

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Włodzimierz HUBICKI, Barbara FRANK

Rozdział lantanowców lekkich metodą jonowymienną za pomocą NTA przy zastosowaniu cynku jako jonu spowalniającego lub wypierającego

Разделение легких лантанидов ионообменным методом с применением НТА в присутствии цинка как удерживающего либо вытесняющего иона

Separation of Light Lanthanons by Ion Exchange with NTA as an Eluent and Zinc as a Retaining or Displacing Ion

Technikę rozdzielania jonowymiennego pierwiastków ziem rzadkich z zastosowaniem jonu spowalniającego wprowadzili Spedding, Powell i Wheelwright [1]. Zastosowali oni jako jon spowalniający miedź, jako eluent sól amonową kwasu etylenodwuaminoczworoocowego.

Wolf i Massonne [2] do rozdzielania lantanowców za pomocą roztworów soli amonowych NTA zamiast miedzi zastosowali cynk jako jon spowalniający. W doborze jonu spowalniającego kierowali się tym, że kompleks $Zn-NTA$ jest łatwiej rozpuszczalny niż $Cu-NTA$, co pozwala pracować z bardziej stężonymi roztworami. Poza tym dla kompleksów z NTA $pK_{Zn^{2+}} = 10,66$, a $pK_{Ln^{3+}} = 10,37$, co przy o wiele słabszym powinowactwie jonów cynku do jonitu na bazie sulfopolistyrenowej w porównaniu z lantanowcami dawało rękojmię, że cynk będzie spełniał swoją rolę. Wolf i Massonne pracowali na Wofatyce KPS-200, jako eluent stosowali 2% (ok. 0,1 M) roztwór NH_4-NTA o pH 7—8. Rozdzielali mieszaninę $La-Pr-Nd-Sm$ stosując dwie kolumny — jedną w formie Ln^{3+} , drugą w formie Zn^{2+} .

Massonne [3] rozdzielał tą samą metodą mieszaniny lekkich i ciężkich lantanowców przy użyciu roztworu NH_4-NTA o stężeniu 0,079 M — 0,158 M z dodatkiem CH_3COONH_4 lub NH_4Cl przy pH 6—8. Cynk wymywał się całkowicie przed lekkimi lantanowcami i przed gadolinem, a przy

rozdziale ciężkich lantanowców z lutetem i iterbem. Massonne nie otrzymał czystych pierwiastków, jedynie ich koncentraty.

Celem niniejszej pracy było stwierdzenie:

1. Jaką rolę odegra jon cynku w rozdziale jonowymiennym lantanowców lekkich za pomocą roztworu $\text{NH}_4\text{—NTA}$, jeżeli jonem tym obsadzimy kolumny, na których następuje rozwinięcie chromatogramu.

2. Jak będzie przebiegał rozdział lantanowców lekkich, jeżeli jako eluent zastosujemy roztwór nitrylotrójoctanu cynku o rosnącym pH , a rozwinięcie chromatogramu będzie miało miejsce na kolumnach zawierających jonit w formie NH_4^+ .

W jednym i drugim przypadku należało się spodziewać podwójnej roli cynku, mianowicie roli jonów spowalniających i separujących, a to ze względu na zmianę wartości pozornych stałych kompleksowania zarówno jonów cynku, jak i poszczególnych lantanowców wraz ze zmianą pH eluentu.

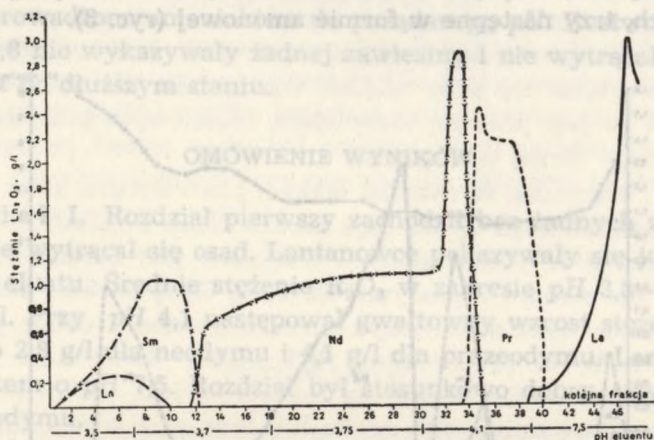
CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Pracowano na zestawie składającym się z czterech kolumn o jednakowych wymiarach, połączonych w szereg. Średnica kolumny wynosiła 2 cm, a wysokość warstwy jonitu w formie wodorowej 44 cm. Jako jonit stosowano Zerolit 225X8 o wielkości ziarna 0,20–0,44 mm. Ilość pierwiastków ziem rzadkich zaadsorbowanych na kolumnie obliczano z różnicy ich zawartości w roztworze wyjściowym, przygotowanym przez rozpuszczenie mieszaniny tlenków w HCl , a ilością, która przeciekła przez kolumnę. Szybkość przepływu eluentu przez kolumny była stała i wynosiła 0,3 ml/min. (56 ml/cm² · godz.). Wyciek zbierano we frakcje po 300 ml. Kontrolowano zmiany pH wszystkich frakcji.

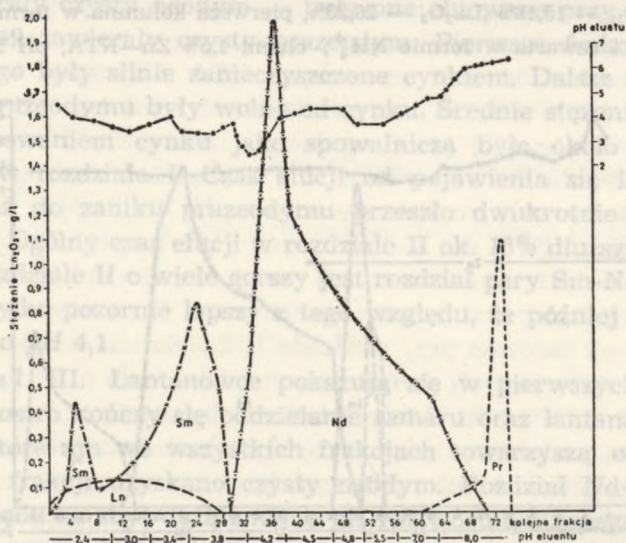
Proces strącania lantanowców z poszczególnych frakcji przeprowadzono w następujący sposób. Daną frakcję odparowywano do ok. $\frac{2}{3}$ objętości, zakwaszono 2 N kwasem solnym do pH 3 i w temperaturze wrzenia strącano kwasem szczawiowym pierwiastki ziem rzadkich oraz cynk. Po półgodzinnym wygrzewaniu roztworu z wytrąconym osadem odsączano osady na gorąco. Z przesączów wytrącał się NTA w ilości ok. 60%. Lantanowce w tych warunkach strącały się ilościowo, małe ilości cynku przechodziły do roztworu.

Analizę poszczególnych frakcji na zawartość lantanowców lekkich przeprowadzono spektrofotometrycznie na spektrografie UVISPEK firmy Hilger, mierząc gęstość optyczną pasma absorpcyjnego Sm — 401,6 mm, Nd — 575,2 mm, Pr — 444,4 mm. Obecność itru i lantanowców ciężkich badano jakościowo na spektrografie siatkowym PGS-2 firmy Zeiss-Jena w łuku przerywanym prądu zmiennego (ARR-3 firmy Zeiss).

Pierwszy rozdział, który miał odgrywać rolę standardu, przeprowadzono sposobem podanym przez Hollecka i Hartingera (4), z tym, że do elucji zastosowano nie 0,5%, ale 1,5% roztwór $\text{NH}_4\text{—NTA}$ o pH zwiększającym się od 3,5 do 4,1. Pierwszą kolumnę obsadzono pierwiastkami ziem rzadkich, trzy następne były w formie amonowej. Uzyskane wyniki podaje ryc. 1.



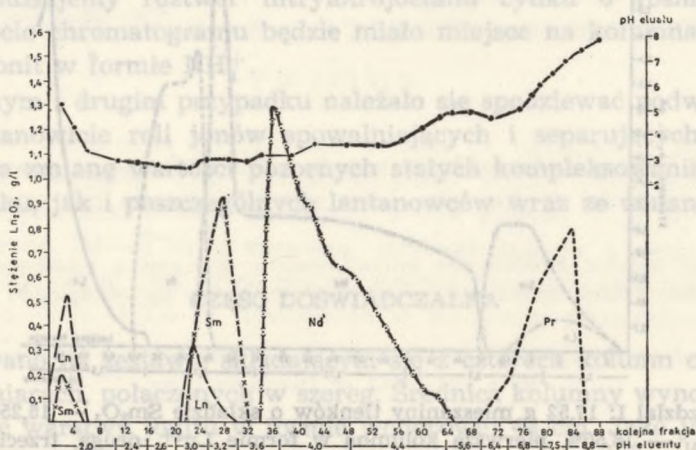
Ryc. 1. Rozdział I: 17,52 g mieszaniny tlenków o składzie Sm_2O_3 — 15,25%, Nd_2O_3 — 55,70%, P_6O_{11} — 16,50%, pierwsza kolumna w formie Ln^{3+} , druga, trzecia i czwarta w formie NH_4^+ ; eluent 1,5% $\text{NH}_4\text{—NTA}$, pH 3,5—7,5



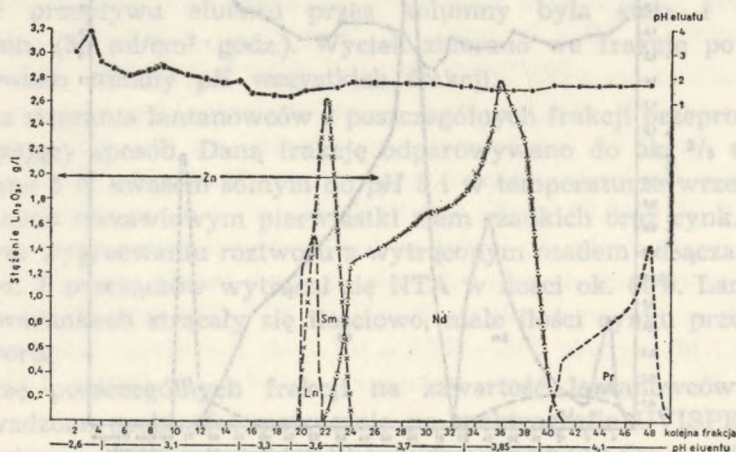
Ryc. 2. Rozdział II: 18,20 g mieszaniny tlenków o składzie: Sm_2O_3 — 8,80%, Nd_2O_3 — 49,69%, P_6O_{11} — 15,18%, $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ln}_2\text{O}_3$ — 26,33%, $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ i Y , pierwsza kolumna w formie Ln^{3+} , druga, trzecia i czwarta w formie NH_4^+ ; eluent 1,5% Zn—NTA , pH 2,4—8,0

Drugi rozdział przeprowadzono stosując 1,5% roztwór $\text{NH}_4\text{—NTA}$ o pH 2,6—4,1, przy czym pierwsza kolumna była obsadzona pierwiastkami ziem rzadkich, druga cynkiem, a dwie następne były w formie amonowej (ryc. 2).

Trzeci rozdział przeprowadzono stosując jako eluent 1,5% roztwór Zn—NTA o pH 2,4—8, pierwsza kolumna była w formie pierwiastków ziem rzadkich, trzy następne w formie amonowej (ryc. 3).



Ryc. 3. Rozdział III: 18,20 g mieszaniny tlenków o składzie: Sm_2O_3 — 8,80%, Nd_2O_3 — 49,69%, Pr_6O_{11} — 15,18%, La_2O_3 — 26,33%, pierwsza kolumna w formie Ln^{3+} , druga trzecia i czwarta w formie NH_4^+ ; eluent 1,5% Zn—NTA , pH 2,0—8,8



Ryc. 4. Rozdział IV: 18,1 g mieszaniny tlenków o składzie: Sm_2O_3 — 13,63%, Nd_2O_3 — 49,72%, Pr_6O_{11} — 13,63%, La_2O_3 — 24,41%, pierwsza kolumna w formie Ln^{3+} , druga w formie Zn^{2+} , trzecia i czwarta w formie NH_4^+ ; eluent 1,5% $\text{NH}_4\text{—NTA}$, pH 2,6—4,1

Czwarty rozdział przeprowadzono 1,5% roztworem Zn—NTA o pH zwiększającym się od 2 do 8,8. Pierwsza kolumna obsadzona była lantanowcami, trzy następne w formie amonowej (ryc. 4).

Roztwór nitrylotrójocjanu cynku sporządzono przez rozpuszczenie w wodzie destylowanej odważonych odpowiednich ilości kwasu nitrylotrójocjanowego i chlorku cynku w stosunku molowym 1 : 1. Uzyskaną zawiesinę doprowadzono amoniakiem do pożądanego pH . Roztwory w zakresie pH 2—8,8 nie wykazywały żadnej zawiesiny i nie wytrącały się z nich osady nawet po dłuższym staniu.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Rozdział I. Rozdział pierwszy zachodził bez żadnych zakłóceń, na kolumnie nie wytrącał się osad. Lantanowce pokazywały się już w pierwszej frakcji eluatu. Średnie stężenie R_2O_3 w zakresie pH 3,5—3,75 wynosiło ok. 1 g/l. Przy pH 4,1 następował gwałtowny wzrost stężenia, dochodziło ono do 2,8 g/l dla neodymu i 4,1 g/l dla prazeodymu. Lantan wymywano eluentem o pH 7,5. Rozdział był stosunkowo dobry, uzyskano duże ilości prazeodymu.

Rozdział II. Pierwsze 18 frakcji eluowane w zakresie pH 2,6—3,3 zawierały wyłącznie cynk. W czterech frakcjach wymywanych eluentem o pH 3,6 zebrał się wszystek samar wraz z lantanowcami ciężkimi. Frakcje 24—40 zawierały czysty neodym — były one eluowane przy pH 3,7—8,5. Frakcje 41—49 zawierały czysty prazeodym. Pierwsze frakcje neodymu bezsamarowego były silnie zanieczyszczone cynkiem. Dalsze frakcje neodymu jak i prazeodymu były wolne od cynku. Średnie stężenie lantanowców z zastosowaniem cynku jako spowalnicza było około dwukrotnie większe niż w rozdziale I. Czas elucji od pojawienia się lantanowców w wycieku aż do zaniku prazeodymu przeszło dwukrotnie krótszy niż w rozdziale I. Ogólny czas elucji w rozdziale II ok. 15% dłuższy niż w rozdziale I. W rozdziale II o wiele gorszy jest rozdział pary Sm—Nd, natomiast pary Nd—Pr tylko pozornie lepszy z tego względu, że później zaczęto stosować eluent o pH 4,1.

Rozdział III. Lantanowce pokazują się w pierwszych frakcjach. W 29 frakcji ostro kończy się oddzielanie samaru oraz lantanowców ciężkich i itru, które mu we wszystkich frakcjach towarzyszą, od neodymu. Od 29 do 60 frakcji uzyskano czysty neodym. Rozdział Nd—Pr nie jest dobry ze względu na zbyt dużą zmianę pH roztworu eluującego z 5,5 na 7. Samar, lantanowce ciężkie i itr wykazują dwa charakterystyczne piki. Wszystkie frakcje od 1 do 29 zawierały samar, europ, gadolin, terb, dysproz, holm, erb, iterb i itr, ale iterb, erb i holm zbierały się tylko we frakcjach 1—5, a terb i dysproz we frakcjach 1—7. Występowanie dwóch

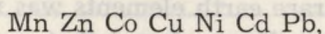
pików dla samaru i lantanowców ciężkich w tym rozdziale jak i niecałkowity rozdział pary Nd-Pr podyktowany zbyt szybką zmianą pH eluentu był powodem przeprowadzenia rozdziału IV.

Rozdział IV. W rozdziale tym elucję rozpoczęto eluentem o pH 2 i wolniej podwyższano pH . Dzięki temu uzyskano całkowity rozdział samaru i lantanowców ciężkich od neodymu, neodymu od praeodymu oraz praeodymu od lantanu. Samar i lantanowce ciężkie wykazywały dwa całkowicie rozdzielone i oddalone od siebie piki. Jest to zapewne spowodowane tworzeniem się przy niskich wartościach pH innego typu kompleksów lub, co jest prawdopodobniejsze, częściowym przejściem kolumn rozwijających w formę wodorową.

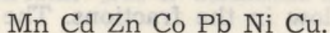
Z ryc. 3 i 4 wynika, że rozdział lekkich pierwiastków ziem rzadkich za pomocą kompleksonianu cynku daje bardzo dobre rezultaty, jednak stężenie lantanowców w poszczególnych frakcjach jest bardzo małe, wynosi ono średnio dla samaru i neodymu ok. 0,5 g R_2O_3 na litr; niskie stężenie neodymu można było podwyższyć przez odpowiedni dobór pH eluentu. To spowodowało, że proces elucji był prawie dwukrotnie dłuższy niż w przypadku rozdziałów za pomocą roztworów NH_4 -NTA przy stosowaniu jako jonu spowalniającego cynku lub przy stosowaniu kolumn rozwijających w formie amonowej.

Jak wynika z tej i z poprzednich prac [5, 6, 7], stosowanie do rozdziału lantanowców jako eluentu roztworów nitrylotrójoctanów pierwiastków dwuwartościowych przy stosowaniu rosnącego gradientu pH daje na tej samej drodze rozwijania chromatogramu o wiele lepsze wyniki niż przy stosowaniu roztworów soli amonowych NTA. Uzyskany lepszy rozdział jest spowodowany tym, że jon metalu dwuwartościowego odgrywa przy rozdziale podwójną rolę jonu rugującego lantanowce i separującego poszczególne pierwiastki ziem rzadkich. Pozorna stała kompleksowania metali dwuwartościowych zmienia się wraz z pH . Ze względu na to, że trwałość kompleksu z NTA dla kadmu i cynku lub innych dwuwartościowych metali przy niskich wartościach pH jest mała, dominuje w tych warunkach efekt rugujący jonu dwuwartościowego. Stwierdzono, że w pierwszych frakcjach zarówno przy rozdziale kompleksonianem kadmu [5, 6, 7], jak i cynku stężenie tych dwóch pierwiastków było o wiele mniejsze niż we frakcjach końcowych. Ustalające się na kolumnie w czasie elucji stany równowagi są uzależnione od pozornych stałych kompleksowania zarówno lantanowców, jak i metalu dwuwartościowego oraz powinowactwa tych jonów do żywicy. Przy elucji roztworem kompleksonianu kadmu stężenie lantanowców w eluatach było znacznie większe niż w przypadku stosowania kompleksonianu cynku. Wytlumaczyć to można z jednej strony większym powinowactwem kadmu niż cynku do żywicy i tym, że kadm tworzy słabsze kompleksy z NTA niż cynk. Według Trémillona [8]

dla jonitu typu Dowex 50X8 powinowactwo pospolitych jonów dwuwartościowych wzrasta w szeregu:



natomiast stała kompleksów 1 : 1 tych jonów z NTA wzrasta w szeregu:



Należy przypuszczać, w oparciu o dotychczasowe doświadczenia i powyższe dwa szeregi, że czym większe będzie powinowactwo metalu dwuwartościowego do jonitu i czym mniejsza będzie jego stała kompleksowania, tym szybciej będzie zachodził rozdział pierwiastków ziem rzadkich przy użyciu nitrylotrójoctanu tego pierwiastka. Nie jest to jednak jednoznaczne z efektywnością rozdziału.

Dalsze prace nad tym zagadnieniem z uwzględnieniem lantanowców ciężkich ukażą się w najbliższym czasie.

PIŚMIENNICTWO

1. Spedding F. H., Powell E. J., Wheelwright E. J.: J. Am. Chem. Soc. **76**, 9, 2557 (1954).
2. Wolf L., Massonne J.: Chem. Techn. **10**, 290 (1958).
3. Massonne J.: Chem. Techn. **10**, 591 (1958).
4. Holleck L., Hartinger L.: Angew. Chem. **12**, 411 (1956).
5. Hubicki W., Frank B.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA **26/27**, 213 (1971/1972).
6. Hubicki W., Frank B.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA **26/27**, 223 (1971/1972).
7. Hubicki W., Frank B.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA **26/27**, 235 (1971/1972).
8. Trémillon B.: Jonity w procesach rozdzielczych. Tłum. z franc., PWN, Warszawa 1970, s. 29.

РЕЗЮМЕ

Проведено разделение редкоземельных элементов с помощью НТА и в присутствии цинка в качестве удерживающего иона. Установлено, что разделение при помощи раствора Zn—НТА, в качестве элюента, дает хорошие результаты, однако концентрация лантанидов в отдельных фракциях незначительна. Процесс элюирования в этом случае продолжается почти в 2 раза дольше, чем при разделении с помощью растворов NH_4 —НТА с использованием колонок, развивающихся в форме Zn^{2+} или в форме NH_4^+ .

SUMMARY

The separation of the rare earth elements was made by means of NTA and zinc as a retaining ion. It was found that good results of separation could be obtained using Zn—NTA solution; however, the concentration of lanthanons was very low in the fractions. The process of elution was then almost two times longer than during the separation with NH_4 —NTA solution, using developing columns in the form of Zn^{2+} or NH_4^+ .