

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

Barbara FRANK

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

Разделение легких лантанидов ионообменным методом с помощью НТА
в присутствии кобальта в качестве удерживающего либо вытесняющего иона

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

W pracach poprzednich [1, 2, 3, 4] wykazano, że jony kadmu, cynku i niklu spełniają przy rozdziale pierwiastków ziem rzadkich za pomocą roztworów $\text{NH}_4\text{—NTA}$ i Me—NTA , gdzie Me oznacza jeden ze wspomnianych metali, rolę pośrednią pomiędzy rolą pierwiastka separującego i rugującego, jeżeli rozdział prowadzi się stosując eluent o pH niższym niż 5. Zarówno przy rozwijaniu chromatogramu za pomocą roztworów $\text{NH}_4\text{—NTA}$ na kolumnach obsadzonych jednym ze wspomnianych jonów, jak i przy rozwijaniu chromatogramu na kolumnach w formie NH_4^+ roztworami Me—NTA uzyskuje się lepsze wyniki niż przy elucji za pomocą roztworów $\text{NH}_4\text{—NTA}$ na kolumnach w formie NH_4^+ . Zachęcające wyniki uzyskane przy kadmie i cynku skłoniły mnie do systematycznego przebadania zachowania się w analogicznych warunkach innych pierwiastków, których jony występują trwale na drugim stopniu utlenienia, celem zebrania pełnego materiału doświadczalnego i wyciągnięcia ogólnych wniosków. W niniejszej pracy są przedstawione wyniki użycia jonów kobaltu do obsadzenia kolumn rozwijających przy elucji za pomocą roztworu $\text{NH}_4\text{—NTA}$ oraz użycia do rozdzielania jonowymiennego pierwiastków ziem rzadkich roztworu Cd—NTA przy zastosowaniu kolumn rozwijających w formie amonowej.

W oparciu o pracę Speddinga [5] próbowali zastosować kobalt jako jon separujący do rozdzielania pary Nd-Pr Weidmann i Liebold

[6]. Autorzy ci nie podali żadnych warunków elucji, a z liczbowych danych rozdziału wynika, że miało tu miejsce tylko niewielkie wzbogacenie w poszczególnych frakcjach obu branych pod uwagę pierwiastków.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. ROZDZIAŁ LANTANOWCÓW Z ZASTOSOWANIEM KOLUMNY ROZWIJAJĄCEJ W FORMIE Co^{2+}

Do rozdziału stosowano układ czterech kolumn, w których wysokość warstwy jonitu wynosiła średnio 44 cm, średnica każdej kolumny 2 cm. Kolumny połączone w szereg. Jako żywicę jonowymienną stosowano Zerolit 225 X 8 o wielkości ziarna 0,25—0,44 mm. Pierwsza kolumna była obsadzona jonami lantanowców, druga jonami kobaltu, trzecia i czwarta jonami amonowymi. Szybkość elucji była stała i wynosiła 0,3 ml/min., objętość frakcji 300 ml. Elucję prowadzono 1,5% roztworem soli amonowej kwasu nitrylotrójocowego, którego *pH* stopniowo podwyższano od wartości 2,6 do 4,8.

Roztwór chlorków lantanowców, który wprowadzono na kolumnę pierwszą, sporządzono z 15 g tlenków lantanowców o składzie: Sm_2O_3 — 12,70%, Nd_2O_3 — 44,38%, Pr_6O_{11} — 12,42%. Pozostałe 30,50% stanowił lantan z niewielkim dodatkiem ceru i lantanowców ciężkich.

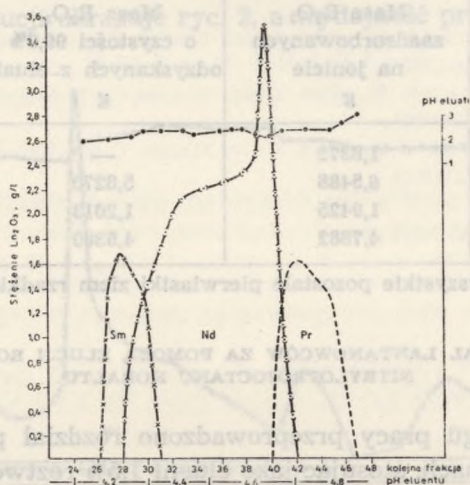
Ogółem przepuszczono przez kolumny 14 l roztworu NH_4 —NTA. Kobalt pojawił się już w trzeciej frakcji. Najwyższe stężenie jonów kobaltu stwierdzono we frakcjach 10—18. We frakcji 27 kobaltu już nie było. W pierwszych 7 l eluatu nie było pierwiastków ziem rzadkich, we frakcji 25 uchwycono śladowe ilości, a we frakcji 27 zawartość ich była już wystarczająca do ilościowego oznaczenia.

Analizę poszczególnych frakcji przeprowadzono w następujący sposób. Każdą frakcję odparowywano do objętości ok. 200 ml, zakwaszano 2 N HCl i na gorąco strącano kwasem szczawiovym. W celu odzyskania możliwie największej ilości NTA, próbkę wygrzewano na łaźni przez co najmniej $\frac{1}{2}$ godz., osad szczawianów odsączano i przemywano gorącą wodą destylowaną. W tych warunkach szczawiany pierwiastków ziem rzadkich strącały się ilościowo, a szczawian kobaltu, stosunkowo łatwo rozpuszczalny w kwasach, częściowo pozostawał w roztworze. Osad szczawianów prażono do tlenków, tlenki rozpuszczano w kwasie i zadawano amoniakiem dla oddzielenia lantanowców od kobaltu. W razie potrzeby strącanie amoniakiem przeprowadzano dwukrotnie. Wodorotlenki lantanowców rozpuszczano ponownie w kwasie, strącano szczawiany i prażono do tlenków. Tak otrzymane tlenki praktycznie nie zawierały kobaltu.

Analizę na zawartość pierwiastków ziem rzadkich przeprowadzano spektrofotometrycznie na spektrofotometrze UVISPEK firmy Hilger, po-

sługując się pasmami adsorpcji dla Nd — 5752 Å, Pr — 4444 Å, Sm — 4015 Å.

Podczas elucji *pH* eluentu podwyższano mniej więcej co 6 frakcji o 0,4 jednostki, zaczynając od *pH* 2,6. Zmiany *pH* eluentu i eluatu od 1 do 29 frakcji podano w tab. 1. Dalszy przebieg procesu rozdzielania obrazują krzywe elucji na ryc. 1.



Ryc. 1. Rozdział 15 g tlenków lantanowców o składzie: Sm_2O_3 — 12,70%, Nd_2O_3 — 44,38%, Pr_6O_{11} — 12,42%, pierwsza kolumna w formie Ln^{3+} , druga w formie Co^{2+} , trzecia i czwarta w formie NH_4^+ ; eluent 1,5% $\text{NH}_4\text{-NTA}$, *pH* 2,6—4,8

Tabela 1

Kolejna frakcja	<i>pH</i> eluentu	<i>pH</i> eluatu
1—6	2,6	5,4—2,4
6—12	3,0	2,3—3,0
12—18	3,4	3,0—2,5
18—23	3,8	2,5—2,0
23—29	4,2	2,0—2,2

Jak wynika z ryc. 1, pierwiastki ziem rzadkich przebiły przez kolumny dopiero przy *pH* 4,2 i przy tym *pH* wymył się wszystek samar. Nie udało się uzyskać czystego samaru. Pierwsze frakcje samarowe zawierały śladowe ilości ciężkich lantanowców i itr, końcowe — neodym. Przy dalszym podwyższaniu *pH* eluentu wzrosło stężenie czystego Nd_2O_3 w poszczególnych frakcjach, a przy *pH* 4,6 osiągnęło maksimum, co na ryc. 1 widoczne jest w postaci bardzo ostrego piku. Podwyższenie *pH* do 4,6 wprowadziło zwiększyło stężenie neodymu, ale równocześnie przyspieszyło wycie

prazeodymu, w wyniku czego otrzymano dwie frakcje neodymowo-prazeodymowe. Przy pH 4,8 razem z prazeodymem zaczął wymywać się lantan. Od frakcji 47 lantan wymyto z kolumn 1 N CH_3COONH_4 o pH 7. Tab. 2 zawiera dane o wydajności procesu.

Tabela 2

R_2O_3	Masa R_2O_3 zaadsorbowanych na jonicie g	Masa R_2O_3 o czystości 99,9% odzyskanych z eluatu g	Wydajność %
Sm_2O_3	1,8372	—	—
Nd_2O_3	6,5488	5,8270	88,98
Pr_6O_{11}	1,9425	1,2013	61,24
$La_2O_3 + Lc_2O_3^*$	4,7882	4,5360	—

* Lc obejmuje wszystkie pozostałe pierwiastki ziem rzadkich.

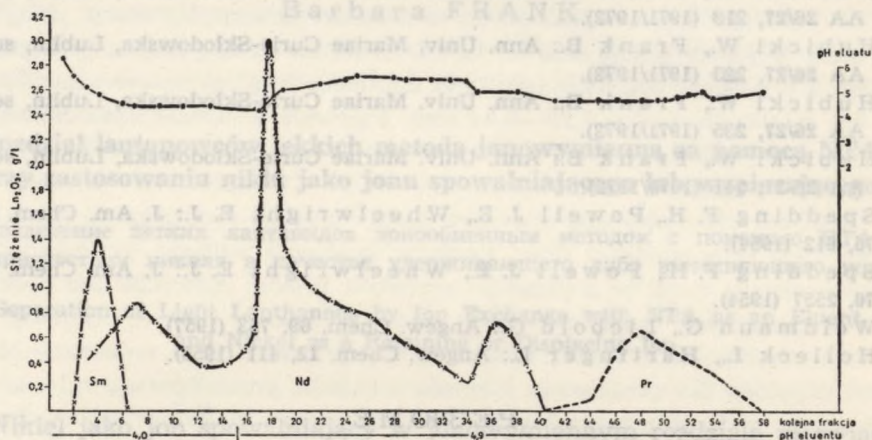
2. ROZDZIAŁ LANTANOWCÓW ZA POMOCĄ ELUCJI ROZTWOREM NITRYLOTROJOCYANU KOBALTU

W dalszym ciągu pracy przeprowadzono rozdział pierwiastków ziem rzadkich na kolumnach, stosując jako eluent 1,5% roztwór Co—NTA, przygotowany w stosunku molowym składników 1 : 1. Roztwór taki sporządzono przez rozpuszczenie w wodzie destylowanej odważonych ilości NTA i $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Do uzyskanej zawiesiny dodano amoniaku do pH 4. Roztworu o niższym pH niż 4 nie można było zastosować, ponieważ przy tym stężeniu wytrącał się osad nitrylotrójocyanu kobaltu. Charakterystyczne, że w poprzednim rozdziale nie obserwowano tworzenia się osadu w kolumnach.

Układ kolumn: cztery kolumny połączone w szereg, wysokość warstwy jonitu w każdej kolumnie 50 cm, średnica kolumn 2,5 cm. Jonit ten sam co poprzednio. Pierwsza kolumna obsadzona była lantanowcami w ilości 27,7 g tlenków o składzie procentowym jak w poprzednim rozdziale. Szybkość elucji stała, 0,3 ml/min. ($88 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{godz.}$), objętość frakcji ok. 300 ml. Ogółem zużyto 18 l eluentu, którego pH od frakcji 1 do 15 wynosiło 4, a od 15 do końca elucji — 4,9. Lantanowce pojawiły się w eluacie już w drugiej frakcji. Przebieg elucji przedstawia ryc. 2.

W tym rozdziale również nie uzyskano czystego samaru, lecz tylko mieszane frakcje samarowo-neodymowe. Uzyskano ostry rozdział pary Nd-Pr, czyste tlenki tych pierwiastków rozdzielała jedna prawie pusta frakcja. Nieregularną krzywą elucji neodymu można tłumaczyć zbyt dużym przeskokiem pH eluentu z 4,0 na 4,9. Prazeodym wymył się całkowicie we frakcji 58, natomiast lantan i ślady ceru, zawarte w tlenkach wyjścio-

wych, pozostały na kolumnach. Stężenie lantanowców we frakcjach stosunkowo niskie, średnio ok. 0,8 g/l, mimo że pH eluentu wynosiło 4,9, a według Hollecka i Hartingera [7] lantan wymywa się całkowicie z kolumny 0,5% roztworem $\text{NH}_4\text{—NTA}$ przy pH 4,2. Aby przekonać się, gdzie został zatrzymany lantan, wymywano go 1 N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ o pH 7 z każdej kolumny osobno. Na pierwszej kolumnie lantanu już nie było, z drugiej otrzymano 1,0727 g, z trzeciej 1,5020 g, z czwartej 2,0170 g La_2O_3 . Przebieg elucji obrazuje ryc. 2, a wydajność procesu podaje tab. 3.



Ryc. 2. Rozdział 27,7 g tlenków lantanowców o składzie: Sm_2O_3 — 12,70%, Nd_2O_3 — 44,38%, Pr_6O_{11} — 12,42%, pierwsza kolumna w formie Ln^{3+} , druga, trzecia i czwarta w formie NH_4^+ ; eluent 1,5% Co—NTA, pH 4,0—4,9

Tabela 3

R_2O_3	Masa R_2O_3 zaadsorbowanych na jonicie g	Masa R_2O_3 o czystości 99,9% odzyskanych z eluatu g	Wydajność
Sm_2O_3	4,1662	—	—
Nd_2O_3	8,9020	7,2786	81,92
Pr_6O_{11}	3,7774	1,8794	75,82
$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{L}_2\text{O}_3$ *	4,9307	4,5917	—

* Lc obejmuje wszystkie pozostałe pierwiastki ziem rzadkich.

WNIOSKI

Rozdział lantanowców lekkich za pomocą 1,5% roztworu $\text{NH}_4\text{—NTA}$ w zakresie pH 2,6—4,8 przy zastosowaniu kolumn rozwijających w formie kobaltowej daje dość duże stężenie pierwiastków ziem rzadkich, ale nie uzyskuje się dobrych wyników, mimo że warunki elucji były właściwe.

Natomiast przy zastosowaniu 1,5% roztworu Co—NTA o pH 4,0—4,9 jako eluentu i kolumn rozwijających w formie amonowej uzyskuje się dobry rozdział par Nd—Pr i Pr—La przy tej samej szybkości rozdziału, mierzzonej w gramach tlenków rozdzielanej mieszaniny przypadającej na czas elucji w porównaniu z poprzednim sposobem postępowania.

PIŚMIENICTWO

1. Hubicki W., Frank B.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA 26/27, 213 (1971/1972).
2. Hubicki W., Frank B.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA 26/27, 223 (1971/1972).
3. Hubicki W., Frank B.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA 26/27, 235 (1971/1972).
4. Hubicki W., Frank B.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA 26/27, 241 (1971/1972).
5. Spedding F. H., Powell J. E., Wheelwright E. J.: J. Am. Chem. Soc. 76, 612 (1954).
6. Spedding F. H., Powell J. E., Wheelwright E. J.: J. Am. Chem. Soc. 76, 2557 (1954).
7. Weidmann G., Liebold G.: Angew. Chem. 69, 753 (1957).
8. Holleck L., Hartinger L.: Angew. Chem. 12, 411 (1956).

РЕЗЮМЕ

Разделяли легкие лантаниды при помощи 1,5% раствора NH_4 —NTA с pH 2,6—4,8 и колонки, развивающейся в форме Co^{2+} . Концентрация лантанидов в фракциях была большая. Однако этот метод не дал хорошего разделения. В случае применения 1,5% раствора Co—NTA с pH 4,0—4,9, как элюента, и колонки, развивающейся в форме NH_4^+ , получили хорошее разделение пар Nd—Pr, Pr—La.

SUMMARY

Light lanthanons were separated by means of 1.5% NH_4 —NTA solution of pH 2.6 to 4.8. Developing column was used in the form of Co^{2+} . The concentration of lanthanons was high in the fractions; however, the good separation was not obtained. The pairs Nd—Pr and Pr—La were well separated when 1.5% Co—NTA solution of pH 4.0 to 4.9 was used as an eluent and developing columns were in the form of NH_4^+ .