

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 niklu, miedzi, kadmu i ołowiu jako jonów  
spowalniających lub wypierających**

Разделение лантанидов ионообменным методом при помощи НТА и с применением никеля, меди, кадмия и свинца в качестве удерживающего или вытесняющего иона

Separation of Lanthanons by Ion Exchange with NTA as an Eluent and Nickel, Copper, Cadmium and Lead as Retaining or Displacing Ions

W poprzednich pracach przeprowadzono rozdziały lekkich i ciężkich lantanowców za pomocą NTA, stosując jako spowalniające lub rugujące jony pierwiastków dwuwartościowych:  $Cd^{2+}$  [1, 2, 3],  $Zn^{2+}$  [4],  $Ni^{2+}$  [5],  $Co^{2+}$  [6],  $Cu^{2+}$  [7].

Wymywanie lantanowców z kationitu zachodzi zgodnie ze zmniejszeniem ich liczby porządkowej i w tym samym szeregu zmniejsza się trwałość kompleksowych połączeń utworzonych z desorbentem. Przy wprowadzeniu do rozdzielanego układu pierwiastków dwuwartościowych na kolejność wymywania wpływa również powinowactwo jonów metali do jonitu. Wiadomo, że powinowactwo kationów do jonitu rośnie wraz ze wzrostem ładunku kationu, a w obrębie grup metali o jednakowym ładunku — wraz ze zmniejszeniem promienia zhydratyzowanego jonu [8].

Vickery w swoich pracach z EDTA [9, 10, 11] wprowadził do układu rozdzielanych pierwiastków ziem rzadkich kilka pierwiastków dwuwartościowych i stwierdził, że podczas elucji pierwiastki wymywały się w innej kolejności niż wynikało to z wartości stałych trwałości utworzonych kompleksów. Kolejność wymywania, zdaniem autora, zależy od stosunku ilości uczestniczących w procesie rozdzielania jonów dwu- i trójwartościowych.

Sogaczan i Senjawn [12], opierając się na założeniu, że efektywność chromatograficznego rozdziału określa się stopniem skompleksowania zależnym od szeregu parametrów (stężenie,  $pH$ ), a za kryterium stosowalności danego kationu jako separatora służy więź danego kationu z jo-



nitem w warunkach doświadczenia, usiłowali ustalić optymalną wartość  $pH$  dla rozdziału pierwiastków ziem rzadkich z jonami separującymi. W tym celu autorzy wyznaczyli zależność zmiany współczynnika  $K_d$  od  $pH$  dla jonów lantanowców  $Yb^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$  i jonów separujących  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  wprowadzonych do roztworu w równomolarnej ilości z EDTA, stosując jonit typu KU-2. Na podstawie otrzymanych krzywych wysunęły przypuszczenie, że przy bardzo niskich wartościach  $pH$  jako separatory mogą być stosowane pierwiastki z mniejszą stałą trwałości kompleksu niż stała trwałości pierwiastków ziem rzadkich, np. cynk i kadm dla lantanowców ciężkich.

Celem niniejszej pracy było ustalenie kolejności wymywania pierwiastków dwuwartościowych i lantanowców wprowadzonych na kolumny rozdzielcze przy elucji roztworem soli amonowej kwasu nitrylotrójoctowego o możliwie najniższym  $pH$  wyjściowym oraz stwierdzenie, czy równoczesne stosowanie kilku pierwiastków separujących lub rugujących wpływa efektywnie na rozdział lantanowców.

#### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Rozdziały prowadzono na kolumnach szklanych o średnicy 2 cm wypełnionych jonitem w formie wodorowej do wysokości 44 cm. Jako jonit stosowano Zerolit 225  $\times$  8 o wielkości ziarna 0,2—0,44 mm.

Okolo 18 g tlenków pierwiastków ziem rzadkich rozpuszczano w kwasie solnym, rozcieńczano do objętości 1 l i tak sporządzony roztwór wprowadzano na kolumnę pierwszą aż do całkowitego nasycenia jonitu jonami lantanowców. Ilość zaadsorbowanych pierwiastków ziem rzadkich obliczono z różnicy stężeń roztworu pierwotnego i roztworu, który przeciekił przez kolumnę. Drugą kolumnę obsadzono jonami  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Cd^{2+}$  z roztworu azotanów tych pierwiastków, który przygotowano przez rozpuszczenie w wodzie destylowanej soli:  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$ ,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ ,  $Pb(NO_3)_2$  i  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$  w równym stosunku molowym. Trzecia i czwarta kolumna były w formie amonowej. Po dokładnym przemyciu wodą destylowaną kolumny połączono w szereg.

Elucję prowadzono 1,5% roztworem soli amonowej kwasu nitrylotrójoctowego z szybkością równą 0,3 ml/min. (56 ml/cm<sup>2</sup> · godz.), przesącz zbierano we frakcje po 300 ml, kontrolowano  $pH$  eluatu we frakcjach. Lantan wymywano 1 N roztworem  $CH_3COONH_4$ .

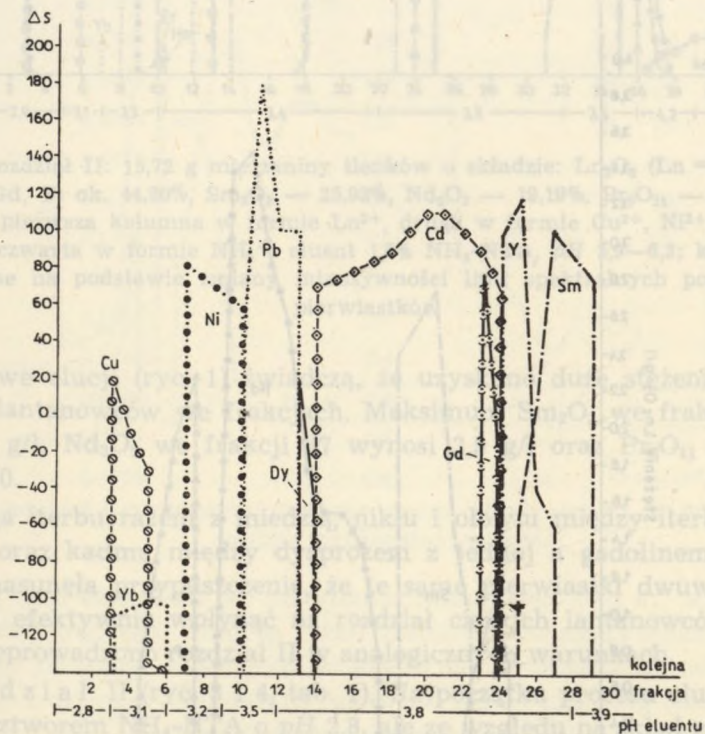
Analizę na obecność lantanowców przeprowadzono spektrograficznie. W tym celu z każdej frakcji pobierano 50 ml eluatu, odparowywano do małej objętości, dodawano określoną ilość roztworu  $MnCl_2$ , który przy oznaczaniu odgrywał rolę wzorca wewnętrznego i rozcieńczano do 10 ml. Tak sporządzony roztwór nakraplano na elektrody węglowe i wykonano spektrogramy na spektrografie siatkowym ISP-2 firmy Zeiss.



Pierwiastki ziem rzadkich we frakcjach strącano na gorąco kwasem szczawiowym. Ciecz wraz z osadem wygrzewano przez pół godziny, osad odsączano i prażono do tlenków. Tlenki z frakcji zawierających pierwiastki dwuwartościowe rozpuszczano w HCl. Ołów usuwano jako  $PbCl_2$ . Miedź, nikiel i kadm przeprowadzano amoniakiem w rozpuszczalne amminokompleksy, a wytrącone wodorotlenki lantanowców po dokładnym przemyciu rozpuszczano ponownie w HCl, strącano jako szczawiany i prażono do tlenków.

Zawartość neodymu, prazeodymu i samaru oznaczano spektrofotometrycznie. Lantan z frakcji mieszanych obliczano z różnicy. Przeprowadzono dwa rozdziały w takich samych warunkach elucji.

Rozdział I. 16,2 g tlenków lantanowców lekkich o składzie:  $Ln_2O_3$  ( $Ln = Yb, Dy, Gd, Y$ ) ok. 4,25%,  $Sm_2O_3$  — 16,10%,  $Nd_2O_3$  — 44,73%,  $Pr_6O_{11}$  — 10,79%,  $La_2O_3$  — ok. 4,5%

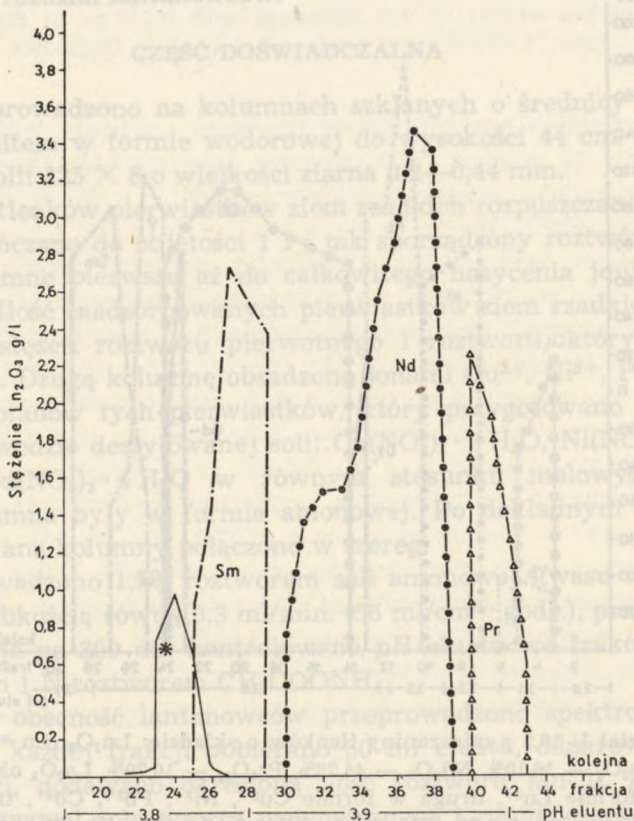


Ryc. 1. Rozdział I: 16,2 g mieszaniny tlenków o składzie:  $Ln_2O_3$  ( $Ln = Yb, Dy, Gd, Y$ ) ok. 4,25%,  $Sm_2O_3$  — 16,10%,  $Nd_2O_3$  — 44,73%,  $Pr_6O_{11}$  — 10,79%,  $La_2O_3$  ok. 4,5%; pierwsza kolumna w formie  $Ln^{3+}$ , druga w formie  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , trzecia i czwarta kolumna w formie  $NH_4^+$ ; eluent 1,5%  $NH_4$ -NTA,  $pH$  2,8—3,9; Zerolit 225  $\times$  8; krzywe elucji wykreślone na podstawie zmiany intensywności linii spektralnych poszczególnych pierwiastków

Rozdział II. 15,72 g tlenków lantanowców ciężkich o składzie:  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Gd}, \text{Y}$ ) ok. 44,80%,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  — 25,93%,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  — 19,19%,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  — 5,36%,  $\text{La}_2\text{O}_3$  — ok. 24,15%.

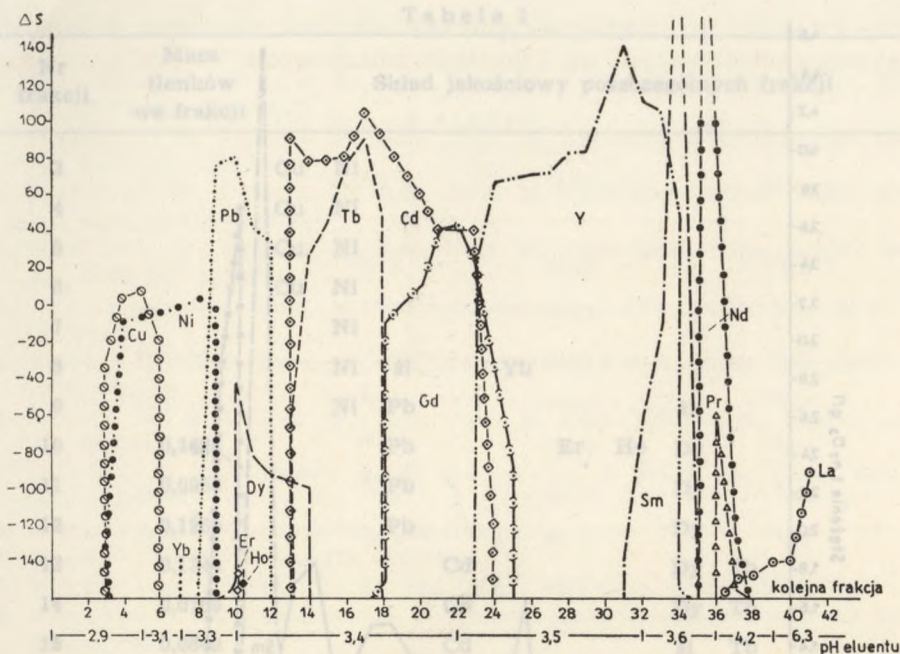
### OMÓWIENIE WYNIKÓW

Rozdział I (ryc. 1 i ryc. 2). Iterb i miedź zostały usunięte z kolumny na początku procesu elucji we frakcjach 3—6 przy  $\text{pH}$  eluentu 2,9. Przy wartości  $\text{pH}$  3,1 został wymyty nikiel, przy  $\text{pH}$  3,5 — ołów. Frakcje z niklem i ołowiem nie zawierały lantanowców. Po całkowitym usunięciu ołowiu z kolumny pojawił się dysproz, a bezpośrednio po nim — kadm, w którego ostatnich frakcjach zebrał się wszystek gadolin. Nie otrzymano czystego itru. W pierwszych swoich frakcjach eluował razem z gadolinem, w końcowych — z samarem. Czysty samar otrzymano w ilości 53%. Neodym, praeodym i lantan otrzymano ze 100% wydajnością o czystości 99,9%.



Ryc. 2. Rozdział I: krzywe elucji samaru, neodymu i praeodymu — suma tlenków lantanowców ciężkich





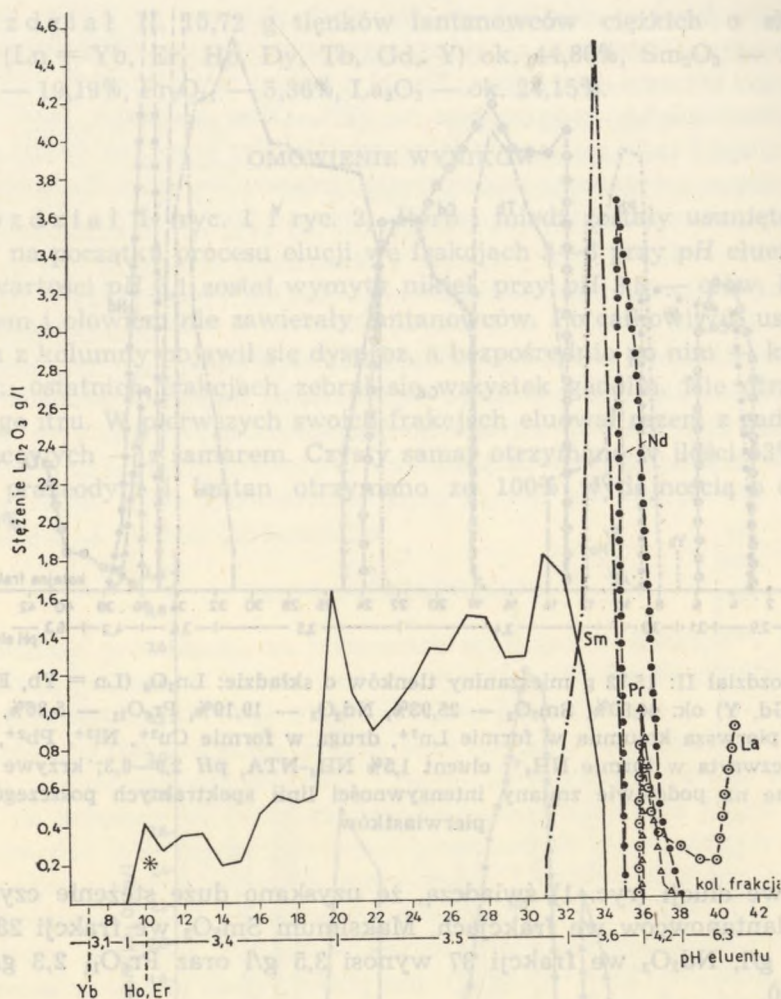
Ryc. 3. Rozdział II: 15,72 g mieszaniny tlenków o składzie:  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Gd}, \text{Y}$ ) ok. 44,80%,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  — 25,93%,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  — 19,19%,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  — 5,36%,  $\text{La}_2\text{O}_3$  ok. 4,5%; pierwsza kolumna w formie  $\text{Ln}^{3+}$ , druga w formie  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , trzecia i czwarta w formie  $\text{NH}_4^+$ ; eluent 1,5%  $\text{NH}_4\text{-NTA}$ ,  $\text{pH}$  2,9—6,3; krzywe elucji wykreślone na podstawie zmiany intensywności linii spektralnych poszczególnych pierwiastków

Krzywe elucji (ryc. 1) świadczą, że uzyskano duże stężenie czystych lekkich lantanowców we frakcjach. Maksimum  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  we frakcji 28 wynosi 2,5 g/l,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  we frakcji 37 wynosi 3,5 g/l oraz  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  2,3 g/l we frakcji 40.

Elucja iterbu razem z miedzią, niklu i ołowiu między iterbem i dysprozem oraz kadmu między dysprozem z jednej a gadolinem z drugiej strony nasunęła przypuszczenie, że te same pierwiastki dwuwartościowe powinny efektywnie wpłynąć na rozdział ciężkich lantanowców. W tym celu przeprowadzono rozdział II w analogicznych warunkach.

Rozdział II (ryc. 3 i 4, tab. 1). Na początku procesu elucję prowadzono roztworem  $\text{NH}_4\text{-NTA}$  o  $\text{pH}$  2,8, ale ze względu na skład rozdzielanej mieszaniny wartość  $\text{pH}$  roztworu podwyższano wolniej, tj. mniej więcej o 0,1 jednostki co 10 frakcji.

Miedź i nikiel pojawiły się równocześnie we frakcji 3. Po usunięciu miedzi we frakcji 7 razem z niklem eluował iterb. Dysproz, którego obecność obserwuje się na spektrogramie już we frakcji 9, wyprzedził nie-



Ryc. 4. Rozdział II: krzywe elucji samaru, neodymu, prazeodymu i lantanu — suma tlenków lantanowców ciężkich

co holm i erb. Te dwa pierwiastki zebrały się we frakcji 10 przy  $pH$  eluentu 3,3. Frakcje kadmowe zawierały terb i gadolin. Uzyskano dość dobry rozdział terbu od sąsiednich pierwiastków, dysprozu i gadolinu, oraz częściowy rozdział gadolinu i itru. Neodym i prazeodym usunięto z kolumny roztworem eluentu o  $pH$  4,2 a lantan roztworem o  $pH$  6,3.

#### WNIOSKI

Wprowadzenie na kolumnę rozwijającą w jonowymiennym procesie rozdziału lantanowców czterech pierwiastków dwuwartościowych równo-





częściej prowadzi do ciekawych wyników, tak pod względem kolejności wymywania pierwiastków, jak i rozdziału lantanowców.

Tabela 2

Jon	lg K	Jon	lg K
$\text{Cu}^{2+}$	12,70	$\text{Sm}^{3+}$	11,51
$\text{Yb}^{3+}$	12,37	$\text{Y}^{3+}$	11,40
$\text{Er}^{3+}$	12,00	$\text{Ni}^{2+}$	11,30
$\text{Ho}^{3+}$	11,85	$\text{Nd}^{3+}$	11,25
$\text{Pb}^{2+}$	11,80	$\text{Pr}^{3+}$	11,07
$\text{Dy}^{3+}$	11,75	$\text{La}^{3+}$	10,40
$\text{Tb}^{3+}$	11,58	$\text{Cd}^{2+}$	10,11
$\text{Gd}^{3+}$	11,54		

W tab. 2 podano wartość stałych trwałości kompleksów jonów dwuwartościowych oraz lantanowców z NTA [13].

Kolejność wymywania w warunkach przeprowadzonej elucji była następująca:

Rozdział I: Cu Yb Ni Pb Dy Cd Gd Y Sm Nd Pr La

Rozdział II: Cu Ni Yb Pb Dy Er Ho Cd Tb Gd Y Sm Nd Pr La.

Na podstawie powyższych danych można przypuszczać, że uplasowanie się pierwiastków dwuwartościowych, odgrywających rolę jonów separujących lub rugujących, wśród lantanowców przy zachowaniu tych samych warunków elucji (stężenia roztworu eluującego, długości drogi rozwijania chromatogramu, rodzaju jonitu oraz szybkości przepływu), może być zależne tylko od składu rozdzielanej mieszaniny i szybkości zmiany  $pH$ .

Stosowanie zestawu pierwiastków dwuwartościowych Cu, Ni, Pb i Cd o różnym powinowactwie do jonitu i o różniacej się znacznie trwałości kompleksów z NTA prowadzi do bardzo dobrego rozdziału lantanowców lekkich z dużym stężeniem czystych pierwiastków we frakcjach oraz pozwala oddzielić terb od dysprozu i gadolinu oraz itr od gadolinu i samaru.



## PIŚMIENNICTWO

1. Hubicki W., Frank B.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **26/27**, 213 (1971/1972).
2. Hubicki W., Frank B.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **26/27**, 223 (1971/1972).
3. Hubicki W., Frank B.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **26/27**, 235 (1971/1972).
4. Hubicki W., Frank B.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **26/27**, 241 (1971/1972).
5. Frank B.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **26/27**, 249 (1971/1972).
6. Frank B.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **26/27**, 255 (1971/1972).
7. Frank B., Hubicki W.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **28**, 329 (1973).
8. Boyd G. E., Schubert A. W., Adamson A. W.: J. Am. Chem. Soc. **69**, 2818 (1947).
9. Vickery R. C.: J. Chem. Soc. 4357 (1952).
10. Vickery R. C.: Nature **170**, 665 (1952).
11. Vickery R. C.: Ind. Chemist and Chem. Manufacturer **29**, 260 (1953).
12. Согачан А. М., Сенявин М. М.: Редкоземельные элементы. Изд. АН СССР, Москва 1963, 263.

## РЕЗЮМЕ

При ионообменном разделении лантанидов на развивающей колонке были введены как сепарирующие или вытесняющие двувалентные элементы Cu, Ni, Pb и Cd. Установлено, что очередность вымывания этих элементов среди лантанидов не зависит от устойчивости их комплексов с НТА, но зависит от состава разделяемой смеси и от *pH* элюирующего раствора. Получено очень хорошее разделение легких лантанидов с большой концентрацией чистых элементов во фракциях. Были отделены тербий от диспрозия, итрий от гадолиния и самария.

## 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 one with equimolar quantities of Cu, Ni, Pb, Cd ions, the 3rd and 4th columns were in  $\text{NH}_4^+$ -form. The eluent was 1.5%  $\text{NH}_4$ -NTA solution with growing up *pH* gradient from 2.9 to 6.3 at a flow rate of  $0.3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . The Cu, Ni, Pb, Cd ions on the first development column played the roles of retaining as well

as of displacing ions. It is known that the condition stability constants of their complexes with NTA depend on pH of their solution. The appearance of elements in the eluates run as follows (I) Cu, Yb, Ni, Pb, Dy, Cd, Gd, Y, Sm, Nd, Pr, La or at the lower pH gradient (II) Cu, Ni, Yb, Pb, Dy, Er, Ho, Cd, Tb, Gd, Y, Sm, Nd, Pr, La. The place of Dy seems to be rather curious.

1. Hubicki W., Frank B., Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska Lublin, sectio AA, 20:27, 232 (1971).

2. Hubicki W., Frank B., Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska Lublin, sectio AA, 20:27, 231 (1971).

3. Frank B., Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska Lublin, sectio AA, 20:27, 230 (1971).

4. Frank B., Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska Lublin, sectio AA, 20:27, 229 (1971).

5. Frank B., Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska Lublin, sectio AA, 20:27, 228 (1971).

6. Frank B., Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska Lublin, sectio AA, 20:27, 227 (1971).

7. Frank B., Hubicki W., Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska Lublin, sectio AA, 20:27, 226 (1971).

8. Boyd G. E., Schubert A. W., J. Am. Chem. Soc. 80, 5815 (1958).

9. Vickery R. G. J. Chem. Soc. 1952, 2811.

10. Vickery R. G. J. Nature 176, 933 (1955).

11. Vickery R. G. J. Ind. Chemist and Chem. Manufacturers 32, 250 (1952).

12. Goran A. M., Garsan M. M., Radiometallic Elements, 123, AN CCCP, Moscow, 1963, 262.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań nad rozdzielaniem pierwiastków ziem rzadkich w warunkach...

РЕЗЮМЕ

Принципиальная схема разделения лантаноидов на разном pH-градиенте была исследована. Результаты показали, что...

SUMMARY

The results of the separation of rare earth elements on a pH gradient are discussed. The paper represents the results of the separation of the rare earth elements...