     |                                     |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
|                  | Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>g | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% | Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub><br>% | Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% | Lc <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% |
| 1                | 1,420                               | 64,24                               | 17,19                                | 11,71                               | 6,86                                |
| 2                | 2,917                               | 61,33                               | 14,39                                | 15,50                               | 8,69                                |
| 3                | 3,044                               | 62,48                               | 12,31                                | 18,47                               | 6,74                                |
| 4                | 2,226                               | 39,14                               | 5,08                                 | 27,05                               | 28,73                               |
| Tlenki wyjściowe | 10 g                                | 56,46                               | 11,60                                | 17,12                               | 14,74                               |

Ze względu na to, że przyjęty sposób postępowania prowadził do szybkiego wzbogacenia w samar, zebrano frakcje bogate w samar (30 g Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, które ponownie przekształcono w octany) i powtórzono proces wytrącania. Wyniki pomiaru przedstawione są w tab. 6.

Tabela 6

| Fracja<br>Nr     | Masa                                | Zawartość                           |                                      |                                     |                                     |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
|                  | Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>g | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% | Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub><br>% | Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% | Lc <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% |
| 1                | 8,86                                | 54,99                               | 8,42                                 | 26,16                               | 10,43                               |
| 2                | 10,12                               | 54,09                               | 7,91                                 | 25,31                               | 12,69                               |
| 3                | 11,05                               | 35,90                               | 4,07                                 | 29,89                               | 16,53                               |
| Tlenki wyjściowe | 30 g                                | 40,98                               | 5,36                                 | 27,07                               | 26,59                               |

#### IV. Homogeniczne wytrącanie podwójnych siarczanów sodowo-lantanowcowych za pomocą nadsiarczanu sodowego w obecności mocznika

W przypadku homogenicznego wytrącania podwójnych siarczanów sodowo-lantanowcowych w obecności mocznika za pomocą nadsiarczanu sodu zastosowano roztwory octanów lantanowców o dwukrotnie większym stężeniu niż w poprzednich próbach (20 g  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  w 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ). Ilość mocznika w poszczególnych analizach odpowiadała stechiometrycznie stosunkowi Ln : mocznik jak 1 : 6. Rotwory ogrzewano do  $80^\circ\text{C}$ . Wytrącone osady odsączano po 12 godz. Uzyskano tym sposobem cztery frakcje, których masy i skład procentowy są przedstawione w tab. 7.

Tabela 7

| Frakcja<br>Nr    | Masa                         | Zawartość                    |                                 |                              |                              |
|------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|                  | $\text{Ln}_2\text{O}_3$<br>g | $\text{Nd}_2\text{O}_3$<br>% | $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$<br>% | $\text{Sm}_2\text{O}_3$<br>% | $\text{Lc}_2\text{O}_3$<br>% |
| 1                | 2,85                         | 62,51                        | 17,50                           | 17,83                        | 2,16                         |
| 2                | 2,36                         | 61,31                        | 15,61                           | 13,31                        | 9,77                         |
| 3                | 10,50                        | 57,36                        | 11,86                           | 20,86                        | 9,92                         |
| 4                | 3,90                         | 25,96                        | 3,83                            | 24,89                        | 45,30                        |
| Tlenki wyjściowe | 20 g                         | 52,05                        | 10,87                           | 16,63                        | 20,45                        |

#### WNIOSKI

Wyniki przeprowadzonych prób doświadczalnych wykazują, że z mieszaniny pierwiastków ziem rzadkich można stosunkowo szybko uzyskać wzbogacone frakcje w samar (do 25—30% Sm; dalsze wzbogacenie w samar następuje bardzo powoli) stosując następujące nowe metody:

1) homogeniczne wytrącanie podwójnych siarczanów amonowo-lantanowcowych przy użyciu siarczanu amonu w obecności mocznika,

2) homogeniczne wytrącanie podwójnych siarczanów amonowo-lantanowcowych przy użyciu siarczanu amonu w obecności kwasu hydroksoetyloetylenodwuaminotrójoctowego (HEDTA),

3) homogeniczne wytrącanie podwójnych siarczanów sodowo-lantanowcowych przy użyciu nadsiarczanu sodu.

Do porównania efektywności zastosowanych przez nas metod wzbogacania frakcji w samar można przytoczyć wyniki uzyskane przez *Marsha* [4]. Autor ten przy stężeniach wyjściowych roztworów  $\text{LnCl}_3$  o wiele niższych (ok. 90 g  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  w litrze roztworu), stosując wytrącanie podwójnych siarczanów sodowo-lantanowcowych wobec EDTA, uzyska-

wał frakcje zawierające 30% samaru, ale przy tym należy dodać, że przeprowadzał on rozdział mieszaniny tlenków pierwiastków ziem rzadkich uzyskanej z gadolinitu, a więc ubogiej w neodym i praeodym.

Dużą zaletą opracowanych przez nas metod jest fakt, że wzbogacenie w samar można przeprowadzać w bardziej stężonych wyjściowych roztworach (500 g  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  w litrze roztworu) niż w stosowanych metodach innych autorów.

#### PIŚMIENNICTWO

1. Kotljarow R. W., Kożemjako G. P.: Redkozemelnye elementy. Akad. Nauk SSSR, Inst. Geoch. i Anal. Chimii, Moskwa 1959, s. 55—61, 62—67.
2. Marc R.: Ber., 35, 2382—2390 (1902).
3. Marsh J. K.: J. Chem. Soc., 1951, 3057—3070; 1952, 4804—4811; 1955, 451—452.
4. Marsh J. K.: J. Chem. Soc., 1952, 4809.
5. Vickery R. C.: J. Chem. Soc., 1950, 1101—1104; 1951, 1817—1821; 1952, 421—425, 1895—1898. 1954, 1181—1188.

#### РЕЗЮМЕ

Авторы, для получения высокопроцентных концентратов самария со смеси окислов редкоземельных элементов свободных от церия и содержащих только небольшое количество лантана, провели ряд опытов гомогенического осаждения двойных сульфатов.

Авторы показали, что при комнатной температуре сульфат аммония в присутствии мочевины очень медленно осаждает двойные амино-лантанидные сульфаты, тогда как в температуре около  $60^\circ$  осаждение происходит гораздо быстрее, но не полностью. Прибавление нитрата аммония к полученным фильтратам вызывает дальнейшее выпадение осадка. Этот метод ведет к получению ряда фракций обогащенных самарием при одновременном обогащении тяжелыми лантанидами.

Исходное вещество содержало 16 %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  
полученная четвертая фракция около 23 %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

Из растворов хлоридов редкоземельных элементов (500 г/л), в 50% комплексированных ГЕДТА (ГЕДТА — оксиэтилэтилендиаминтриуксусная кислота) после нагревания и прибавления сульфата аммония при  $\text{pH}=7$  осаждаются медленно осадки а в фильтровальной жидкости возрастает количество самария. В более кислых растворах при  $\text{pH}=3$  полученные осадки содержат большое количество самария а в жидкой фазе самарий не обнаруживается.



Из ацетатных растворов редкоземельных элементов в присутствии стехиометрического количества  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , после нагревания до температуры  $70^\circ$  выделяются осадки двойных натрий-лантанидных сульфатов. В полученных последовательно фракциях количество самария увеличивается.

Исходное вещество содержало 17 %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  
полученная четвертая фракция 27 %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

Повторение этого процесса ведет к получению 30 % концентратов самария.

Выпадение осадков при нагревании растворов редкоземельных элементов содержащих кроме  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  еще мочевины происходит довольно медленно. В растворах не содержащих мочевины осадки выделяются гораздо быстрее.

Исходное вещество содержало 17 %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  
полученная четвертая фракция 25 %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben eine Reihe von Versuchen über homogene Fällung von Doppelsulfaten durchgeführt mit dem Ziel Samariumkonzentrate aus ceriumfreien und lanthanarmen Oxyden Seltener Erden, die zu erhalten.

Die Verfasser zeigten, dass Ammoniumsulfat in Anwesenheit von Harnstoff bei Zimmertemperatur Ceritammoniumdoppelsulfate ausserordentlich langsam fällt; bei  $60^\circ\text{C}$  dagegen geht die Fällung viel schneller vor sich, aber nur teilweise. Stufenweiser Zusatz von Natriumnitrat zum Filtrat bewirkt Fällung weiterer Fraktionen von Niederschlagen. Diese Methode führt zu einer Folge von Fraktionen mit angereicherterem Samarium, wobei gleichzeitig auch der Gehalt an schweren Lanthaniden wächst.

Ausgangsmaterial: 16 %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  
die erhaltenen vierten Fraktionen: ungef. 23 %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$

Aus Lösungen von Chloriden Seltener Erden (500 g/Liter), die zu 50% mit Hilfe von HEDTA (Hydroxyäthylöthylenodiaminotriessigsäure) komplexiert sind und mit Ammoniumsulfat erwärmt ( $60^\circ\text{C}$ ) werden, fällen sich bei  $\text{pH} = 7$  langsam Niederschläge und im Filtrat wächst der Gehalt an Samarium. Bei  $\text{pH} = 3$  erhält man dagegen die Anreicherung im Niederschlag und das Filtrat weist kein Samarium auf.

Aus Lösungen von Azetaten Seltener Erden, die mit stöchiometrische Mengen von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  versetzt und auf  $70^\circ\text{C}$  erhitzt sind, werden Ceritna-

triumdoppelsulfate gefällt. Der Samariumgehalt in den einzelnen Fraktionen wächst.

Ausgangsmaterial: 17 %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  
die erhaltenen vierten Fraktionen: 27 %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$

Eine Wiederholung der Operationen führt zu 30-prozentigen Samariumkonzentraten.

Beim Erhitzen von Lösungen Seltener Erden, die Harnstoff und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  enthalten, geht der Prozess der Fällung langsamer vor sich als bei Abwesenheit von Harnstoff; die Anreicherung von Samarium ist geringer.

Ausgangsmaterial: 17 %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  
die erhaltenen vierten Fraktionen: 25 %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben eine Studie von Versuchen über homogene Fällung von Doppelsulfaten durchgeführt mit dem Ziel Samariumkonzentration von Samariumkonzentration und bestimmten Oxidationsstufen zu untersuchen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Fällung von Samariumkonzentration bei Anwesenheit von Harnstoff langsamer verläuft als bei Abwesenheit. Die Anreicherung von Samarium ist geringer. Die Ergebnisse zeigen, dass die Fällung von Samariumkonzentration bei Anwesenheit von Harnstoff langsamer verläuft als bei Abwesenheit. Die Anreicherung von Samarium ist geringer.