

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

Wanda BRZYSKA, Włodzimierz HUBICKI

**Studia nad rozpuszczalnością alkanodwukarboksylianów  
lantanowców lekkich. I. Maloniany**

Исследование растворимости предельных двуосновных кислот  
легких редкоземельных элементов. I. Малоновокислые соли

On the Solubility of some Lanthanon Salts of Alkanodicarboxylic Acids.  
I. Malonates

Maloniany lantanowców lekkich i itru są solami krystalicznymi, trudno rozpuszczalnymi w wodzie [1, 2, 3, 4], alkoholu, roztworze kwasu malonowego [3] i malonianu amonowego, a dobrze rozpuszczalnymi w kwasach mineralnych. Tworzą one hydraty o różnym stopniu uwodnienia [1—5] w zależności od warunków powstawania soli. Hydraty te w temp. 160°—180° C przechodzą w sole bezwodne, a następnie rozkładają się do tlenków.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. BADANIE ROZPUSZCZALNOŚCI MALONIANÓW La, Ce, Pr, Nd, Sm i Y W WODZIE

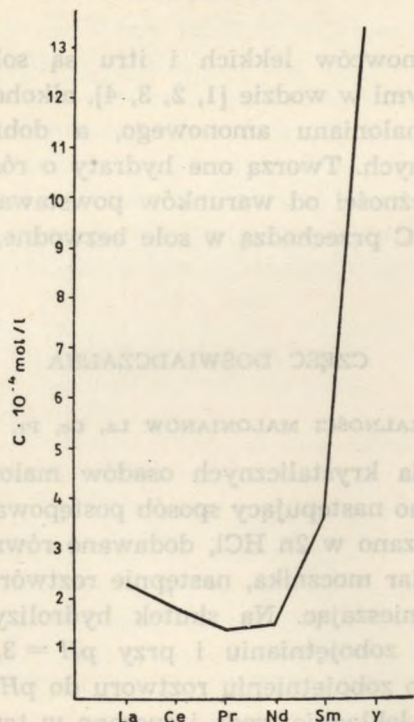
Celem otrzymania krystalicznych osadów malonianów La, Ce, Pr, Nd, Sm i Y stosowano następujący sposób postępowania. Tlenek czystego lantanowca rozpuszczano w 2n HCl, dodawano równoważną ilość kwasu malonowego i nadmiar mocznika, następnie roztwór ogrzewano w temp. 90°—92° C, silnie mieszając. Na skutek hydrolizy mocznika roztwór ulegał stopniowemu zobojętnianiu i przy  $pH = 3,3$ — $3,5$  wytrącał się krystaliczny osad. Po zobojętnieniu roztworu do  $pH = 5$ — $5,5$  osad odsączano, przemywano dokładnie wodą i suszono w temp. 160°—170° C celem otrzymania soli bezwodnych. Skład soli sprawdzano przez wyzna-

czenie doświadczalnie stosunku masy soli do masy otrzymanego z niej tlenku ( $a_d$ ) i porównywano ze współczynnikiem wyliczonym teoretycznie ( $a_t$ ). Otrzymane wyniki podano w tab. 1.

Tabela 1

Sól	$a_t$	$a_d$
$\text{La}_2(\text{CH}_2\text{C}_2\text{O}_4)_3$	1,791	1,809
$\text{Ce}_2(\text{CH}_2\text{C}_2\text{O}_4)_3$	1,721	1,736
$\text{Pr}_2(\text{CH}_2\text{C}_2\text{O}_4)_3$	1,727	1,719
$\text{Nd}_2(\text{CH}_2\text{C}_2\text{O}_4)_3$	1,785	1,786
$\text{Sm}_2(\text{CH}_2\text{C}_2\text{O}_4)_3$	1,757	1,772
$\text{Y}_2(\text{CH}_2\text{C}_2\text{O}_4)_3$	2,142	2,153

Aby wyznaczyć rozpuszczalność malonianów, otrzymane osady wsiypywano do kolb zawierających wodę redestylowaną i mieszano w temperaturze pokojowej do ustalenia równowagi. Następnie 500 ml nasyconego roztworu odparowywano do dziesięciokrotnie mniejszej objętości



Ryc. 1. Rozpuszczalność malonianów lantanowców lekkich w wodzie

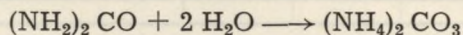
i na gorąco strącano szczawiany, które z kolei przeprowadzano w tlenki. Z masy otrzymanego tlenku wyliczano rozpuszczalność soli w wodzie. Otrzymane wyniki przedstawia tab. 2 i ryc. 1.

Tabela 2

Sól	$t^{\circ}$	Rozpuszczalność soli	
		w g/l	w m/l
$\text{La}_2(\text{CH}_2\text{C}_2\text{O}_4)_3$	26	0,1941	$3,32 \cdot 10^{-4}$
$\text{Ce}_2(\text{CH}_2\text{C}_2\text{O}_4)_3$	25	0,1672	$2,82 \cdot 10^{-4}$
$\text{Pr}_2(\text{CH}_2\text{C}_2\text{O}_4)_3$	26	0,1404	$2,39 \cdot 10^{-4}$
$\text{Nd}_2(\text{CH}_2\text{C}_2\text{O}_4)_3$	26	0,1492	$2,48 \cdot 10^{-4}$
$\text{Sm}_2(\text{CH}_2\text{C}_2\text{O}_4)_3$	24	0,2846	$4,64 \cdot 10^{-4}$
$\text{Y}_2(\text{CH}_2\text{C}_2\text{O}_4)_3$	27	0,7020	$1,45 \cdot 10^{-3}$

## 2. PRÓBY ROZDZIAŁU LANTANOWCÓW LEKKICH PRZEZ HOMOGENICZNE STRĄCANIE MALONIANÓW

Iloczynny rozpuszczalności malonianów lantanowców posiadają niewielkie wartości, dlatego do prób frakcjonowanego strącania stosowano 1% roztwory w przeliczeniu na tlenki. Ponieważ stwierdzono, że progi strącania poszczególnych soli różnią się wartością  $\text{pH}$  bardzo nieznacznie, stosowano tzw. homogeniczny sposób strącania, a mianowicie do słabo kwaśnego roztworu soli lantanowców wprowadzano stechiometryczną ilość kwasu malonowego oraz nadmiar mocznika. Przy ogrzewaniu roztworu w temp.  $92^{\circ}\text{C}$  następował rozkład mocznika.



Wytworzony węgiel zobojętniał roztwór. W miarę zobojętniania roztworu zaczynał się wytrącać osad malonianów lantanowców. Otrzymany osad był krystaliczny, dobrze i szybko sączący się, łatwy do przemycia. Osad odsączano, przemywano gorącą wodą i suszono. Przesącz ogrzewano dalej do wytrącenia się następnej porcji itd. Ostatni przesącz gotowano z  $\text{HCl}$  do całkowitego rozkładu mocznika i pozostałe w roztworze lantanowce strącano w postaci szczawianów. Osady wszystkich frakcji przeprowadzano w tlenki, ważono, a skład poszczególnych frakcji analizowano na spektrofotometrze Uvispeck firmy Hilger. Neodym oznaczano przy  $\lambda = 5752 \text{ \AA}$ , Pr przy  $\lambda = 4440 \text{ \AA}$ . Zawartość lantanu obliczano jako dopełnienie do 100%, po uprzednim sprawdzeniu na spektrografii, że mieszanina tlenków nie zawiera lantanowców ciężkich i itru.

Rozdziałowi poddano mieszaniny tlenków zawierające lantan, neodym i praeodym. Z poszczególnych rozdziałów gromadzono frakcje krańcowe, z jednej strony wzbogacone w neodym i praeodym, a zubożone w lan-

tan, a z drugiej — frakcje wzbogacone w lantan. Następnie frakcje te poddawano dalszemu rozdzielaniu. Otrzymane wyniki przedstawiono w tab 3—8.

Tabela 3

Nr frakcji	pH	Masa w g Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% w osadzie			Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Di <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
			Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
0	—	4,9320	32,8	12,4	54,8	2,7	1,2
1	2,6	0,9768	30,0	10,4	59,6	2,9	1,5
2	2,8	0,8272	43,0	20,0	36,9	2,2	0,6
3	3,3	1,6060	22,6	10,4	67,0	2,2	2,0
4	4,5	0,3740	44,5	16,8	36,7	2,7	1,5
5	—	0,7010	22,3	7,0	70,0	3,2	2,3

Tabela 4

Nr frakcji	pH	Masa w g Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% w osadzie			Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Di <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
			Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
0	—	3,2120	22,6	10,4	67,0	2,2	2,0
1	2,2	0,5192	13,1	9,9	77,0	1,3	3,4
2	2,4	0,8800	14,5	9,1	76,4	1,6	3,4
3	2,9	0,3962	22,4	12,4	65,5	1,7	1,9
4	4,0	0,3696	32,0	14,0	54,0	2,3	1,2
5	6,0	0,0404	43,0	14,0	42,8	3,0	0,75
6	—	1,0032	19,0	10,0	71,0	1,9	2,5

Tabela 5

Nr frakcji	pH	Masa w g Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% w osadzie			Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Di <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
			Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
0	—	7,1230	13,0	10,0	77,0	1,3	3,3
1	2,3	1,8921	7,3	7,8	84,9	0,9	5,6
2	2,9	2,4642	9,2	8,6	82,2	1,07	4,5
3	4,4	2,1120	15,7	10,5	73,8	1,4	3,0
4	6,0	0,3300	40,5	14,7	44,8	2,5	0,8
5	—	0,2640	42,0	16,2	41,1	2,9	0,7

Postępując w ten sposób można było uzyskać koncentraty lantanu i dydymu.

Przeprowadzono także próby homogenicznego strącania malonianów z roztworów zawierających czynnik kompleksujący, jak octan amonu czy EDTA. Przy częściowym skompleksowaniu lantanowców, maloniany

wytrącają się przy wyższym  $pH$  niż normalnie i brak jest jakiegokolwiek rozdziału. Wszystkie frakcje mają podobny skład. Przy skompleksowaniu całkowitym nie następuje wytrącanie się malonianów. Sytuacja taka ma miejsce w przypadku mieszanin o różnym składzie, z wyjątkiem mieszanin bogatych w lantan.

Tabela 6

Nr frakcji	$pH$	Masa w g $Ln_2O_3$	% w osadzie			$\frac{Nd_2O_3}{Pr_6O_{11}}$	$\frac{La_2O_3}{Dl_2O_3}$
			$Nd_2O_3$	$Pr_6O_{11}$	$La_2O_3$	$Pr_6O_{11}$	$Dl_2O_3$
0	—	3,8082	7,3	7,7	85,0	0,9	5,5
1	2,6	0,9405	2,4	3,3	94,3	0,73	15,6
2	2,8	1,0620	3,3	4,1	92,6	0,8	13,0
3	5,1	9190	7,6	9,5	82,9	0,8	5,0
4	6,0	0,2464	22,8	17,0	60,2	1,3	1,5
5	—	0,6162	12,2	10,0	77,8	1,2	3,5

Tabela 7

Nr frakcji	$pH$	Masa w g $Ln_2O_3$	% w osadzie			$\frac{Nd_2O_3}{Pr_6O_{11}}$	$\frac{La_2O_3}{Dl_2O_3}$
			$Nd_2O_3$	$Pr_6O_{11}$	$La_2O_3$	$Pr_6O_{11}$	$Dl_2O_3$
0	—	7,7100	50,0	17,0	37,0	2,94	0,6
1	2,4	1,5840	60,0	19,0	21,0	3,2	0,3
2	2,5	1,3640	60,0	18,3	21,5	3,2	0,4
3	3,0	1,3204	55,0	17,0	38,0	3,1	0,6
4	4,5	0,7902	47,0	16,3	46,7	2,9	0,9
5	—	2,4420	32,0	11,2	56,8	2,8	1,3

Tabela 8

Nr frakcji	$pH$	Masa w g $Ln_2O_3$	% w osadzie			$\frac{Nd_2O_3}{Pr_6O_{11}}$	$\frac{La_2O_3}{Dl_2O_3}$
			$Nd_2O_3$	$Pr_6O_{11}$	$La_2O_3$	$Pr_6O_{11}$	$Dl_2O_3$
0	—	3,3008	60,0	19,5	20,5	3,0	0,25
1	2,4	1,1440	70,0	20,4	9,6	3,5	0,1
2	2,8	0,7041	68,0	19,7	18,3	3,4	0,14
3	4,2	0,7932	57,1	19,4	25,5	2,9	0,33
4	—	0,5904	35,1	19,2	45,7	1,9	0,83

W tym przypadku ze względu na porządek strącania malonianów można było przypuszczać, że rozdział powinien nastąpić, a nawet powinien być lepszy niż bez udziału czynnika kompleksującego. I tak rzeczywiście jest. Po dodaniu czynnika kompleksującego neodym i praeodym kompleksują się silniej niż lantan. Ten ostatni wytrąca się z mie-

szanin, o których mowa, jako pierwszy. Czynnikiem kompleksujący ułatwia wytrącanie się lantanu.

Do roztworu tlenków rozpuszczonych w HCl dodawano taką ilość EDTA, aby skompleksować neodym i prazeodym, nadmiar mocznika i równoważną ilość kwasu malonowego (w przeliczeniu na tlenki ziem rzadkich). Roztwór ogrzewano w temp. 92° C. Przy pH = 4,7 zaczynał się wytrącać osad, który odsączano, a przesącz ogrzewano dalej itd. Pozostałe czynności wykonywano jak przy poprzednich rozdzielach. Pierwsze 4 frakcje są zbliżone do siebie składem i zawierają 90% lantanu wziętego do rozdzielu. Około 87% całej zawartości neodymu i 74% prazeodymu znajduje się we frakcji ostatniej. Przebieg rozdzielu podano w tab. 9.

Tabela 9

Nr frakcji	pH	Masa w g Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% w osadzie			Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Di <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
			Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
0	—	3,4492	8,2	5,4	86,4	1,5	6,1
1	4,7	0,8756	1,8	2,4	95,8	0,75	23,0
2	5,8	1,1012	1,6	2,2	96,2	0,73	25,3
3	6,5	0,5584	1,8	2,1	96,1	0,85	24,8
4	6,8	0,2516	3,4	4,8	91,8	0,7	11,2
5	—	0,6624	37,0	20,5	42,5	1,8	0,74

Wyniki otrzymane w tym przypadku są znacznie lepsze niż przy strącaniu homogenicznym bez dodatku czynnika kompleksującego.

Homogeniczne strącanie malonianów lantanowców lekkich może prowadzić do otrzymania ok. 99% lantanu z jednej strony i koncentratów dydymowych z drugiej.

## PIŚMIENNICTWO

1. Рябчиков Д. И., Терентьева Е. А.: Извест. Акад. Наук СССР, 44, 55 (1949).
2. Erdmann H., Wirth F.: Lieb. Ann., 361, 197 (1908).
3. Holmberg O.: Z. anorg. Chem., 53, 83 (1907).
4. Rimbach E., Kilian H. F. C.: Lieb. Ann., 368, 110 (1909).
5. Терентьева Е. А.: Исследование области комплексных соединений редкоземельных элементов. Кандид. диссертация, Москва 1951.
6. Азиков В. С., Серебренников В. В.: Журн. неорган. хим., 12, 445 (1967).

## РЕЗЮМЕ

Исследовались условия образования малоновокислых солей La, Ce, Nd, Sm, Pr, Y и определялась их растворимость в воде при комнатной температуре. Растворимость малоновокислых солей в воде равна  $10^{-4}$ М. Максимальной растворимостью характеризуется малоновокислый иттрий. Его растворимость в несколько раз больше, чем растворимость малоновокислых солей легких редкоземельных элементов.

Предпринята попытка разделения легких редкоземельных элементов осаждением малоновокислых солей из слабокислого гомогенного раствора, содержащего хлориды лантанидов, эквивалентное количество малоновой кислоты и избыток мочевины. Осаждение проводилось при температуре разложения мочевины около  $92^{\circ}\text{C}$ .

Обогащение фракции проходит не регулярно, а зависит от состава раствора. Из растворов, содержащих большое количество неодима и празеодима, получены первые фракции, обогащенные дидимом, а из растворов, содержащих большое количество лантана, — первые фракции, обогащенные лантаном. Из растворов со средним содержанием указанных веществ, в зависимости от их состава иногда осаждаются фракции, обогащенные лантаном, иногда — дидимом. Применяя несколько раз вышеописанную операцию, можно получить концентрат лантана и дидима. Если к растворам, богатым лантаном, ввести комплексообразующее средство, например ЕДТА, и проводить раздел при помощи гомогенного осаждения малоновокислых солей, то процесс разделения проходит значительно легче и не требует участия комплексообразующих средств.

## SUMMARY

The formation conditions of the malonates of La, Ce, Pr, Nd and Y were studied, and their solubilities in water, at room temperature, were determined. The solubilities of malonates of the lighter lanthanons were found to be of the order of  $10^{-4}$  mole per litre. The solubility of yttrium malonate was found to be highest, being several times higher than that of the lighter lanthanon malonates.

Attempts were made at separating the lighter lanthanons by homogeneous precipitation of their malonates. Malonic acid and excess of urea were added to slightly acidic solutions of lanthanon salts. The fractionation of the lanthanons was carried out at  $92^{\circ}\text{C}$ .

The enrichment of the fractions varied and depended on the composition of the solutions used. For solutions rich in neodymium, the first

fractions of the precipitate were found to have enriched in didymium. For solutions containing the excess of lanthanum the first fractions abounded in lanthanum. Several repetitions of this procedure permitted to obtain concentrates of lanthanum and didymium. The use of a complexing reagent (e.g. EDTA) during the separation of malonates by homogenous precipitation improved separation efficiency.