

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN—POLONIA

VOL. XXIII, 11

SECTIO AA

1968

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

Wanda BRZYSKA, Włodzimierz HUBICKI

**Studia nad rozpuszczalnością alkanodwukarboksylianów
lantanowców lekkich. V. Pimeliniany**

Исследования растворимости предельных двуосновных кислот
легких редкоземельных элементов. V. Пимелиновокислые соли

On the Solubility of some Lanthanone Salts of Alkanodicarboxylic Acids.
V. Pimelates

Na temat soli lantanowców z kwasem pimelinowym jest bardzo mało wzmianek w literaturze. Riabczyk i Tierientiewa [1] donoszą, że kwas pimelinowy tworzy z lantanowcami trudno rozpuszczalne osady. Pimeliniany można otrzymać przez działanie pimelinianu amonu na roztwory soli lantanowców na gorąco.

Korenman i Sokołowa [2] wyznaczyli stałe trwałości dla kompleksów La, Sm i Eu z kwasem pimelinowym.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. BADANIE ROZPUSZCZALNOŚCI PIMELINIANÓW LANTANOWCÓW LEKKICH I ITRU

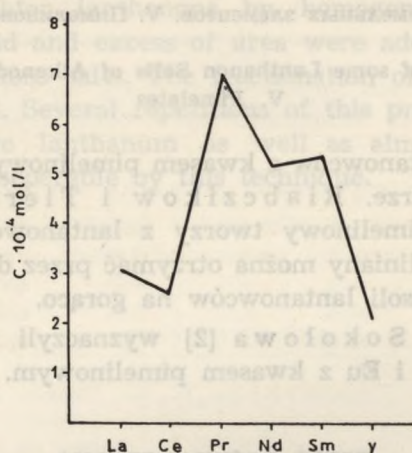
Pimeliniany La, Ce, Pr, Nd, Sm i Y otrzymano ze słabo kwaśnych roztworów, zawierających chlorek odpowiedniego lantanowca, stechiometryczną ilość kwasu pimelinowego oraz nadmiar mocznika, w temp. 90°—92°C, przy intensywnym mieszaniu. Przy $pH = 3,5$ — $3,7$ zaczynał się wytrącać osad pimelinianów. Przy $pH = 5$ — $5,5$ kończono wytrącanie pimelinianów. Krystaliczny osad pimelinianów odsączano, przemywano wodą i suszono w temp. 150°C celem otrzymania soli bezwodnych. Skład preparatów sprawdzono przez wyznaczenie współczynnika (a_d) określającego stosunek masy soli do masy otrzymanego tlenku i porównywano

ze współczynnikiem wyliczonym teoretycznie (a_t). Otrzymane wyniki podano w tab. 1.

Następnie, celem wyznaczenia rozpuszczalności pimelinianów 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 ₅ H ₁₀ C ₂ O ₄) ₃	2,320	2,309
Ce ₂ (C ₅ H ₁₀ C ₂ O ₄) ₃	2,202	2,192
Pr ₂ (C ₅ H ₁₀ C ₂ O ₄) ₃	2,221	2,211
Nd ₂ (C ₅ H ₁₀ C ₂ O ₄) ₃	2,284	2,267
Sm ₂ (C ₅ H ₁₀ C ₂ O ₄) ₃	2,228	2,222
Y ₂ (C ₅ H ₁₀ C ₂ O ₄) ₃	2,893	2,888



Ryc. 1. Rozpuszczalność pimelinianów lantanowców lekkich w wodzie

redestylowaną i mieszano w temperaturze pokojowej do ustalenia się równowagi. Nadmiar osadu odsączano, a z nasyconego roztworu pobierano próbki 500 ml, odparowywano je do objętości 50 ml i wytrącano z roztworu osad szczawianów, który z kolei przeprażano do tlenku i ważono. Z masy otrzymanego tlenku wyliczano rozpuszczalność pimelinianów. Otrzymane wyniki przedstawiono w tab. 2 i na ryc. 1.

Rozpuszczalności pimelinianów lantanowców lekkich są bardzo zbliżone, rzędu 10^{-4} m/l. Najlepiej rozpuszczalny jest pimelinian praeodymu.

Tabela 2

Sól	t ^o	Rozpuszczalność soli w wodzie	
		w g/l	w m/l
La ₂ (C ₅ H ₁₀ C ₂ O ₄) ₃	22	0,234	3,11·10 ⁻⁴
Ce ₂ (C ₅ H ₁₀ C ₂ O ₄) ₃	20	0,203	2,67·10 ⁻⁴
Pr ₂ (C ₅ H ₁₀ C ₂ O ₄) ₃	20	0,5264	6,96·10 ⁻⁴
Nd ₂ (C ₅ H ₁₀ C ₂ O ₄) ₃	26	0,400	5,25·10 ⁻⁴
Sm ₂ (C ₅ H ₁₀ C ₂ O ₄) ₃	22	0,4128	5,31·10 ⁻⁴
Y ₂ (C ₅ H ₁₀ C ₂ O ₄) ₃	22	0,1380	2,11·10 ⁻⁴

2. PRÓBY ROZDZIAŁU LANTANOWCÓW LEKKICH PRZEZ HOMOGENICZNE STRĄCANIE PIMELINIANÓW

Ze względu na małe iloczyny rozpuszczalności pimelinianów lantanowców lekkich do prób frakcjonowanego strącania stosowano 1% roztwory lantanowców w przeliczeniu na tlenki. Zastosowano tzw. homo-

Tabela 3

Nr frakcji	pH	Masa w g Ln ₂ O ₃	% w osadzie			$\frac{Nd_2O_3}{Pr_6O_{11}}$	$\frac{La_2O_3}{Dl_2O_3}$
			Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	La ₂ O ₃		
0	—	8,0031	32,8	12,0	55,2	2,7	1,2
1	3,7	2,0769	45,0	15,8	39,2	2,9	0,64
2	4,1	2,2790	36,0	13,5	50,9	2,65	1,02
3	6,0	1,7555	33,6	12,5	53,9	2,6	1,17
4	6,5	0,4165	21,8	8,5	69,7	2,6	2,28
5	—	1,3903	15,8	5,8	78,4	2,7	3,63

Tabela 4

Nr frakcji	pH	Masa w g Ln ₂ O ₃	% w osadzie			$\frac{Nd_2O_3}{Pr_6O_{11}}$	$\frac{La_2O_3}{Dl_2O_3}$
			Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	La ₂ O ₃		
0	—	5,6503	46,6	16,6	36,8	2,8	0,58
1	3,6	0,9901	59,0	19,8	21,2	3,05	0,27
2	3,8	1,3951	54,5	17,6	27,9	3,0	0,39
3	3,9	1,4802	51,0	20,0	29,0	2,5	0,41
4	4,4	0,5763	42,6	16,1	41,3	2,8	0,7
5	—	1,1445	29,5	10,0	60,5	2,9	1,6

geniczny sposób strącania, mianowicie do słabo kwaśnych roztworów soli lantanowców wprowadzano stechiometryczną ilość kwasu pimelinowego oraz nadmiar mocznika. Przy ogrzewaniu roztworu w temp. 92°C rozkładający się mocznik zobojętniał stopniowo roztwór. W miarę zoboję-

jętniania roztworu zaczął się wytrącać osad pimelinianów lantanowców. Otrzymany osad był krystaliczny, dobrze i szybko sączący się i łatwy do przemycia. Osad odsączano, przemywano gorącą wodą i suszono. Przesącz ogrzewano dalej w temp. 92°C do wytrącenia się na-

Tabela 5

Nr frakcji	pH	Masa w g Ln ₂ O ₃	% w osadzie			Nd ₂ O ₃ Pr ₆ O ₁₁	La ₂ O ₃ Di ₂ O ₃
			Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	La ₂ O ₃		
0	—	3,1550	68,0	19,0	13,0	3,6	0,15
1	3,7	0,9100	74,0	21,0	5,0	3,5	0,05
2	4,2	0,8753	70,1	19,3	10,1	3,5	0,11
3	4,9	1,0151	66,0	19,0	15,0	3,4	0,18
4	—	0,3942	50,0	11,0	39,0	4,5	0,64

Tabela 6

Nr frakcji	pH	Masa w g Ln ₂ O ₃	% w osadzie			Nd ₂ O ₃ Pr ₆ O ₁₁	La ₂ O ₃ Di ₂ O ₃
			Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	La ₂ O ₃		
0	—	6,2100	15,5	6,0	78,5	2,5	3,65
1	3,5	1,8603	20,0	7,2	72,8	2,9	2,7
2	3,8	2,4501	16,6	6,0	75,4	2,7	3,2
3	4,7	1,0552	7,8	6,0	86,2	1,3	6,2
4	5,4	0,1871	4,9	3,0	92,1	1,6	11,6
5	—	0,6356	1,5	1,8	96,7	0,8	29,3

stępnej frakcji itd. Ostatni przesącz gotowano z kwasem solnym do całkowitego rozłożenia mocznika, a pozostałe w roztworze lantanowce wytrącano w postaci szczawianów. Osady wszystkich frakcji analizowano na spektrofotometrze Uvispek firmy Hilger. Neodym oznaczano przy $\lambda = 5752 \text{ \AA}$, prazeodym przy $\lambda = 4440 \text{ \AA}$. Zawartość lantanu wyliczano jako dopełnienie do 100% po uprzednim sprawdzeniu na spektrografie, że mieszanina tlenków nie zawierała lantanowców ciężkich i itru.

Frakcjonowanemu strącaniu poddano mieszaniny tlenków zawierających lantan, neodym i prazeodym. Pierwsze frakcje w serii wzbogacały się w neodym i prazeodym, a końcowe w lantan. Z poszczególnych rozdzielów gromadzono frakcje bogate w lantan oraz frakcje bogate w neodym i prazeodym oraz poddawano je dalszemu frakcjonowaniu aż do otrzymania wysokoprocentowych koncentratów dydymu i lantanu. Otrzymane wyniki przedstawiono w tab. 3—6.

Przeprowadzono także próby rozdziału lantanowców lekkich przez homogeniczne strącanie pimelinianów, przy czym kwas pimelinowy

wprowadzано małymi porcjami, a nie od razu stechiometryczną ilość. Wyniki otrzymane przedstawiono w tab. 7.

Homogeniczne strącanie pimelinianów lantanowców lekkich prowadzi z jednej strony do otrzymania ok. 97% lantanu, a z drugiej — do otrzymania koncentratów dydymu.

Tabela 7

Nr frakcji	Masa w g Ln_2O_3	% w osadzie			$\frac{\text{Nd}_2\text{O}_3}{\text{Pr}_6\text{O}_{11}}$	$\frac{\text{La}_2\text{O}_3}{\text{Dy}_2\text{O}_3}$
		Nd_2O_3	Pr_6O_{11}	La_2O_3		
0	8,5802	32,8	12,0	55,2	2,7	1,2
1	0,4534	49,5	18,3	32,2	3,0	0,47
2	1,6320	47,8	16,0	36,2	3,0	0,57
3	1,1846	42,3	14,7	43,0	2,9	0,75
4	1,0875	40,0	14,4	45,6	2,9	0,84
5	1,0126	35,6	13,3	51,1	2,7	1,05
6	0,6408	24,3	10,0	65,7	2,4	1,9
7	0,9528	23,5	9,8	66,7	2,3	2,0
8	0,7316	12,6	5,8	81,6	2,2	4,4
9	0,5534	5,4	2,6	92,0	2,0	11,5
10	0,2048	3,7	2,1	94,2	1,7	16,4

PIŚMIENICTWO

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 пимелиновокислых солей La, Ce, Pr, Nd, Sm, Y и их растворимость в воде при комнатной температуре. Растворимость солей редкоземельных элементов в воде равна 10^{-4}M . Легкорастворимым является пимелиновокислый иттрий.

Предприняты попытки разделения легких редкоземельных элементов осаждением пимелиновокислых солей из слабокислого гомогенного раствора, содержащего хлориды лантанидов, эквивалентное количество пимелиновой 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 97% лантана и концентратов ди-дима.

Предприняты также попытки разделения легких лантанидов путем гомогенного осаждения пимелиновокислых солей при добавлении малых порций пимелиновой кислоты, что давало лучшие результаты, чем при добавлении к раствору всего эквивалентного количества этой кислоты.

SUMMARY

The formation conditions of pimelates of La, Ce, Pr, Nd, Sm and Y were examined and their solubilities in water, at room temperature, were determined. The solubilities of pimelates of the lighter lanthanons were found to be of the order of 10^{-4} mole per litre. The solubility of yttrium pimelate was found to be highest. Pimelic acid and excess of urea were added to slightly acidic solutions of lanthanon salts. The precipitation of lanthanons was carried out at 92°C .

Several repetitions of this procedure permitted to obtain 97 per cent lanthanon as well as concentrates of didymium. The lighter lanthanons were also separated by homogenous precipitation of pimelates by a gradual addition of pimelic acid. This method of precipitation gave better results than that using the total stoichiometric quantity of pimelic acid at a time.