

Z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat. Fiz. Chem. UMCS

Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

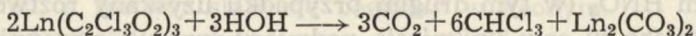
Barbara FRANK, Włodzimierz HUBICKI

Fracjonowane strącanie węglanów lantanowców za pomocą cyjanianu potasu

Дробное осаждение карбонатов лантанидов при помощи цианата калия

Fractional Precipitation of the Rare Earth Carbonates by Potassium Cyanate

Quill i Salutski [1] opracowali metodę oddzielania praeodymu i lantanu, polegającą na rozkładzie termicznym trójchlorooctanów tych pierwiastków w wodnych roztworach. W myśl równania

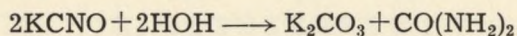


uzyskane pierwsze frakcje były bogatsze w praeodym, roztwór macierzysty natomiast wzbogacał się w lantan. Według tych autorów po kilkudziesięciu operacjach można tą metodą dojść do całkowitego rozdzielenia tych pierwiastków. Z 76 g tlenków, zawierających 32% Pr_6O_{11} , uzyskiwali ci autorzy po czterech operacjach 6,5 g tlenków o zawartości 72% Pr_6O_{11} . Z 26 g tlenku 67% po ośmiu operacjach otrzymywali 4,5 g tlenku 99%.

Kwas trójchlorooctowy używany przez wspomnianych autorów jest preparatem stosunkowo drogim i nieprzyjemnym w stosowaniu. Dlatego też staraliśmy się znaleźć jakiś inny odczynnik, który w roztworach wodnych, podobnie jak jon trójchlorooctowy, ulegałby na skutek hydrolyzy reakcji, w której powstałby jon CO_3^{2-} . Cyjanamid i mocznik do tego celu się nie nadają, jako że rozkład ich w roztworach wodnych zachodzi dopiero w temperaturze powyżej 90°C , przy czym produktem rozkładu jest CO_2 i NH_3 . Przeprowadzając homogeniczne strącanie lantanowców przy użyciu tych związków uzyskuje się w rezultacie mieszaninę węglanów i zasadowych soli. W wypadku frakcjonowania roztworów mieszanin lantanowców nie uzyskujemy żadnego rozdzielenia, bowiem

w miarę wzrostu pH węglany lantanowców strącają się w kolejności La, Pr, Nd, Sm, natomiast zasadowe chlorki lub azotany w kolejności odwrotnej.

Wzięliśmy pod uwagę cyjaniany alkaliczne, te bowiem w czasie ogrzewania ich roztworów w temperaturze poniżej $80^{\circ}C$ rozkładają się na węglany alkaliczne i mocznik:



Cyjanian potasu, który w roztworach wodnych jest trwalszy od cyjanianu sodu, przyrządza się w sposób prosty przez stapianie nadmiaru mocznika z węglanem potasu [2]. Wstępne próby jakościowe wykazały, że świeżo przyrządzony roztwór cyjanianu potasu w temperaturze pokojowej nie wytrąca osadów z obojętnych roztworów ziem rzadkich, dopiero po ogrzaniu do temp. $40-50^{\circ}C$ zaczyna się powolne wytrącanie osadów węglanów, a w temp. $70^{\circ}C$ proces ten zachodzi bardzo szybko.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Celem przekonania się, czy przy pomocy cyjanianu potasowego można przeprowadzić frakcjonowane strącenie lantanowców wykonano następujące próby. 10 g tlenków lantanowców rozpuszczano bądź w 85 ml roztworu, który był 2m względem CH_3COOH i 2m względem CH_3COOK bądź w 2m HNO_3 (w tym drugim przypadku uzyskany roztwór odparowano do sucha w celu uniknięcia nadmiaru kwasu), następnie rozcieńczono wodą do 750 ml i doprowadzono do odpowiedniego pH . Zadawano na zimno odważoną ilość cyjanianu potasu, odpowiadającą mniej więcej stechiometrycznej 1/10 ilości tlenków wziętych do rozdziału. Ogrzewano powoli do temp. $80^{\circ}C$, ciągle mieszając. Wytrącony osad odączano, przesącz na zimno zadawano ponownie porcją cyjanianu potasu i proces powtarzano. W ten sposób z jednej porcji 10-gramowej pierwotnych tlenków otrzymywano 10 frakcji. Tego rodzaju operacje wykonano w próbkach równoległych, uzyskując wyniki prawie identyczne.

W tym samym celu wykonano próby strącenia lantanowców z roztworów octanowych buforowanych octanem potasu o pH 7 oraz roztworów azotanów o $pH = 6,2-6,5$. Według Perey [3] rozpuszczalność wodorotlenków lantanowców w roztworach octanu amonowego maleje w kolejności: samar, erb, itr, lantan, cer, neodym, prazeodym. Natomiast według Trombego [4] kolejność strącania wodorotlenków z roztworów 0,1m azotanów lantanowców jest następująca: erb, itr, samar, prazeodym, neodym, lantan. W oparciu o te dane należało się spodziewać również różnic przy homogenicznym strącaniu węglanów z tych roztworów.

Fracjonowanie powyższe przeprowadzono z roztworu sporządzonego z mieszaniny tlenków o składzie 26,11% Pr_6O_{11} , 70,99% Nd_2O_3 oraz 2,90% itru i lantanowców ciężkich, a także śladów lantanu, rozpuszczonych w CH_3COOH i CH_3COOK . Skład procentowy poszczególnych frakcji podano w tabl. 1.

Tabela 1

Kolejna frakcja	Pr_6O_{11} %	Nd_2O_3 %	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ln}_2\text{O}_3$ %
tlenek wyjściowy	26,11	70,99	2,90
1	26,74	73,00	0,74
2	28,90	70,15	0,95
3	28,25	68,96	2,20
4	27,35	70,76	1,89
5	27,55	69,84	2,21
6	27,41	69,41	1,18
7	26,10	70,81	3,09
8	25,08	71,06	3,86
9	24,48	72,87	2,65
10	14,07	83,53	2,40

Z serii dokonanych prób wynika, że pierwszy strąca się węglan prazeodymu, a roztwór staje się bogatszy w neodym.

Następnie frakcjonowano roztwory sporządzone z tlenków o składzie Pr - Nd - Sm, zawierające 16% prazeodymu, 67,71% neodymu i 7,53% samaru. Tlenki te były rozpuszczone w kwasie octowym i octanie potasu. Wyniki zestawione w tab. 2 wskazują, że prazeodym strąca się lepiej w pierwszych frakcjach, a przesącz jest wzbogacony w neodym. Samar strąca się nieregularnie.

Tabela 2

Kolejna frakcja	Pr_6O_{11} %	Nd_2O_3 %	Sm_2O_3 %
tlenek wyjściowy	16,00	67,71	7,53
1—3	17,23	68,81	8,86
4	18,43	68,10	6,75
5	16,76	70,31	8,27
6	15,41	71,16	8,79
7	13,40	70,29	8,29
8	11,78	71,01	8,16

Jeżeli natomiast z tych samych tlenków sporządzono roztwór azotanów (10 g Ln_2O_3 rozpuszczono w małej ilości kwasu azotowego i odparowano do suchości, a następnie rozpuszczono w 750 ml wody) i tenże poddawano frakcyjnemu strąceniu w identyczny sposób co poprzednio, proces przebiegał odmiennie, procentowa zawartość prazeodymu w poszczególnych frakcjach prawie się nie zmieniła, natomiast zawartość neodymu wzrastała, a samaru malała (tab. 3).

Tabela 3

Kolejna frakcja	Pr_6O_{11} %	Nd_2O_3 %	Sm_2O_3 %
tlenek wyjściowy	16,00	67,71	7,53
1—3	15,97	70,13	8,49
4	16,46	64,32	8,75
5	16,95	64,50	8,23
6	17,30	65,40	7,16
7	17,72	69,22	5,20
8	15,73	74,71	0,90

Frakcjonowano również roztwór z tlenków Pr - Nd - La o składzie 12,29% prazeodymu, 18,26% neodymu, 69,45% lantanu. Tlenki wyjściowe rozpuszczono w CH_3COOH i CH_3COOK . Skład poszczególnych frakcji uzyskanych z takiego rozdziału podano w tab. 4.

Tabela 4

Kolejna frakcja	Pr_6O_{11}	Nd_2O_3	La_2O_3
tlenek wyjściowy	12,29	18,26	69,45
1	19,15	23,02	57,83
2	11,79	15,85	72,36
3	15,75	16,15	68,10
4	10,08	12,33	77,60
5	15,97	30,09	53,94
6	8,81	16,02	75,17
7	11,33	14,62	75,00
8	12,50	17,07	70,47
9	11,27	15,28	73,45

Te same tlenki frakcjonowano po uprzednim rozpuszczeniu ich w kwasie azotowym.

Tabela 5

Kolejna frakcja	Pr ₆ O ₃ %	Nd ₂ O ₃ %	La ₂ O ₃ %
tlenek wyjściowy	12,29	18,26	69,45
1	20,04	41,13	38,83
2	17,96	34,79	47,25
3	17,74	35,31	46,95
4	14,34	26,61	59,05
5	13,50	23,78	62,72
6	11,29	18,18	70,53
7	8,32	14,15	77,53
8	4,78	8,32	86,90
9	2,38	4,34	93,28

Wyniki, zestawione w tab. 5, wskazują, że odmiennie przebiega frakcjonowanie węglanów lantanowców za pomocą homogenicznego strącania KCNO z roztworów azotanowych niż w roztworów octanowych. Z roztworów azotanowych uzyskujemy dobry rozdział pomiędzy samarem a prazeodymem i neodymem. Przy frakcjonowaniu mieszaniny lantanu, prazeodymu i neodymu roztwór szybko wzbogaca się w lantan. Rozdział natomiast pary prazeodym — neodym jest nieduży. Z roztworów octanowych uzyskane rozdziały są o wiele gorsze. Kolejność strącania węglanów jest odmienna. Najpierw strąca się samar, potem prazeodym, neodym i lantan. Z obu roztworów uzyskiwano roztwory trudne do sączenia, mimo że osady były strącane w temp. 60—80°C. Niekryształiczność uzyskanych osadów wskazuje, że tworzą się zasadowe węglany, których charakter zasadowy przeważa u octanów. Należy podkreślić, iż w obu wypadkach kolejność wytrącania jest inna niż w temp. 0°C [5].

Dalsze badania nad homogenicznym strącaniem węglanów lantanowców są w toku.

PIŚMIENNICTWO

1. Quill L. L., Salutski M. L.: *Anal. Chem.*, **24**, 1453 (1952).
2. Gmelins *Handbuch d. Anorg. Chemie, Syst.*, nr **22**, 2, s. 890.
3. Perey M.: *Journ. Chem. Phys.*, 46—485 (1949).
4. Trombe M.: *Compt. rend.*, **216**, 888 (1943).
5. Fischer W., Müller J., Niemann K. E.: *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **282**, 63 (1955).

РЕЗЮМЕ

Использовали KCNO для гомогенного осаждения карбонатов лантанидов. Этот реактив в водных растворах при температуре $40\text{--}80^\circ\text{C}$ разлагается на K_2CO_3 и мочевины.

Проведенные исследования показали, что процесс дробного осаждения редкоземельных карбонатов при помощи KCNO проходит иначе в нитратных растворах, чем в ацетатных растворах. Однако применение KCNO в обоих случаях как реактива, дающего ионы CO_3^{2-} , дает возможность быстрого отделения лантана от иных редкоземельных элементов.

SUMMARY

KCNO was used for homogeneous fractional precipitation of lanthanon carbonates. This reagent in water solution at $40\text{--}80^\circ\text{C}$ is hydrolysed into potassium carbonate and urea.

The investigations carried out have shown that the process of fractional precipitation of rare earth carbonates by means of KCNO runs differently in acetate solutions than in nitrate ones. However, in both cases the use of KCNO as CO_3^{2-} ion generating reagent makes possible a rapid separation of lanthanum from other rare earths.