

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN—POLONIA

VOL. XXIV/XXV, 7

SECTIO AA

1969/1970

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

Wanda BRZYSKA, Włodzimierz HUBICKI

O rozpuszczalności maślanów lantanowców lekkich i itru

О растворимости бутиратов легких лантанидов и иттрия

On the Solubility of some Lanthanon Salts of Butyric Acid

W piśmiennictwie brak jest danych dotyczących właściwości maślanów lantanowców. W ostatnich latach ukazała się praca dotycząca rozkładu termicznego maślanów lantanu i itru [1] oraz praca o próbach stosowania kwasu masłowego do ekstrakcji lantanowców [2].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Celem niniejszej pracy było otrzymanie maślanów lantanowców lekkich i itru, przebadanie ich składu ilościowego oraz rozpuszczalności w wodzie, alkoholach i kwasie masłowym.

Jak wynikało ze wstępnych badań, sole lantanowców z kwasem masłowym są dobrze rozpuszczalne w wodzie. Dlatego też otrzymywano je przez krystalizację z roztworów wodnych. Stosowano następujący sposób postępowania. Tlenek La, Nd, Sm, Y, wodorotlenek Pr i węglan Ce rozpuszczano w kwasie masłowym, używając małego jego nadmiaru. Otrzymany roztwór przesączało celem usunięcia nierozpuszczonych substancji i krystalizowano. Krystalizujące maślany miały zabarwienie charakterystyczne dla jonów lantanowców, jedwabisty połysk. Były w dotyku tłuste. Otrzymany osad po dokładnym przemyciu suszono na powietrzu. Uwodnione maślany suszone w temp. 110—120°C ulegają odwodnieniu. Nie rozkładają się. Prażone przechodzą w tlenki. Powstałe tlenki są puszyste. Mają połysk metaliczny.

Celem sprawdzenia składu soli wyznaczano doświadczalnie stosunek

masy soli do masy otrzymanego z niej tlenku (a_d) i porównywano ze współczynnikiem obliczonym teoretycznie a_t . Uzyskane wyniki przedstawiono w tab. 1.

Tabela 1

Sól	a_t	a_d
La $(C_3H_7COO)_3 \cdot H_2O$	2,567	2,566
Ce $(C_3H_7COO)_3 \cdot H_2O$	2,436	2,435
Pr $(C_3H_7COO)_3 \cdot H_2O$	2,429	2,429
Nd $(C_3H_7COO)_3 \cdot 2H_2O$	2,624	2,622
Sm $(C_3H_7COO)_3 \cdot 2H_2O$	2,567	2,573
Y $(C_3H_7COO)_3 \cdot H_2O$	3,421	3,418

Aby wyznaczyć rozpuszczalność maślanów, wysuszony osad wsypywano do kolb miarowych, zawierających wodę redestylowaną i mieszano przez 24 godz. w temperaturze pokojowej. Następnie pozostawiano nasycony roztwór na dobę i odsączano pozostały osad, pobierano próbki 5 ml i strącano z nich po rozcieńczeniu szczawiany, a te z kolei przeprażano do tlenków. Tlenki ważono i na podstawie kilku pomiarów wyliczano średnią rozpuszczalność soli w wodzie. Wyniki przedstawiono w tab. 2. Osad pozostały po rozpuszczeniu soli ma taki sam skład, jak wyjściowy.

Tabela 2

Maślan	$t^{\circ}C$	Rozpuszczalność soli w wodzie	
		w g/l	w m/l
La	20	37,1	$8,85 \cdot 10^{-2}$
Ce	20	24,7	$5,79 \cdot 10^{-2}$
Pr	21	25,3	$6,02 \cdot 10^{-2}$
Nd	22	35,7	$8,08 \cdot 10^{-2}$
Sm	22	25,8	$5,77 \cdot 10^{-2}$
Y	22	23,1	$5,90 \cdot 10^{-2}$

Ponieważ maślany lantanowców są solami uwodnionymi, suszono je celem odwodnienia, a następnie badano ich rozpuszczalność w metanolu. W tym celu bezwodne sole zadawano metanolem i mieszano przez 24 godz. w temperaturze pokojowej. Maślan itru jest solą bardzo dobrze rozpuszczalną. Przy mieszaniu go nie zachodzą żadne optyczne zmiany pozostającej fazy stałej. Przy rozpuszczaniu maślanów lantanowców lek-

kich początkowo sól ulega całkowitemu rozpuszczeniu, a w miarę mieszania wytrąca się osad grubokrystaliczny, który się już tylko nieznacznie rozpuszcza. Jeśli ten osad zadać ponownie świeżą porcją metanolu, to rozpuszczalność jego jest taka sama, jak osadu pierwotnego. Maślany lantanowców lekkich są znacznie słabiej rozpuszczalne niż maślan itru.

Otrzymany nasycony roztwór z nadmiarem soli stałej przelewano do probówek i pozostawiano na kilka dni do opadnięcia osadu. We wszystkich próbkach, z wyjątkiem maślanu ceru, osad opadał bardzo szybko i ciecz nad osadem była zupełnie klarowna. Maślan ceru opadał bardzo powoli. Roztwór znad osadu można było badać dopiero po upływie tygodnia.

Roztwory znad osadów dekantowano i odważano ich masę, rozcieńczano wodą i z roztworu strącano szczawiany lantanowców, które z kolei przeprowadzano w tlenki. Na tej podstawie wyliczano rozpuszczalność maślanów w metanolu. Wyniki przedstawione w tab. 3 wskazują, że rozpuszczalności maślanów La, Ce, Pr, Nd i Sm są bardzo zbliżone.

Tabela 3

Sól	t°C	Rozpuszczalność soli w CH ₃ OH	
		w g/100 g roztworu	w m/1000 g rozpuszcz.
La (C ₃ H ₇ COO) ₃	23	0,66	1,66·10 ⁻²
Ce (C ₃ H ₇ COO) ₃	22	0,96	2,41·10 ⁻²
Pr (C ₃ H ₇ COO) ₃	23	1,13	2,84·10 ⁻²
Nd (C ₃ H ₇ COO) ₃	23	1,02	2,54·10 ⁻²
Sm (C ₃ H ₇ COO) ₃	20	1,02	2,50·10 ⁻²
Y (C ₃ H ₇ COO) ₃	23	20,00	7,13·10 ⁻¹

Przebadano także rozpuszczalność maślanów neodymu i itru w etanolu, propanolu, butanolu, pentanolu i heksanolu. Rozpuszczalność maślanu neodymu w wyżej wymienionych alkoholach przedstawia tab. 4.

Tabela 4

Alkohol	t°C	Rozpuszczalność Nd (C ₃ H ₇ COO) ₃ w alkoholach	
		w g/1000 g roztworu	w m/1000 g rozpuszcz.
CH ₃ OH	23	1,02	2,51·10 ⁻²
C ₂ H ₅ OH	22	0,61	1,51·10 ⁻²
C ₃ H ₇ OH	22	0,25	6,31·10 ⁻³
C ₄ H ₉ OH	22	0,13	3,11·10 ⁻³
C ₅ H ₁₁ OH	24	0,18	4,51·10 ⁻³
C ₆ H ₁₃ OH	20	11,80	3,31·10 ⁻¹

Rozpuszczalność maślanu itru w etanolu przebadano sposobem opisanym poprzednio. Maślan itru rozpuszcza się bardzo dobrze w obu pierwszych alkoholach, a pozostająca jako nadmiar faza stała jest osadem grubokrystalicznym, o składzie takim, jaki ma wprowadzona do roztworu sól.

Przy badaniu rozpuszczalności maślanu itru w wyższych alkoholach napotkano na niespodziewane trudności. Maślan itru jest nieograniczenie rozpuszczalny w propanolu, butanolu, pentanolu i heksanolu. Praktycznie rozpuszczalność przekracza 50%. Przy rozpuszczaniu maślanu itru tworzy się gęsty, bezbarwny, syropowaty roztwór o bardzo dużej lepkości, który z trudem wylewa się z próbówki. Nie otrzymano więc praktycznie roztworów nasyconych, ponieważ przy nadmiarze osadu tworzy się mętna na wpół stała substancja, która nie wylewa się z próbówki. Nie można z niej wydzielić zawieszonego osadu. Dlatego też przy badaniu rozpuszczalności w propanolu, butanolu, pentanolu i heksanolu przestano na wytworzeniu klarowanych możliwie najbardziej nasyconych roztworów. Zbadano ich gęstość i przy określonej gęstości badano zawartość maślanu itru w znanej masie rozpuszczalnika. Otrzymane wyniki przedstawiono w tab. 5.

Tabela 5

Alkohol	d	t°C	Rozpuszczalność Y (C ₃ H ₇ COO) ₃ w alkoholach	
			w g/1000 g roztworu	w m/1000 g rozpuszcz.
CH ₃ OH	—	23	20,1	7,13.10 ⁻¹
C ₂ H ₅ OH	—	22	44,7	2,31
C ₃ H ₇ OH	1,2	22	61,4	4,55
C ₄ H ₉ OH	1,22	23	54,9	4,28
C ₅ H ₁₁ OH	1,2	23	66,4	5,64
C ₆ H ₁₃ OH	1,13	20	68,3	6,17

Roztwory maślanu itru w propanolu, butanolu, pentanolu i heksanolu są trwałe, jeżeli chronione są przed dostępem wilgoci. Można je bez zmian przechowywać w naczyniach zatopionych przez dłuższy okres, jednak już w obecności śladów wilgoci powstaje krystaliczny osad w tak dużych ilościach, że roztwór krzepnie. Osad ten jest bardzo trudno rozpuszczalny w tych samych alkoholach, z których się wytrącił.

Na podstawie tak dużej różnicy rozpuszczalności maślanu neodymu i itru w alkoholach można było przypuszczać, że ta właściwość pozwoli na wzbogacanie mieszaniny Nd-Y metodą rozpuszczania maślanów. W tym celu z mieszaniny zawierającej Nd i Y otrzymano bezwodne maślany i rozpuszczano je w wyższych alkoholach. Niestety rozpuszczalność soli

jest bardzo duża, podobnie jak w przypadku samego itru. Maślan neodymu, który w stanie czystym jest bardzo trudno rozpuszczalny w alkoholach, w obecności maślanu itru rozpuszcza się bardzo dobrze.

Przebadano także rozpuszczalność maślanów La, Ce, Pr, Nd, Sm i Y w wolnym kwasie masłowym, postępując w sposób analogiczny jak poprzednio. Otrzymano syropowate roztwory. Nadmiar osadu odsączano, a roztwór bezpośrednio odważano w tyglach i bardzo powoli rozkładano na gorąco, a następnie prażono do tlenków. Otrzymane wyniki podano w tab. 6.

Tabela 6

Sól	t°C	Rozpuszczalność soli w C_3H_7COOH	
		w g/1000 g roztworu	w m/1000 g rozpuszcz.
La $(C_3H_7COO)_3$	18	20,47	1,1
Ce $(C_3H_7COO)_3$	18	41,98	1,8
Pr $(C_3H_7COO)_3$	27	25,90	0,87
Nd $(C_3H_7COO)_3$	27	36,30	1,4
Sm $(C_3H_7COO)_3$	18	42,70	1,84
Y $(C_3H_7COO)_3$	27	26,70	1,04

Wyniki uzyskane w ten sposób były zgodne z wynikami otrzymanymi drogą pośrednią przez szczawiany. Ze względu na małą objętość używanego roztworu bezpośredni rozkład do tlenków był szybszy i prostszy. Jak wynika z tab. 6 maślany lantanowców lekkich i itru są bardzo dobrze rozpuszczalne w kwasie macierzystym.

Tabela 7

Roztwór	% soli	%	% H_2O
		C_3H_7COOH	
La $(C_3H_7COO)_3$	27,5	46,8	25,7
Ce $(C_3H_7COO)_3$	25,5	50,4	24,1
Pr $(C_3H_7COO)_3$	24,4	48,6	27,0
Nd $(C_3H_7COO)_3$	30,9	42,0	27,1

Jeżeli do tak otrzymanego roztworu dolewać wodę, to początkowo woda rozpuszcza się, a następnie wydziela jako górna faza. Po wytrząśnięciu obu warstw bardzo szybko następuje rozdział faz. Taki układ dwufazowy powstaje przy rozcieńczaniu maślanów neodymu, praeodymu, ceru i lantanu. Przy rozcieńczaniu itru i samaru wydziela się osad.

Następnie przebadano skład fazy dolnej. Badano w niej zawartość lantanowców i wolnego kwasu masłowego. Zawartość lantanowców wy-

znaczano przez odważanie roztworu do tygli i powolne prażenie do tlenków. Na podstawie znanego współczynnika a_d obliczano zawartość procentową soli w roztworze. Wolny kwas masłowy oznaczano jodometrycznie. Resztę stanowiła woda. Uzyskane wyniki przedstawiono w tab. 7.

PIŚMIENNICTWO

1. Paul R., Banis M., Ghorta J.: Indian J. Chem., **7** (5), 514 (1969).
2. Галкина Л. Л., Глазунова Л. А.: Ж. неорг. химии, **21** (9), 1058 (1966).

РЕЗЮМЕ

Исследовали условия образования бутиратов La, Ce, Pr, Nd, Sm и Y, определили их состав и растворимость в воде, метаноле и 100% масляной кислоте. Исследовали также растворимость бутиратов Nd и Y в этаноле, пропаноле, бутаноле, пентаноле и гексаноле.

SUMMARY

The formation conditions of the butyrates of La, Ce, Pr, Nd, Sm and Y were studied, and their solubility in water, methanol and in butyric acid was determined. The solubility of the butyrates of Nd and Y in methanol, propanol, butanol, pentanol and hexanol was also determined.