

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

Wanda BRZYSKA

**Zastosowanie kwasu tereftalowego do oddzielania lantanowców  
od Ca, Sr, Ba, Mg, Mn, Ni i Co**

Применение терефталевой кислоты для отделения лантанидов от  
Ca, Sr, Ba, Mg, Ni, Mn, Co

The Use of Terephthalic Acid for Separation of Lanthanone Salts  
from Ca, Sr, Ba, Mg, Mn, Ni and Co

Tereftalany lantanowców lekkich są solami drobnokrystalicznymi dobrze i szybko sączącymi się, bardzo trudno rozpuszczalnymi w wodzie i w solach amonowych. Można je otrzymać przez strącenie z roztworów chlorków lub azotanów lantanowców przy  $pH=4$  przy pomocy roztworu tereftalanu amonu lub potasu. Z gorącego roztworu osad strąca się natychmiast, a z zimnego po chwili.

Na podstawie przeprowadzonych prób jakościowych stwierdzono, że jony Fe(III), Fe(II), Al, Cr(III), Sb(III), Sn(II), Sn(IV), Zn, Cd, Cu(II), Pb, Hg(I) i (II), Ag dają z tereftalanem amonu lub potasu osady trudno rozpuszczalne. Natomiast jony dwuwartościowe: wapnia, strontu, baru, magnezu, manganu, niklu i kobaltu nie dają w tych warunkach osadów. Sole wapnia, strontu i manganu dopiero po upływie doby dają bardzo małe ilości krystalicznych osadów.

Celem niniejszej pracy było ustalenie, czy można oddzielić jony lantanowców od jonów Ca, Sr, Ba, Mg, Mn, Ni i Co i w jakich to warunkach następuje.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Roztwory soli czystych lantanowców przygotowano przez ropuszczenie tlenków w 2n HCl; nadmiar kwasu odparowywano, roztwór rozcieńczano wodą do określonej objętości, tak aby otrzymać 0,1n roztwory

o pH 4. Przygotowano także roztwory soli Ca, Sr, Ba, Mg, Mn, Ni i Co przez rozpuszczenie chlorków cz.d.a. w wodzie (0,5n). Zawartość poszczególnych soli w roztworze sprawdzano przez oznaczenie ilościowe poszczególnych pierwiastków.

Początkowo przeprowadzano próby strącania lantanowców z czystych roztworów ich chlorków równolegle przy pomocy kwasu szczawiowego i tereftalanu amonu, celem sprawdzenia całkowitego strącenia.

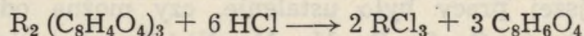
Z roztworu  $RCl_3$  pobierano po 25 ml i na gorąco dodawano kroplami do jednych próbek roztwór  $H_2C_2O_4$ , a do drugich tereftalan amonu, stosując 1,5-krotny nadmiar odczynnika strącającego. Roztwór wraz z osadem wygrzewano 1 godz. na łaźni wodnej, a następnie sączono i przemywano wodą do zaniku jonów chlorkowych. Otrzymane osady suszono i przeprażano do tlenków. Masę tlenków ważono. Otrzymane wyniki zestawiono w tab. 1.

Tabela 1

$R_2O_3$	Masa $R_2O_3$ w g w 25 ml roztworu oznaczanego metodą	
	szczawianową	tereftalanową
$Sm_2O_3$	0,1382	0,1384
$Sm_2O_3$	0,1383	0,1383
$Sm_2O_3$	0,1384	0,1383
$Nd_2O_3$	0,1323	0,1323
$Nd_2O_3$	0,1322	0,1324
$Nd_2O_3$	0,1323	0,1322

Jak wynika z otrzymanych danych, strącanie tereftalanów w tych warunkach jest ilościowe. Wyniki otrzymane są identyczne z metodą szczawianową. Można więc przyjąć, że przy pomocy tereftalanu amonu przy  $pH=4$  można wytrącić całkowicie lantanowce z roztworów ich soli. Obecność soli amonowych nie wpływa na wynik.

W środowisku silnie kwaśnym tereftalany ulegają rozkładowi. Na przykład w roztworze 2n HCl rozkład przebiega według reakcji:



Z roztworu wypada krystaliczny, praktycznie nierozpuszczalny w wodzie, kwas tereftalowy [1], który można odsączyć, przemyć gorącą wodą i po wysuszeniu otrzymuje się zregenerowany kwas tereftalowy. Czystość otrzymanego kwasu sprawdzono przez prażenie.

Następnie przygotowano roztwory zawierające określoną ilość  $RCl_3$  i wprowadzano doń znaną ilość roztworu soli  $Me^{II}Cl_2$  uprzednio przygotowanych, tworząc pary:  $RCl_3-CaCl_2$ ,  $RCl_3-SrCl_2$ ,  $RCl_3-BaCl_2$ ,  $RCl_3-MgCl_2$ ,

$RCl_3$ - $MnCl_2$ ,  $RCl_3$ - $NiCl_2$ ,  $RCl_3$ - $CoCl_2$ . Do 25 ml 0,1n  $RCl_3$  wprowadzano po 5 i po 10 ml roztworów  $MeCl_2$  (0,5n). Roztwór rozcieńczano do 150 ml i na gorąco dodawano po kropli 30 ml 0,1n tereftalanu amonu. Od razu strącał się osad  $R_2(C_8H_4O_4)_3 \cdot nH_2O$ , a w roztworze pozostawały sole metali dwuwartościowych. W przypadku barwnych jonów dwuwartościowych roztwór pozostawał intensywnie zabarwiony. W przesączu nie stwierdzono jonów lantanowców. W roztworze po strąceniu lantanowców w postaci tereftalanów oznaczano bar jako siarczan, wapń jako szczawian, magnez jako fosforan, mangan — manganometrycznie, nikiel — dwumetylogliksymem, a kobalt —  $\alpha$ -nitrozo- $\beta$ -naftolem. Wyniki zestawiono w tab. 2.

Tabela 2

$R_2O_3$	Klasa $R_2O_3$ w kg		MeO	Masa MeO w g	
	wprowadzona do roztworu	oznaczona w osadzie		wprowadzona do roztworu	oznaczona w osadzie
$Sm_2O_3$	0,1383	0,1400	MnO	0,0748	0,0734
$Sm_2O_3$	0,1383	0,1382	NiO	0,0547	0,0547
$Sm_2O_3$	0,1383	0,1381	CaO	0,0805	0,0803
$Sm_2O_3$	0,1383	0,1381	BaO	0,3133	0,3132
$Sm_2O_3$	0,1383	0,1382	MgO	0,1366	0,1363
$Nd_2O_3$	0,1495	0,1501	MgO	0,1366	0,1364
$Nd_2O_3$	0,1495	0,1498	MgO	0,3132	0,3130
$Nd_2O_3$	0,1495	0,1498	BaO	0,3132	0,3130
$Nd_2O_3$	0,1495	0,1493	NiO	0,0547	0,0544
$Nd_2O_3$	0,1495	0,1494	CoO	0,0805	0,0803
$Nd_2O_3$	0,1495	0,1497	CaO	0,0600	0,0614
$Nd_2O_3$	0,1495	0,1510	MnO	0,0747	0,0736

Ilości soli  $MeCl_2$ , wprowadzonej i oznaczanej, w roztworze po strąceniu lantanowców różnią się maksymalnie o 0,5—1% w zależności od rodzaju jonu i ilości wprowadzonej soli. Jony metali dwuwartościowych adsorbują się na osadzie tereftalanów lantanowców (osad drobnokrystaliczny), z tego względu przy większych zawartościach jonów  $MeCl_2$  w roztworze  $RCl_3$  należy stosować dwukrotne strącanie.

W tym celu osad tereftalanów po odsączeniu rozpuszczano w 2n HCl na gorąco, odsączono wolny kwas tereftalowy, przemywano go do zaniku jonów chlorkowych; przesącz odparowywano celem odpędzenia nadmiaru kwasu solnego, a z przesączu powtórnie wytrącano osad tereftalanów jak poprzednio. Osad przemywano, suszono i prażono do tlenków. Masa otrzymanego tlenku była taka sama praktycznie jak wprowadzonego do analizy. Badania fotometryczne potwierdzały czystość preparatu.

W przesączu oznaczano ślady metali dwuwartościowych. Otrzymane wyniki przedstawiono w tab. 3.

Tabela 3

R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> w g			MeO	MeO w g	
	wprowadzone do roztworu	oznaczone po pierwszym strąceniu	w osadzie po drugim strąceniu		wprowadzone do roztworu	zaadsorbowane w osadzie
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1058	0,1072	0,1057	MnO	0,0748	0,0015
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1323	0,1322	0,1322	NiO	0,0242	—
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1508	0,1512	0,1506	NiO	0,0706	0,0006
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1323	0,1323	0,1323	CoO	0,0160	—
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1508	0,1515	0,1506	CoO	0,0805	0,0005
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1323	0,1324	0,1323	BaO	0,0326	—
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1515	0,1534	0,1514	BaO	0,3132	0,0019
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1323	0,1325	0,1323	CaO	0,0150	—
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1323	0,1336	0,1323	CaO	0,0600	0,009
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1508	0,1510	0,1508	MgO	0,1414	—
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1383	0,1400	0,1382	MnO	0,0748	0,0018
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1383	0,1398	0,1382	NiO	0,0242	0,0015
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1383	0,1390	0,1383	CoO	0,0805	0,0006
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1383	0,1384	0,1381	BaO	0,1578	—
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1383	0,1385	0,1382	CaO	0,0150	—
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1383	0,1395	0,1381	CaO	0,0600	0,0008

Jak wynika z zestawień (tab. 3) w osadzie tereftalanów lantanowców przy dużym stężeniu jonów dwuwartościowych (przewyższającym niejednokrotnie stężenie RCl<sub>3</sub>) następuje adsorpcja Me<sup>2+</sup>, nie przekraczająca 1% w przeliczeniu na R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ponowne wytrącenie ftalanów pozwala na otrzymanie czystych preparatów lantanowców praktycznie pozbawionych jonów Ca, Sr, Ba, Mg, Mn, Ni i Co. Przy śladowych ilościach soli tychże metali dwuwartościowych można otrzymać sole lantanowców bez jonów dwuwartościowych już po jednorazowym strąceniu.

Oddzielanie lantanowców szczególnie od manganu, niklu i kobaltu może mieć praktyczne zastosowanie, ponieważ często jony tych metali stosowane są jako separatory przy jonitowych metodach rozdzielania lantanowców. Poza tym mangan w postaci chlorku jest stosowany jako wzorzec wewnętrzny przy spektrograficznym oznaczaniu ilościowym lantanowców. Jony wapnia natomiast często występują jako jony towarzyszące lantanowcom. Odczynnik strącający, jakim jest kwas tereftalowy, może być bez trudności całkowicie regenerowany.

Celem praktycznego zastosowania kwasu tereftalowego do oddzielania lantanowców od Ca, Sr, Ba, Mg, Mn, Ni i Co, należy podjąć następujący

tok postępowania: Próbkę zawierającą 0,1—0,2 g lantanowców w przelicyzowaniu na tlenki rozpuszcza się w 2n HCl, odparowuje się nadmiar kwasu, roztwór rozcieńcza się do 150 ml (pH 4) i na gorąco dodaje się powoli po kropli przy intensywnym mieszaniu 20—40 ml 0,1n roztworu tereftalanu amonu. Roztwór z osadem wygrzewa się na łaźni wodnej ok. 1 godz., po czym osad odsącza się przez średni sącdek i przemywa wodą do zaniku jonów chlorkowych. Osad praży się do tlenków lub rozpuszcza w 2n HCl na gorąco celem regeneracji kwasu ftalowego, odsącza wolny kwas tereftalowy, a z przesączu strąca szczawiany lantanowców, a następnie przeprowadza w tlenki przez prażenie. Przy dużej zawartości jonów dwuwartościowych stosuje się dwukrotne strącenie. Przy małych zawartościach domieszek wystarczy strącenie jednorazowe.

#### PIŚMIENNICTWO

1. Poradnik fizyko-chemiczny. Praca zbiorowa pod red. O. Achmatowicza, WNT, Warszawa 1962.

#### РЕЗЮМЕ

Редкоземельные элементы и иттрий количественно осаждаются терефталевокислым аммонием из слабокислых растворов с pH 4 при нагревании. Это кристаллические осадки и по составу соответствуют нормальным терефталевокислым солям  $R_2(C_8H_4O_4)_3 \cdot nH_2O$ , где R — редкоземельный элемент. При прокаливании указанные соединения переходят в окислы. Таким образом, редкоземельные элементы и иттрий можно отделить от Ca, Sr, Ba, Mg, Mn, Ni, Co.

#### SUMMARY

The rare earth elements and yttrium can be quantitatively precipitated with an ammonium terephthalate solution from a weakly acidic solution on heating. The initial pH value should be about 4. The precipitates are crystalline and their composition corresponds to neutral terephthalates having a general formula  $R_2(C_8H_4O_4)_3 \cdot nH_2O$ , where R is one of the rare earth elements. These compounds can be calcinated to oxides. In this way the rare earth elements and yttrium can be separated from Ca, Sr, Ba, Mg, Mn, Ni and Co.

