

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

Barbara FRANK, Włodzimierz HUBICKI

**Rozdział lantanowców metodą jonowymienną za pomocą NTA  
przy zastosowaniu cynku, kobaltu, kadmu i magnezu jako jonów  
spowalniających lub wypierających**

Разделение лантанидов ионообменным методом при помощи НТА и с применением цинка, кобальта, кадмия и марганца в качестве удерживающего или вытесняющего иона

Separation of Lanthanons by Ion Exchange with NTA as an Eluent and Zinc, Cobalt, Cadmium and Manganese as the Retaining or Displacing Ions

Równoczesne wprowadzenie do jonowymiennego rozdziału lantanowców czterech pierwiastków dwuwartościowych miedzi, niklu, ołowiu i kadmu jako jonów separujących lub rugujących wpłynęło korzystnie na rozdział [1].

Przy doborze pierwiastków rozdzielających uwzględniono ich duże powinowactwo do jonitu oraz różniące się znacznie stałe kompleksów 1:1 z NTA. Uplasowanie się miedzi, niklu, ołowiu i kadmu wśród lantanowców ciężkich doprowadziło do otrzymania czystych ziem itrowych bądź ich koncentratów i opóźniło elucję lekkich lantanowców, dzięki czemu te ostatnie otrzymano ze 100% wydajnością o czystości 99,9%.

W niniejszej pracy do rozdzielanego układu wprowadzono kobalt, cynk i mangan oraz jako porównawczy — kadm.

Kadm stosowano już wcześniej do rozdziału lantanowców lekkich [2], ciężkich [3], i do oddzielania itru od samaru i neodymu [4]. Zmieniał on swoje położenie podczas elucji zależnie od *pH* eluentu i składu rozdzielanej mieszaniny. Wprowadzenie go po raz drugi do układu miało na celu stwierdzenie, czy z innymi towarzyszącymi pierwiastkami dwuwartościowymi zmieni swoje położenie wśród lantanowców podczas elucji.

Cynk, kobalt i mangan charakteryzują się małym powinowactwem do jonitu, a ich stałe kompleksów z NTA są mniejsze niż lantanowców:

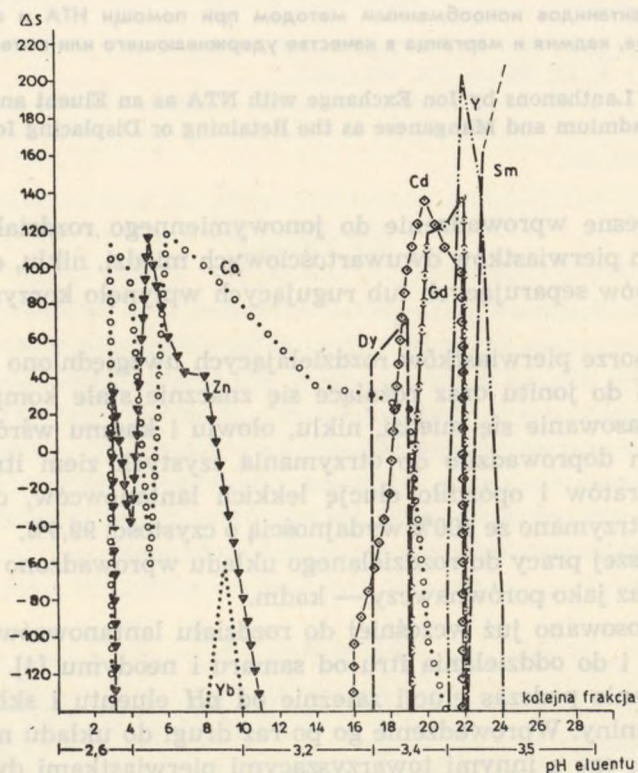
jon  $\text{Co}^{2+}$   $\text{Zn}^{2+}$   $\text{Cd}^{2+}$   $\text{Mn}^{2+}$   $\text{Lu}^{3+}$   $\text{La}^{3+}$   
lg K 10,6 10,5 10,1 7,4 12,37 10,4



## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Jonowymienny rozdział pierwiastków ziem rzadkich prowadzono na czterech szklanych kolumnach o średnicy 2 cm, wypełnionych jonitem w formie wodorowej do wysokości 44 cm. Jako jonit stosowano Zerolit 225  $\times$  8 o wielkości ziarna 0,25—0,44 mm. Pierwsza kolumna była w formie  $\text{Ln}^{3+}$ ; druga — w formie  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ; trzecia i czwarta — w formie  $\text{NH}_4^+$ .

Roztwór chlorków lantanowców do obsadzenia kolumny pierwszej przygotowano sposobem opisanym w poprzednich pracach [2, 3, 4, 5]. Na kolumnę drugą wprowadzono roztwór sporządzony przez rozpuszczenie w wodzie destylowanej soli:  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  w stosunku równomolarnym.

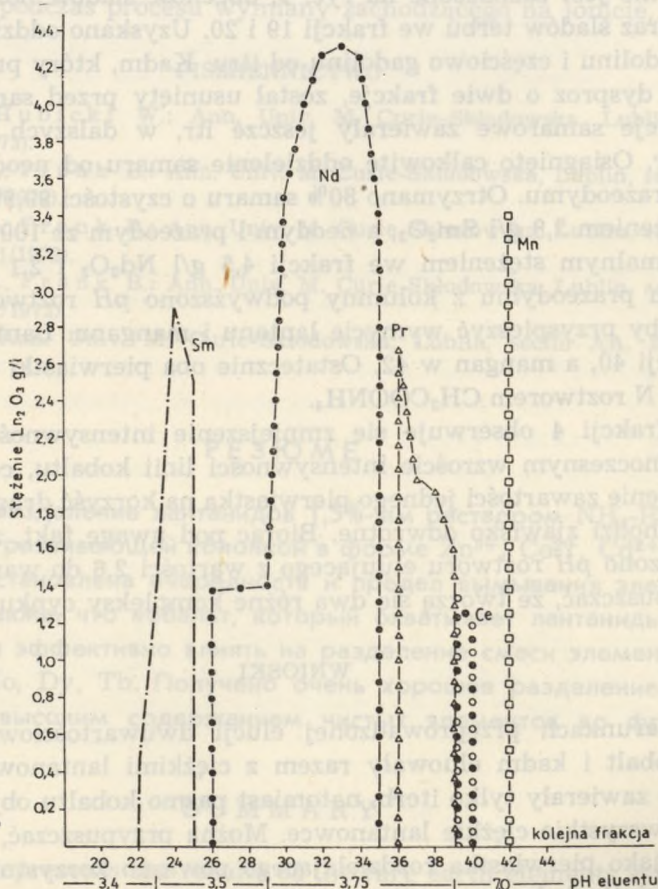


Ryc. 1. Rozdział 17,2 g mieszaniny tlenków o składzie:  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tb}, \text{Gd}, \text{Y}$ ) ok. 4,25%,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  — 17,85%,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  — 44,84%,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  — 10,87%,  $\text{La}_2\text{O}_3$  ok. 12,20%; pierwsza kolumna w formie  $\text{Ln}^{3+}$ , druga w formie  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , trzecia i czwarta w formie  $\text{NH}_4^+$ ; eluent 1,5%  $\text{NH}_4\text{-NTA}$ ,  $\text{pH}$  2,6—3,5; krzywe elucji wykreślone na podstawie zmiany intensywności linii spektralnych poszczególnych pierwiastków

Rozdzielano 17,2 g mieszaniny tlenków lantanowców o składzie:  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tb}, \text{Gd}, \text{Y}$ ) ok. 4,25%,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  — 17,83%,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  — 44,84%,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  — 10,87%,  $\text{La}_2\text{O}_3$  — ok. 12,20%. Elucję prowadzono 1,5% roztworem  $\text{NH}_4\text{-NTA}$  ze standartową szybkością przepływu 0,3 ml/min. Zbierano frakcje po 300 ml, kontrolowano  $\text{pH}$  eluatu.

Obecne w eluacie pierwiastki ziem rzadkich wytrącano kwasem szczawowym z kwaśnego środowiska na gorąco i po półgodzinnym wygrzewaniu odsączano i prażono do tlenków. Tlenki z frakcji zawierających dwuwartościowe pierwiastki rozpuszczano w kwasie solnym, a cynk, kobalt i kadm przeprowadzano amoniakiem w rozpuszczalne amminokompleksy. Wytrącone wodorotlenki lantanowców ponownie rozpuszczano w  $\text{HCl}$ , strącano jako szczawiany i prażono do tlenków.

Analizę jakościową wszystkich frakcji przeprowadzono spektrograficznie na spektrografie PGS firmy Zeiss-Jena. Względne zmiany stężenia



Ryc. 2. Stężenie tlenków lantanowców lekkich w poszczególnych frakcjach



lantanowców i pierwiastków dwuwartościowych obecnych we frakcjach określano z fotometrycznych pomiarów zacierzenia linii  $\Delta S$  stosując nikiel jako wzorzec wewnętrzny. Ponadto przeprowadzono ilościowe oznaczenie samaru, neodymu i prazeodymu na spektrofotometrze UVISPEK firmy Hilger. Otrzymane dane naniesiono na wykresy (ryc. 1 i 2).

#### OMÓWIENIE WYNIKÓW

Jak wynika z krzywych elucji (ryc. 1), cynk i kobalt przebieły przez kolumnę we frakcji 3 przy  $pH$  eluentu 2,6. Aby uniknąć ewentualnego wytrącenia się kwasu nitrylotrójoctowego, od frakcji 4 podwyższono  $pH$  roztworu  $NH_4$ -NTA do 3,0. We frakcjach 8—10 razem z kobaltem i cynkiem eluował iterb, cynk został usunięty z kolumny do frakcji 11, a następne cztery frakcje zawierały tylko kobalt. Analiza spektrograficzna wykazała, co nie jest zaznaczone na ryc. 1, obecność śladów holmu we frakcji 17 i 18 oraz śladów terbu we frakcji 19 i 20. Uzyskano oddzielenie dysprozu od gadolinu i częściowo gadolinu od itru. Kadm, który przy  $pH$  3,2 wyprzedził dysproz o dwie frakcje, został usunięty przed samarem. Pierwsze frakcje samarowe zawierały jeszcze itr, w dalszych eluował czysty samar. Osiągnięto całkowite oddzielenie samaru od neodymu i neodymu od prazeodymu. Otrzymano 80% samaru o czystości 99,9% i maksymalnym stężeniem 3,8 g/l  $Sm_2O_3$ , a neodym i prazeodym ze 100% wydajnością i maksymalnym stężeniem we frakcji 4,5 g/l  $Nd_2O_3$  i 2,1 g/l  $Pr_6O_{11}$ . Po usunięciu prazeodymu z kolumny podwyższono  $pH$  roztworu eluującego do 7,0, aby przyspieszyć wymycie lantanu i manganu. Lantan pojawił się we frakcji 40, a mangan w 42. Ostatecznie oba pierwiastki usunięto z kolumny 1 N roztworem  $CH_3COONH_4$ .

We frakcji 4 obserwuje się zmniejszenie intensywności linii cynku przy jednoczesnym wzroście intensywności linii kobaltu, co wskazuje na zmniejszenie zawartości jednego pierwiastka na korzyść drugiego. We frakcji 5 zachodzi zjawisko odwrotne. Biorąc pod uwagę fakt, że od frakcji 4 podwyższono  $pH$  roztworu eluującego z wartości 2,6 do wartości 3,0 można przypuszczać, że tworzą się dwa różne kompleksy cynku i kobaltu.

#### WNIOSKI

W warunkach przeprowadzonej elucji dwuwartościowe pierwiastki: cynk, kobalt i kadm eluowały razem z ciężkimi lantanowcami. Frakcje cynkowe zawierały tylko iterb, natomiast pasmo kobaltu objęło swoim zasięgiem wszystkie ciężkie lantanowce. Można przypuszczać, że stosowanie kobaltu jako pierwiastka rozdzielającego powinno korzystnie wpłynąć na rozdział ciężkich lantanowców, a zwłaszcza ziem iterbinowych, jeżeli zastosuje się możliwie niskie  $pH$  roztworu eluującego.



Kadm, który, jak wykazano w poprzednich pracach, plasował się za dysprozem, zmienił swoje położenie i wyprzedził dysproz, ale nie wpłynął na lepszy rozdział eluujących razem z nim pierwiastków.

Uzyskano bardzo dobry rozdział lekkich lantanowców z wysoką zawartością czystych pierwiastków we frakcjach, chociaż  $pH$  eluentu było stosunkowo niskie, od 3,2 do 3,75. Należy podkreślić, że przy użyciu miedzi, niklu, ołowiu i kadmu jako pierwiastków rozdzielających, mimo stosowania nieco wyższego  $pH$  3,8 do 3,9, w zakresie eluowania pierwiastków od samaru do lantanu uzyskane koncentracje tych lantanowców we frakcjach były niższe.

Kolejność wymywania pierwiastków przy przeprowadzonej elucji:

Zn, Co, Yb, Cd, Dy, Ho, Tb, Gd, Y, Sm, Nd, Pr, La, Mn

jest wynikiem wspólnego oddziaływania powinowactwa do jonitu i trwałości kompleksów z NTA, zależnych w dużym stopniu od  $pH$  środowiska wytworzonego podczas procesu wymiany zachodzącego na jonicie.

#### PIŚMIENICTWO

1. Frank B., Hubicki W.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, 28, 349 (1973).
2. Hubicki W., Frank B.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, 26/27, 213 (1971/1972).
3. Hubicki W., Frank B.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, 26/27, 223 (1971/1972).
4. Hubicki W., Frank B.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, 26/27, 235 (1971/1972).
5. Frank B.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, 26/27, 249 (1971/1972).

#### РЕЗЮМЕ

Изучалось разделение лантанидов 1,5%-ым раствором  $NH_4$ -НТА при  $pH=2,6-7,0$  с развивающей колонкой в форме  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ . Кроме того, установлена очередность и предел вымывания элементов. Установлено также, что кобальт, который охватывает лантаниды от Yb до Gd, должен эффективно влиять на разделение смеси элементов Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Tb. Получено очень хорошее разделение легких лантанидов с высоким содержанием чистых элементов во фракциях.

#### SUMMARY

The paper represents the results of the rare earth elements separation by ion exchange method carried out under the following conditions; there was used Zerolit 225×8 resin in four columns, the first of them was

loaded with the lanthanons, the second with equimolar solution of Co, Zn, Cd, Mn nitrates, the 3rd and 4th columns were in  $\text{NH}_4^+$ -form. The eluent used was 1.5%  $\text{NH}_4^+$ -NTA solution with the growing up pH — gradient from 2.6—7 at flow rate  $0.3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . The Co, Zn, Cd, Mn ions on the first development column played the roles of retaining as well as of displacing ions; it is known that the conditional stability constants of their complexes with NTA depend on pH of their solutions. The separation sequence of elements under given conditions goes as follows: Zn, Co, Yb, Cd, Dy, Ho, Tb, Gd, Y, Sm, Nd, Pr, La, Mn.