

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

Wanda BRZYSKA, Włodzimierz HUBICKI

**Studia nad rozpuszczalnością alkanodwukarboksylianów  
lantanowców lekkich. II. Bursztyniany**

Исследование растворимости предельных двуосновных кислот  
легких редкоземельных элементов. II. Янтарнокислые соли

On the Solubility of some Lanthanone Salts of Alkanodicarboxylic Acids.  
II. Succinates

Bursztyniany lantanowców można otrzymać z roztworów soli tych pierwiastków przez działanie bursztynianu amonu [1—11], kwasu bursztynowego [4, 8], lub bursztynianu potasu [4, 12]. Są to osady krystaliczne, o jedwabistym połysku, trudno rozpuszczalne w wodzie [12, 13], roztworze kwasu bursztynowego i bursztynianu amonowego, a dobrze rozpuszczalne w kwasach mineralnych i kwasie octowym. Bursztyniany tworzą sole uwodnione [1—12, 14], które w temp. 150°C ulegają odwodnieniu [3, 4], a w temperaturze powyżej 200°C zaczynają się rozkładać, dając, jako ostateczny produkt rozkładu, tlenki. Bursztynian neodymu wykazuje silną dwójłomność [1]. Według Behrensa [1] nie tworzy on kryształów mieszanych z bursztynianem lantanu i samaru, a wg Meyera [5] daje kryształy mieszane z bursztynianem prazeodymu. Kwas bursztynowy był używany przez Bennera [12] do rozdzielania lantanowców ciężkich.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. BADANIE ROZPUSZCZALNOŚCI BURSZTYNIANÓW LANTANOWCÓW  
LEKKICH I Y

Bursztyniany La, Ce, Pr, Nd, Sm i Y otrzymano z kwaśnych roztworów, zawierających chlorek odpowiedniego lantanowca, stechiometryczną ilość kwasu bursztynowego i nadmiar mocznika w temp. 90°—92°C

przy jednoczesnym silnym mieszaniu. Hydrolizujący mocznik stopniowo zobojętniał roztwór. Przy  $pH = 3,4 - 3,6$  zaczynały się wytrącać bursztyniany. Przy  $pH = 5 - 5,5$  kończono strącanie osadów. Krystaliczny osad bursztynianów odsączano, przemywano gorącą wodą i suszono w temp.  $150^{\circ}C$  celem otrzymania soli bezwodnych. Skład preparatów sprawdzano przez wyznaczenie 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	$a_d$	$a_t$
La <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1,917	1,922
Ce <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1,830	1,825
Pr <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1,858	1,851
Nd <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1,902	1,892
Sm <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1,883	1,861
Y <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2,335	2,330

Następnie, celem wyznaczenia rozpuszczalności bursztynianów La, Ce, Pr, Nd, Sm i Y w wodzie, wsypywano odpowiednią sól do kolby z wodą redestylowaną i mieszano do ustalenia równowagi. 500 ml nasyconego roztworu odparowywano do objętości ok. 50 ml i wytrącano z roztworu osad szczawianów, który z kolei przeprowadzano w tlenek. Z masy otrzymanego tlenku wyliczano rozpuszczalność bursztynianów w wodzie. Uzyskane wyniki podano w tab. 2 i na ryc. 1.

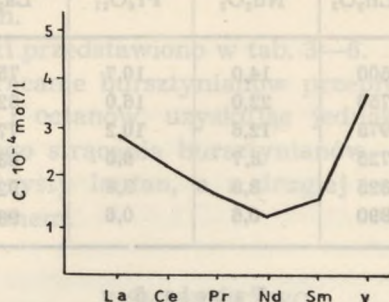
Tabela 2

Sól	$t^{\circ}$	Rozpuszczalność soli	
		w g/l	w m/l
La <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	22	0,1826	2,94.10 <sup>-4</sup>
Ce <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	26	0,1424	2,27.10 <sup>-4</sup>
Pr <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	22	0,1072	1,7.10 <sup>-4</sup>
Nd <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	27	0,0787	1,23.10 <sup>-4</sup>
Sm <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	22	0,0815	1,26.10 <sup>-4</sup>
Y <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	22	0,1971	3,75.10 <sup>-4</sup>

Rozpuszczalności bursztynianów lantanowców lekkich są bardzo zbliżone. Najtrudniej rozpuszczalny jest bursztynian neodymu.

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

Ze względu na małe iloczyny rozpuszczalności bursztynianów 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



Ryc. 1. Rozpuszczalność bursztynianów lantanowców lekkich w wodzie

lantanowców wprowadzano stechiometryczną ilość kwasu bursztynowego oraz mocznik. Przy ogrzewaniu roztworu w temp. 90°—92°C rozkładający się mocznik zobojętniał stopniowo roztwór.

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	—	8,3250	27,5	18,2	54,3	1,5	1,2
1	2,5	0,8750	42,0	26,0	32,0	1,6	0,47
2	2,9	0,2050	39,0	23,8	37,2	1,6	0,6
3	3,0	1,1900	37,0	23,3	39,8	1,6	0,67
4	3,1	1,0500	36,0	22,0	42,0	1,6	0,77
5	3,3	0,9775	33,8	22,2	44,0	1,5	0,8
6	3,5	0,4550	29,2	20,6	50,2	1,4	1,10
7	3,6	0,6875	25,4	19,2	55,4	1,3	1,2
8	3,7	0,7500	19,5	15,5	65,0	1,3	1,87
9	4,0	0,6903	13,0	11,6	75,4	1,1	3,0
10	—	1,2502	2,9	3,1	94,0	0,93	15,6

W miarę zobojętniania roztworu zaczynał się wytrącać osad bursztynianów lantanowców. Był on krystaliczny, dobrze i szybko sączący się oraz łatwy do przemycia. Osad odsączano, przemywano wodą i suszono. Przesącz ogrzewano dalej w temp. 92°C do wytrącenia się następnej

frakcji osadu itd. Ostatni przesącz gotowano z HCl do rozłożenia mocz-  
nika, a pozostałe w roztworze lantanowce strącano w postaci szczawia-  
nów. Osady wszystkich frakcji przeprowadzano w tlenki. Skład poszcze-

Tabela 4

Nr frakcji	pH	Masa w g Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
0	—	8,3500	14,0	10,7	75,3	1,3	3,0
1	3,2	3,5750	22,0	16,0	62,0	1,38	1,6
2	3,6	1,3975	12,6	10,2	77,2	1,23	3,35
3	4,0	1,1725	8,7	8,0	83,3	1,1	5,0
4	4,2	1,1325	3,8	3,8	92,4	1,0	11,5
5	—	0,9890	0,6	0,6	98,8	1,0	82,0

Tabela 5

Nr frakcji	pH	Masa w g Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
0	—	6,9000	50,0	28,6	21,4	1,8	0,26
1	3,3	0,6251	60,0	30,6	9,4	2,0	0,1
2	3,6	0,7012	59,0	29,0	12,0	2,0	0,1
3	3,7	1,8750	57,5	28,5	16,0	2,0	0,19
4	3,8	1,8003	52,5	27,6	19,9	1,9	0,25
5	3,8	0,8002	43,0	24,0	33,0	1,7	0,5
6	4,2	1,6009	32,0	18,8	49,2	1,8	1,0
7	—	0,1005	11,9	6,9	81,2	1,9	4,0

Tabela 6

Nr frakcji	pH	Masa w g Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
0	—	5,7050	59,0	29,0	12,0	2,03	0,14
1	3,3	1,1750	64,0	31,4	4,6	2,06	0,05
2	3,3	1,5082	63,0	30,0	7,0	2,1	0,08
3	3,4	2,0851	58,0	29,8	12,2	1,9	0,14
4	3,7	0,8503	43,0	25,0	22,0	1,7	0,28
5	—	0,1506	30,0	19,0	51,0	1,6	1,02

gólnych 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 spraw-

dzeniu na spektrografii, czy mieszanina tlenków nie zawierała lantanowców ciężkich i itru.

Frakcjonowanemu strącaniu poddawano mieszaniny tlenków zawierającym neodym, praeodym i lantan. Z poszczególnych rozdziałów gromadzono z jednej strony frakcje bogate w neodym i praeodym, a z drugiej — frakcje bogate w lantan i poddawano je dalszemu frakcjonowaniu. Pierwsze frakcje były zawsze wzbogacone w neodym i praeodym, a ostatnie — w lantan.

Otrzymane wyniki przedstawiono w tab. 3—6.

Homogeniczne strącanie bursztynianów przeprowadzano z roztworów chlorków, azotanów i octanów, uzyskując jednakowe wyniki. Stosując proces homogenicznego strącania bursztynianów, otrzymywano z jednej strony stosunkowo czysty lantan, a z drugiej — koncentraty dydymu zanieczyszczone lantanem.

#### PIŚMIENNICTWO

1. Behrens H.: Arch. neederland. Sc. et nat., 6, 67 (1901).
2. Erdmann H., Wirth F.: Lieb. Ann., 361, 197 (1908).
3. Czudnowicz C.: J. prakt. Chem., 80, 38 (1860).
4. Czudnowicz C.: J. prakt. Chem., 82, 277 (1861).
5. Meyer R. J.: Z. anorg. Chem., 33, 34 (1903).
6. Cleve P. S.: Bull. Soc. Chim., 43, 172 (1885).
7. Cleve P. S.: J. Chem. Soc., 43, 172 (1883).
8. Cleve P. S.: Z. anorg. Chem., 32, 129 (1902).
9. Popp O.: Ann., 131, 170 (1864).
10. Мс Кос К. Н.: J. Am. Chem. Soc., 61, 2455 (1939).
11. Коренман И. М., Соколов Д. Н.: Труды по химии и хим. технол., 278 (1960).
12. Benner R. C.: J. Am. Chem. Soc., 35, 50 (1911).
13. Cleve P. S.: Nuova Acta Upsal., 13, II, 38 (1885).
14. Berlin L. J.: Pogg., 43, 105 (1838).

#### РЕЗЮМЕ

Исследовались условия образования янтарноокислых солей La, Ce, Pr, Nd, Sm, Y, а также растворимость этих солей в воде при комнатной температуре.

Растворимость янтарноокислых солей легких редкоземельных элементов в воде равна  $10^{-4}$ М. Наиболее труднорастворимым является янтарноокислый неodyм.

Предприняты попытки разделения легких редкоземельных элементов осаждением янтарноокислых солей из слабокислого гомогенного раствора, содержащего хлориды лантанидов, эквивалентное ко-

личество янтарной кислоты и избыток мочевины. Осаждение проводилось при температуре разложения мочевины около 92°C.

Полученные первые фракции обогащаются неодимом и празеодимом, последние — лантаном. Повторение несколько раз этой операции приводит к получению относительно чистого лантана и концентрированной смеси дидима, загрязненного лантаном.

## SUMMARY

The formation conditions of the succinates of La, Ce, Pr, Nd, Sm and Y were studied and their solubilities in water, at room temperature, were determined. The solubilities of succinates of the lighter lanthanons were found to be of the order of  $10^{-4}$  mole per litre. The malonate of neodymium had the smallest solubility. Attempts were made at separating lighter lanthanons by homogenous precipitation of the succinates. Succinic acid and excess of urea were added to slightly acidic solutions of lanthanon salts. The fractionation of the lanthanons was carried out at 92°C. The first fractions were found to be enriched in neodymium and praseodymium, the final fractions — in lanthanons. Several repetitions of this procedure permitted to isolate pure lanthanons and obtain concentrates of didymium contaminated with lanthanum.