

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

Zbigniew HUBICKI, Stanisław JUSIAK

Oddzielanie lantanowców od UO_2^{+2} na jonicie chelatującym Wofatit MC-50 i różnych typach jonitów karboksylowych

Отделение лантанидов от UO_2^{+2} на хелатирующем ионите Wofatit MC-50 и разных типах карбоксильных ионитов

Separation of Lanthanides from UO_2^{+2} Ion on the Chelating Ion Exchanger Wofatite MC-50 and on Various Carboxylic Ion Exchangers

Obok żywic kationowymiennych, posiadających w swoich matrycach wbudowane grupy $-COOH$, SO_3H , SO_4H lub $-PO_3H_2$ czy $AsOOH$ znamy cały szereg innych kationitów o wbudowanych grupach funkcyjnych pozwalających na selektywne wyłapywanie z roztworów pewnych jonów, innych natomiast nie. Pierwszym tego rodzaju jonitem był jonit zsyntetyzowany przez Skogseida [1], posiadający w swej sieci wbudowane grupy dwupikryloaminy. Jonit ten w sposób selektywny pozwala z roztworu wyłapywać jony potasowe w obecności jonów innych pierwiastków alkalicznych lub ziem alkalicznych. Większość jonitów o właściwościach selektywnych zaliczamy do grupy jonitów chelatujących. Obecnie znamy kilkadziesiąt jonitów z wbudowanymi grupami chelatującymi, wykazujących selektywność wobec kationów różnych metali. Bardziej znane i częściej stosowane w praktyce jonity tego typu podaje tab. 1.

Wielostronne omówienie właściwości i stosowności poszczególnych jonitów kompleksujących można znaleźć w pracach [31—47]. Obecnie uważa się, że największe zastosowanie mogą znaleźć jonity o umiarkowanej selektywności, zawierające wbudowane w podstawowy szkielet styrenodwuwinylobenzenowy cząstki kwasu iminodwuoctowego.

Z praktycznego punktu widzenia ważne i interesujące jest zagadnienie właściwości kompleksujących tych wymiennaczy, a zwłaszcza porównanie tych właściwości z właściwościami kwasów macierzystych. Problemem tym zajmował się Hering [31]. Porównywał on wyznaczone przez siebie stałe nietrwałości kompleksów tworzonych przez jonit, w którym grupami funkcyjnymi były cząstki kwasu iminodwuoctowego, z wartościami sta-

Tab. 1. Kationity selektywne i chelatujące

Rodzaj grupy funkcyjnej	Selektywna na jony	
aminooctanowa	Cu ²⁺ [2, 3]	
aminofenolowa	Cu ²⁺ [2, 4, 5]	
antranilowa	Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ [2, 6, 7]	
β-dwuketon	Be ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , UO ₂ ²⁺ [8, 9, 10]	
dwumetylogliksym	Ni ²⁺ [11, 12]	
dwufenylokarbazon	Ag ⁺ , Hg ²⁺ [13]	
dwufenylokarbazyd	Cr ³⁺ [14]	
N,N'-dwufenyloitiomocznik	Cu ²⁺ [15]	
fluoron	Ge ⁴⁺ [16]	
hydrazyd	Ag ⁺ , Hg ²⁺ [17]	
dwuhydrazyd	Hg ₂ ²⁺ , Tl ⁺ [17]	
hydroksamowa	Fe ³⁺ [18, 19, 20]	
8-hydroksychinolina	Al ³⁺ , Cu ²⁺ , Mg ²⁺ , Zn ²⁺ [11, 4, 5, 21]	
α-nitrozo-β-naftol	Co ²⁺ [22]	
polifenole	{ rezorcyna pirogalol	Hg ²⁺ , Pb ²⁺ [4]
porfiryna		Ag ⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ²⁺ [23]
kwaskwasy pirydyno-2,6-karboksylowy	Sr ²⁺ [24]	
salicylowa i sulfosalicylowa	Fe ³⁺ , UO ₂ ²⁺ [25, 26]	
tioalkohol	Ag ⁺ , Co ²⁺ , Fe ³⁺ , Hg ²⁺ , Ni ²⁺ [27, 28, 29, 30]	
kwaskwasy alginowy	Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , Mg ²⁺ , Ni ²⁺ itp. [34]	
kwaskwasy chromatropowy	Ti ⁴⁺ [34, 46]	
kwaskwasy wersenowy	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ itp. [32]	

łych nietrwałości kompleksów n-benzyliminodwuoctowych i n-metyloiminodwuoctowych i wykazał on, że stałe kompleksowania danego jonu przez aminokwas i żywicę chelatującą, wywodzącą się od tego aminokwasu, posiadają wartości zbliżone w bardzo wąskim zakresie *pH*, siły jonej itp.

Dane uzyskane przez Heringa są zgodne z wynikami badań prowadzonych przez Schmucklera i Loewenschussa [41, 42]. Można przypuszczać, że Hering jako twórca patentu [31] dotyczącego jonitów kompleksujących według jego nomenklatury typu IDE (*imidodiessigsäure*) dokonywał swoich badań na prototypie jonitu Wofatit MC-50. Należy podkreślić, że jonit ten różni się od jonitu Dowex A-1 tym, że posiada grupy $-N(CH_2COOH)_2$ obok grup $-NHCH_2COOH$, Dowex A-1 natomiast wyłącznie grupy pierwsze. Kwaskwasy aminooctowy jest kwasem bardzo słabo kompleksującym i grupy $-NHCH_2COOH$ w wymianie kationów na jonicie Wofatit MC-50 praktycznie nie biorą udziału.

Jonowymienna pojemność jonitu typu PK-1, Dowex A-1 i innych w sodowej formie została wyznaczona [41, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54] dla jedno-, dwu- i trójwartościowych metali. W wypadku jednowartości-

wych kationów alkalicznych wynosi ona dla: Li^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , 3,5 mval/g, dla jonów dwuwartościowych: Cu^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Mn^{+2} , Ca^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2} , Mg^{+2} równa się 3,7 mval/g, natomiast dla Pb^{+2} — 4,2 mval/g, Hg^{+2} — 3,8 mval/g i UO_2^{+2} — 3,1 mval/g.

Stwierdzono, że między stężeniem roztworu i efektywną pojemnością jonitu chelatującego zachodzi liniowa zależność, wyjątek stanowią jony Pb^{+2} i H^+ , dla których efektywna pojemność wzrasta znacznie szybciej. Jonit iminodwuoctowy tworzy niebieski kompleks z V^{+4} i Cu^{+2} , zielony z Ni^{+2} , fioletoworóżowy z Co^{+2} i ciemnofioletowy z Cr^{+3} . Jonit Dowex A-1 jest termostabilny, nie ulega rozkładowi, nawet w temp. 110°C nie rozkłada się ani pod wpływem 2m HNO_3 , ani 6m HCl [51]. Szeregi powinowactwa dwu- i trójwartościowych jonów do jonitu iminodwuoctowego przedstawiają się następująco: $\text{Hg}^{+2} > \text{UO}_2^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{VO}_2^{+2} > \text{Pb}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Fe}^{+2} > \text{Mn}^{+2} > \text{Be}^{+2} > \text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2} > \text{Ba}^{+2} > \text{Sr}^{+2} > \text{Cr}^{+3} > \text{In}^{+3} > \text{Fe}^{+3} > \text{Ce}^{+3} > \text{Al}^{+3} > \text{La}^{+3}$ i inne.

Jonit z grupami iminodwuoctowymi przy pH od 5 do 7 charakteryzuje się wybiórczością dla wszystkich ulegających kompleksowaniu jonów metalicznych przy pH od 3 do 3,5 nie jest selektywny dla jonów alkalicznych i ziem alkalicznych, przy $\text{pH}=2$ nie jest selektywny dla: Ni^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Pb^{+2} , Mn^{+2} , Cd^{+2} , Al^{+3} , Fe^{+2} i lantanowców przy pH niższym od 2 jonit działa jeszcze wybiórczo na jony Cu^{+2} , Fe^{+3} i Cr^{+3} .

Dla jonitów typu Dowex A-1 eksperymentalnie wyznaczono następujący szereg selektywności adsorbowanych jonów [31, 55] $\text{Cr}^{+3} > \text{Fe}^{+3} > \text{Pb}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Hg}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{UO}_2^{+2} > \text{lantanowce} > \text{Ga}^{+3} > \text{Al}^{+3} > \text{Fe}^{+2} > \text{Mn}^{+2} > \text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2} > \text{Sr}^{+2} > \text{Ba}^{+2}$. Śladowe ilości kolorowych metali można wydzielić z roztworów NH_4Cl i Na_3PO_4 na Dowex A-1 [58]. Na tym jonicie można również wydzielać ślady Ca (do $2 \cdot 10^{-4}\%$) z NaOH i LiCl [56, 57]. Stwierdzono [58] możliwość ilościowego usunięcia śladów Cu^{+2} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Zn^{+2} z roztworów metali alkalicznych i ziem alkalicznych o różnym stężeniu. Jonity z grupami iminodwuoctowymi znajdują zastosowanie dla wydzielenia Cu^{+2} lub Fe^{+3} od Pb^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Cd^{+2} , Al^{+3} , Mn^{+2} , Ga^{+3} , metali alkalicznych, ziem alkalicznych i lantanowców; dla rozdzielania jonów Fe^{+3} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Cd^{+2} i lantanowców od metali alkalicznych i ziem alkalicznych; dla rozdzielania jonów Fe^{+3} od jonów Cu^{+2} [31, 38, 59], Cu^{+2} od Mg^{+2} [60] Ni^{+2} od Co^{+2} [61], dla ilościowego wydzielenia z azotanu niklu 0,001% Cu^{+2} , lub z soli cynku 0,001% Ni^{+2} [59, 62]. Należy zwrócić szczególną uwagę na dobrze już poznaną bibułę jonitowaną zawierającą jonit z wbudowanymi grupami iminodwuoctowymi lub etylenodwuaminoczerooctowymi. W tych przypadkach takie same efekty wpływu pH środowiska, siły jonowej, stężenia eluentu itp. na rozdział kationów można obserwować na samych żywicach oraz na bibule zawierają-

cej te żywice [31, 37, 63]. Stąd wnioski oparte na obserwacji zjawisk zachodzących na bibule impregnowanej tymi żywicami można przenieść na normalne wielkie kolumny. Daje to znaczną oszczędność czasu i materiału.

J. A. Berger i inni zastosowali jonit Chelex 100 jako nośnik ciekowarstwowej chromatografii jonowymiennej [64, 65]. Celem niniejszej pracy było prześledzenie jonowymiennego rozdzielania UO_2^{+2} od sumy lantanowców na niektórych jonitach chelatujących oraz jonitach karboksylowych za pomocą kwasu octowego lub mieszaniny kwasu octowego i kwasu siarkowego. Dobór roztworów eluujących był podyktowany założeniem, że zarówno z jonitów chelatujących, jak i karboksylowych kwas octowy powinien wymywać lantanowce, natomiast kwas siarkowy albo jego mieszanina z octowym — lantanowce oraz UO_2^{+2} . Znany jest fakt, że anionity silnie zasadowe w formie siarczanowej wychwytyują jony UO_2^{+2} w postaci kompleksów siarczanowych, natomiast nie wychwytyują lantanowców. Jeżeli zatem przy eluowaniu roztworem kwasu siarkowego z kolumny wypełnionej jonitem karboksylowym lub chelatującym wyciek kierować się będzie na anionit w formie siarczanowej, można uzyskać dodatkowy efekt rozdzielania UO_2^{+2} — lantanowce. We wszystkich przypadkach przez złożę danego jonitu przepuszczano 5 l roztworu octanów lantanowców + octan uranylu (5 g Ln_2O_3 rozpuszczonych w CH_3COOH + + 1,25 g $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$) o $pH = 2,5$. Forma wodorowa badanych jonitów, niskie stężenie roztworu obsadzającego oraz jego niskie pH miało na celu stworzenie warunków, przy których powinowactwo jonu UO_2^{+2} do żywicy jest większe niż lantanowców. Tego rodzaju warunki powodowały, że w większości przypadków lantanowce częściowo tylko były wychwytywane przez jonity, natomiast UO_2^{+2} całkowicie.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura i odczynniki

Polarograf węgierskiej firmy Radelkis typ OH-102; pehametr LBS-63A produkcji polskiej, kolumny szklane o wysokości 40 cm, ϕ 2 cm.

Jonity: Wofatit MC-50 VEB Chemiekombinat NRD — Kationit iminodwuoctowy; Lewatit CNP Bayer NRF — kationit karboksylowy makroporowaty; Lewatit ATP — 202 Bayer NRF — kationit selektywny; Zerolit 216 Permutit Anglia — kationit fenolokarboksylowy; Amberlit IRC-50 Minoc Francja — kationit karboksylowy; Kastel C-100 Montecatini Włochy — kationit karboksylowy; Duolit CC-3 Dia-Prosium Francja — kationit karboksylowy. Wszystkie jonity miały ziarna w granicach 0,3—1,2 mm. $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$ Merck p.a. CH_3COOH cz.d.a. Zakłady Chemiczne Oświęcim. H_2SO_4 cz.d.a. POCh Gliwice.

Tlenki lantanowców o składzie: Nd — 46,22%, Pr — 8,35%, Sm — 39,33%, reszta La, Ce, Y i lantanowce ciężkie.

Stężenia uranu w wycieku określano polarograficznie, jak wykazano w poprzedniej pracy [66]. W roztworze $1n CH_3COOH + 0,5n H_2SO_4$ U^{VI} daje dobrze wykształconą nieodwracalną falę dyfuzyjną o $E_{1/2} = -0,62 V$, mierzonym względnie wewn. elektrody rtęciowej. Wysokość fali jest liniowo zależna od stężenia w dość szerokim zakresie stężeń (od 10^{-2} do $2 \cdot 10^{-4}$ m/l). Wszystkie pomiary wykonywano w układzie kropłowa elektroda rtęciowa Hg — elektroda wewn.

ROZDZIELANIE URANU OD PIERWIASTKÓW ZIEM RZADKICH
NA WOFATICIE MC-50

Zastosowany do pomiarów Wofatit MC-50 o średnicy ziaren jonitu 0,3—1,2 mm został wpierw wymyty 2 l $1n HCl$ i przemyty wodą destylowaną aż do zaniku reakcji na jony Cl^- . Jonitem tym wypełniono 3 kolumnienki o podanych wymiarach, przy czym wysokość złoża jonitu wynosiła w każdej 34 cm. Jonit pierwszej kolumnienki przeprowadzono w formę amonową, w dwóch pozostałych kolumnienkach jonit był w formie wodorowej.

a) Przez kolumnienkę pierwszą przepuszczano z szybkością 0,4 cm/min. 5 l roztworu mieszaniny pierwiastków ziem rzadkich i octanu uranylu o $pH = 2,5$. Przebicie nastąpiło po przejściu 4,9 l roztworu, w wycieku pokazały się lantanowce, obecności uranu polarograficznie nie stwierdzono. W świetle lampy Philips HPW można było u góry kolumny zaobserwować żółte fluoryzujące ostre pasmo UO_2^{+2} . Przez kolumnę przepuszczano kolejno $1,5n$ i $2n CH_3COOH$, $1n CH_3COOH + 0,5n H_2SO_4$ (tab. 2 i 3), wszystkie frakcje badano na obecność uranu, a w razie jego nieobecności zadawano kwasem szczawiovym i na gorąco strącano szczawiany pierwiastków ziem rzadkich, a te prażono do tlenków. Uran dopiero pokazał się w śladowych ilościach we frakcji 12; ok. 90% tlenków pierwiastków ziem rzadkich wymyło się w tych warunkach przed pojawieniem się wycieku

Tab. 2. Elucja $1,5n CH_3COOH$

Nr frakcji	Objętość frakcji ml	Masa Ln_2O_3 g	Stężenie UO_2^{+2}
1	1000	0,1670	
2	500	1,2749	
3	700	0,3017	obecności uranu
4	800	0,3504	polarograficznie
5	1500	0,2159	nie stwierdzono
Objętość frakcji 4,5 l; masa tl. 2,3094			

UO_2^{+2} . Tlenki poszczególnych frakcji różniły się barwą, pierwsze były białe, następne fioletowe, żółto-brunatne i brunatne, co wskazuje na pewien rozdział lantanowców w tych warunkach, zgodny z ich stałymi kompleksowaniami z kwasem benzyloiminodwuocetowym. Wyniki badań w tym kierunku będą przedmiotem osobnej pracy.

Tab. 3. Elucja 2n CH_3COOH

Nr frakcji	Objętość frakcji ml	Masa Ln_2O_3 g	Stężenie UO_2^{+2}
6	1000	0,1884	
7	600	0,1443	
8	900	0,1363	
9	500	0,1612	
10	1000	0,1423	
Objętość frakcji 4 l; masa tl. 0,7725 Elucja 1n $CH_3COOH + 0,5n H_2SO_4$			
11	200	1,2485	obecności uranu polarograficznie nie stwierdzono

b) Przez złożę jonitu Wofatit MC-50 w formie wodorowej przepuszczano 5 l roztworu $Ln(CH_3COO)_3 + UO_2(CH_3COO)_2$. Po przejściu 3,9 l roztworu w wycieku pojawiły się ślady lantanowców, uran natomiast nie był wykrywany do końca obsadzania złoża jonitu. Pasma uranu było ostro widoczne w ultrafiolecie. Po obsadzeniu prowadzono kolejno elucje 1n CH_3COOH , 2n CH_3COOH i 3n CH_3COOH . We wszystkich przypadkach wyciek był kontrolowany na zawartość UO_2^{+2} ; nie wykazywał śladów stwierdzalnych polarograficznie. Następnie zmieniono roztwór na mieszaninę 1n $CH_3COOH + 0,5n H_2SO_4$ i zbierano frakcje 100 ml (tab. 4). Następnie zmieniano roztwór na 1n H_2SO_4 i 2n H_2SO_4 ; w wycieku nie ma uranu. We frakcjach uranowych nie było lantanowców. Uran wymywał się całkowicie 1,7 l 1n $CH_3COOH + 0,5n H_2SO_4$.

c) Przez złożę jonitu Wofatit MC-50 w formie H^+ przepuszczano 5 l roztworu octanów lantanowców + $UO_2(CH_3COO)_2$ o $pH=2$; lantanowce w wycieku pokazały się już po przejściu 2,8 l roztworu. Uran tworzył ostre pasmo u góry kolumny, wyraźnie widoczne w świetle lampy Philips HPW. Po przejściu 5 l roztworu kolumnę przemywano kolejno 5 l 1n CH_3COOH , 5 l 1,5n CH_3COOH , 5 l 2n CH_3COOH i 5 l 3n CH_3COOH . We wszystkich frakcjach wyciek nie wykazywał obecności uranu. Wymył go dopiero i to prawie ilościowo 1,7 l 1n $CH_3COOH + 0,5n H_2SO_4$.

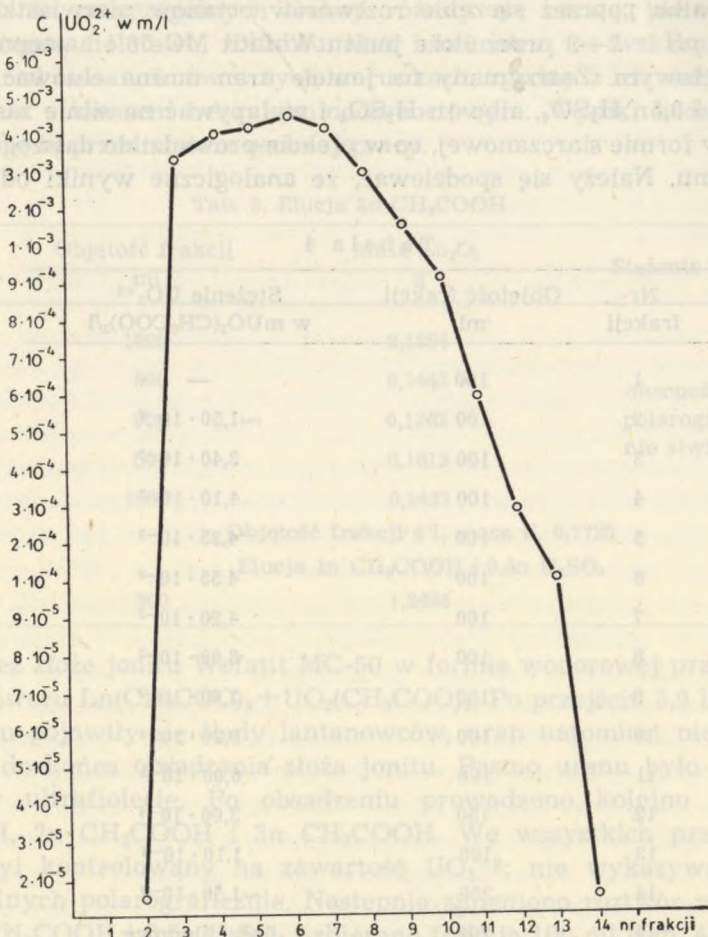
Z pomiarów tych wynika, że na jonicie Wofatit MC-50 uran można oddzielać od lantanowców bądź to przez elucję 2—3n kwasem octowym; lantanowce się w takich warunkach wymywają, natomiast uran pozostaje na

kolumnie, albo poprzez sączenie roztworów octanów pierwiastków ziem rzadkich o $pH = 2-3$ przez złożę jonitu Wofatit MC-50 i następnie elucję kwasem octowym. Zatrzymany na jonicie uran można eluować albo 1n $CH_3COOH + 0,5n H_2SO_4$, albo 1n H_2SO_4 i wyłapywać na silnie zasadowym anionicie w formie siarczanowej, co w efekcie prowadzi do dalszego oczyszczania uranu. Należy się spodziewać, że analogiczne wyniki oddzielania

Tabela 4

Nr frakcji	Objętość frakcji ml	Stężenie UO_2^{+2} w $mUO_2(CH_3COO)_2/l$
1	100	—
2	100	$\sim 1,50 \cdot 10^{-5}$
3	100	$3,40 \cdot 10^{-3}$
4	100	$4,10 \cdot 10^{-3}$
5	100	$4,25 \cdot 10^{-3}$
6	100	$4,55 \cdot 10^{-3}$
7	100	$4,20 \cdot 10^{-3}$
8	100	$3,00 \cdot 10^{-3}$
9	150	$1,60 \cdot 10^{-3}$
10	100	$9,20 \cdot 10^{-4}$
11	100	$6,00 \cdot 10^{-4}$
12	150	$3,00 \cdot 10^{-4}$
13	100	$1,10 \cdot 10^{-4}$
14	200	$\sim 1,50 \cdot 10^{-8}$
15	200	ilości śladowe
16	200	—

uranu od pierwiastków ziem rzadkich będzie można uzyskać stosując jonity: Dowex A-1, KT-1, KT-2, Chelex 100, Lewatit ATP-207, Zerolit S1006 i Varion CH. Próby prowadzone na czterech ostatnich jonitach [67, 68] wykazały, że UO_2^{+2} nie jest wymywany kwasem octowym, wymywa się natomiast mieszaniną 1n $CH_3COOH + 0,5n H_2SO_4$. Chcąc przekonać się, czy selektywność jonitów o grupach iminoctwocowych nie jest spowodowana tylko grupami $-COOH$, przeprowadzono szereg prób na jonitach karboksylowych. Wiemy, że poszczególne jonity karboksylowe spotykane w handlu różnią się między sobą nie tylko pojemnością, ale również i kwasowością.



Ryc. 1. Elucja UO_2^{+2} z jonitu chelatującego Wofatit MC-50 za pomocą $1n CH_3COOH + 0,5n H_2SO_4$

LEWATIT CNP

Przez złożę tego jonitu w formie wodorowej o wysokości 34 cm przepuszczano 5 l mieszaniny octanów ($5 g Ln_2O_3 + 1,25 g UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$) o $pH = 2,5$, po przejściu 1200 ml roztworu następowało przebicie lantanowców. Po przejściu całej ilości roztworu w wycieku nie stwierdzono polarograficznie uranu. Przy przemywaniu kolumny $1n CH_3COOH$ w wycieku pojawiały się lantanowce i uran, stężenie tego ostatniego dochodziło do $4 \cdot 10^{-5}$ mola $UO_2(CH_3COO)_2/l$.

ZEROLIT 216

Przez złożę jonitu fenolokarboksyłowego w formie wodorowej o wysokości 34 cm przepuszczano 5 l roztworu mieszaniny ($5 g Ln_2O_3 + 1,25 g$

Tabela 5

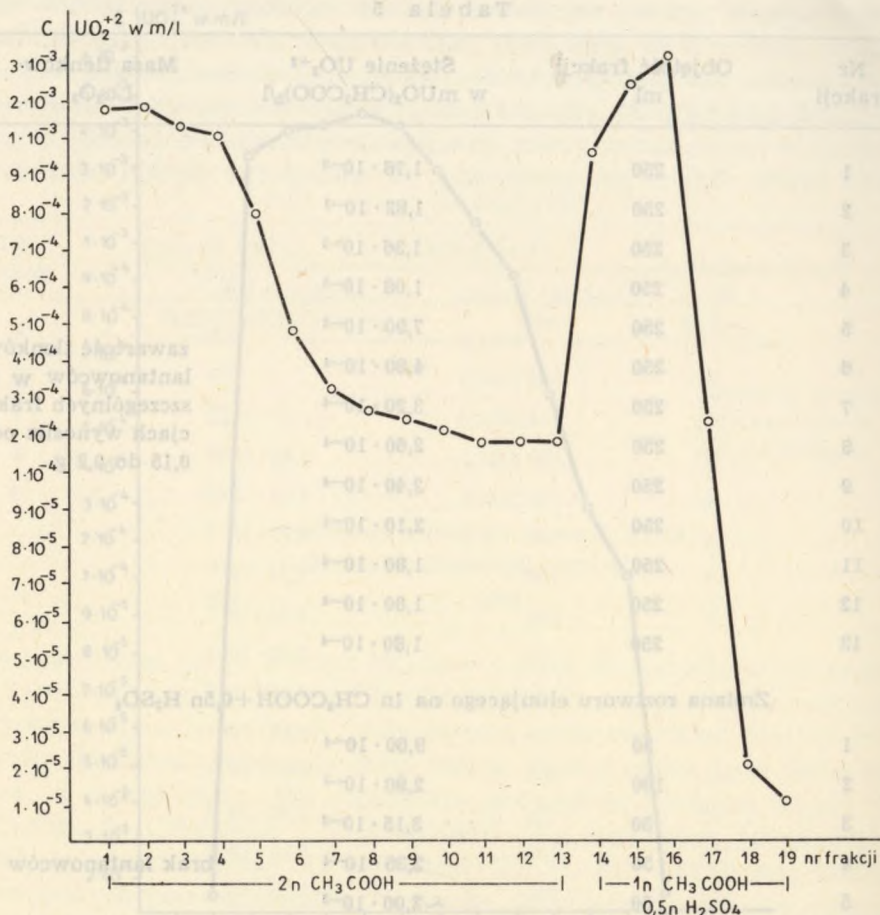
Nr frakcji	Objętość frakcji ml	Stężenie UO_2^{+2} w $\text{mUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{l}$	Masa tlenków Ln_2O_3
1	250	$1,76 \cdot 10^{-3}$	
2	250	$1,82 \cdot 10^{-3}$	
3	250	$1,36 \cdot 10^{-3}$	
4	250	$1,08 \cdot 10^{-3}$	
5	250	$7,90 \cdot 10^{-4}$	
6	250	$4,80 \cdot 10^{-4}$	zawartość tlenków lantanowców w poszczególnych frakcjach wynosiła od 0,15 do 0,2 g
7	250	$3,20 \cdot 10^{-4}$	
8	250	$2,60 \cdot 10^{-4}$	
9	250	$2,40 \cdot 10^{-4}$	
10	250	$2,10 \cdot 10^{-4}$	
11	250	$1,80 \cdot 10^{-4}$	
12	250	$1,80 \cdot 10^{-4}$	
13	250	$1,80 \cdot 10^{-4}$	
Zmiana roztworu eluującego na $1\text{n CH}_3\text{COOH} + 0,5\text{n H}_2\text{SO}_4$			
1	50	$9,60 \cdot 10^{-4}$	
2	100	$2,90 \cdot 10^{-3}$	
3	50	$3,15 \cdot 10^{-3}$	
4	50	$2,35 \cdot 10^{-4}$	brak lantanowców
5	50	$\sim 2,00 \cdot 10^{-5}$	
6	200	$\sim 1,00 \cdot 10^{-5}$	
7	200	—	

$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) octanów o $\text{pH} = 2,5$. Po przejściu przez kolumnę całej ilości roztworu w wycieku nie stwierdzono ani obecności lantanowców, ani uranu. W świetle lampy Philips HPW pasmo uranu nie było widoczne.

Następnie zaczęto elucję $2\text{n CH}_3\text{COOH}$, wyniki przedstawione są w tab. 5 i na ryc. 2.

LEWATIT ATP-202

Doświadczenia wstępne dokonane na tym jonicie wykazały, że uran wymywa się już $0,75\text{n CH}_3\text{COOH}$, stężenie uranu w wycieku wynosi



Ryc. 2. Elucja UO_2^{+2} i Ln^{+3} z jonitu fenolokarboksyłowego Zerolit 216 za pomocą $2n CH_3COOH$ i $1n CH_3COOH + 0,5n H_2SO_4$

$8 \cdot 10^{-5}$ $mUO_2(CH_3COO)_2/l$, a wymywając $1n CH_3COOH$, uran wymywa się całkowicie; stężenie jego w wycieku wynosi $7-8 \cdot 10^{-4}$ $mUO_2(CH_3COO)_2/l$.

DUOLIT CC-3

Doświadczenia wstępne dokonane na tym jonicie wykazały, że wymywanie już $0,5n CH_3COOH$ powoduje pojawienie się w roztworze lantanowców i uranu.

KASTEL C-100 I AMBERLIT IRC-50

Próby przeprowadzone na tych jonitach wykazały, że uran (o stęż. $3-4 \cdot 10^{-5}$ $mUO_2(CH_3COO)_2/l$) i lantanowce wymywają się $1n CH_3COOH$.

Próby przeprowadzone na wymienionych jonitach karboksylowych

wskazują z jednej strony na to, że zarówno jon UO_2^{+2} , jak i jony lantanowców są inaczej wiązane przez jonit chelatujący Wofatit MC-50 lub jonity tego typu niż przez jonity karboksylowe jak również i na to, że jonity karboksylowe do całkowitego rozdziału UO_2^{+2} od lantanowców na drodze elucji kwasami nie nadają się.

PIŚMIENNICTWO

1. Skogseid A.: Thèse, Trondheim Norvège 1946.
2. Taifer M., Citarel L., Becker E. I.: *Ind. Eng. Chem.* **44**, 2384 (1952).
3. Morris L. R., Mock R. S., Marshall C. A., Howe J. H.: *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 377 (1959).
4. Parrish J. R.: *Chem. and Ind.*, 386 (1955).
5. Pennington L. D., Williams H. B.: *Ind. Eng. Chem.* **51**, 759, 1044 (1959).
6. Jenckel E., Van Lillin H.: *Kolloid — Z.* **146**, 159 (1956).
7. Sykora V., Dubsky F.: *Collection Czech. Chem. Comm.* **27**, 350 (1962); **28**, 2149 (1963).
8. Despič A. R., Kosanovic D.: *Makromol. Chem.* **29**, 151 (1959).
9. Geiso R. C.: *J. Appl. Polymer Sci.* **7**, 1515 (1963).
10. Teyssie V. i współprac.: *Makromol. Chem.* **26**, 245 (1958); **66**, 133 (1963); *J. Polymer Sci.* **50**, 253 (1961); **56**, 462 (1962); *Spectrochim. Acta.* **12**, 289 (1958); **16**, 689 (1960); *J. Phys. Chem.* **65**, 735 (1961).
11. Klaczko W. A.: *D.A.N.* **81**, 235 (1951).
12. Stamberg J., Seidl J., Rahm J.: *J. Polymer Sci.* **31**, 15 (1958).
13. Szczepaniak W.: *Chem. Anal.* **10**, 1199 (1965).
14. Szczepaniak W.: *Chem. Anal.* **9**, 481, 761, 1115 (1964).
15. Hojo N.: *J. Fac. Textile Sericult., Shinshu Univ., Ser. C*, nr 5 (1958).
16. Seidl J., Stamberg J., Hrbkova E.: *J. Appl. Chem.* **12**, 500 (1962).
17. Blasius E., Laser M.: *J. Chromatog.* **11**, 84 (1963).
18. Cornaz J. P., Deuel H.: *Experientia* **10**, 137 (1954).
19. Cornaz J. P., Hutschneker K., Deuel H.: *Helv. Chim. Acta* **40**, 2015 (1957).
20. Petrie G., Locke D., Meloan C. E.: *Anal. Chem.* **37**, 919 (1965).
21. Bernard H., Grass F.: *Mikrochim. Acta* 3926 (1966).
22. Guivetchi N.: Thèse, Paris 1963 — *J. Recherches CNRS* **62**, 73 (1963).
23. Lautsch W.: *J. Polymer Sci.* **8**, 191 (1952); *Naturwissenschaften* **38**, 210 (1951); *Kolloid Z.* **125**, 72 (1952).
24. Blásius E., Brozio B.: *Z. Anal. Chem.* **192**, 364 (1963).
25. Geiso R. C., Donaruma L. G., Tomic E. A.: *Anal. Chem.* **34**, 845 (1962); *J. Org. Chem.* **27**, 1424 (1962).
26. Petit J., Lumbroso R.: *Comp. Rend. Acad. Sci.* **250**, 2568 (1960).
27. Gregor H. P., Dolar D., Hoschele G. K.: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3675 (1955).
28. Nakamura Y.: *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* **58**, 269 (1965).
29. Overberger C. G., Lebovitz A.: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 36, 76 (1955).
30. Parrish J. R.: *Chem. and Ind.* 137 (1956).
31. Hering R.: *Chelatbildende Ionenaustauscher*. Akademie-Verlag, Berlin 1967.
32. Trémillon B.: *Jonity w procesach rozdzielczych*. (tłum. z franc.). PWN, Warszawa 1970.
33. Helfferich F.: *Ion Exchange*. McGraw-Hill Book Company, New York 1962.

34. Inczedy J.: *Analytical Applications of Ion Exchangers*. Pergamon Press 1966.
35. Blasius E., Brozio B.: *Chelates in Analytical Chemistry*. M. Dekker Publishing Co., New York 1969.
36. Samuelson O.: *Ion Exchange Separation in Analytical Chemistry*. 2nd Ed., Wiley, New York 1963.
37. Синявский В. Г.: *Селективные иониты*. Изд. „Техника”, Киев 1967.
38. Lewandowski A.: *Bibuła jonitowana. Materiały z seminarium: Metody chromatograficzne i ekstrakcyjne w analizie związków nieorganicznych*, Lublin, 16—19 VI 1972.
39. Trémillon B.: *Z. Anal. Chem.* **236**, 497 (1968).
40. Nickless G., Marshall G. R.: *Chromatog. Rev.* **6**, 154 (1964).
41. Мясоедова Г. В., Елисеева О. П., Саввин С. Б.: *Ж. анал. хим.* **26**, 1821, 2081, 2172 (1971).
42. Loewenschuss H., Schmuckler G.: *Talanta* **11**, 1399 (1964).
43. Schmuckler G.: *Talanta* **12**, 281 (1965).
44. Hirsch R. F., Gancher E., Russo F. R.: *Talanta* **17**, 483 (1970).
45. Blasius E., Fallot-Burghard W.: *Angew. makromolekulare Chem.* **12**, 167, 197 (1970).
46. Blasius E., Janzen K. P., Fallot-Burghardt W.: *Talanta* **18**, 549 (1971).
47. Rabek T. I.: *Teoretyczne podstawy syntezy polielektrolitów i wymienniczy jonowych*. PWN, Warszawa 1960.
48. Простянская Е. Б., Нефедова Г. З.: *Ж. анал. хим.* **20**, 775 (1965).
49. Hering R.: *J. prakt. Chem.* **31**, 320 (1966).
50. Rosset R.: *Bull. informs scient. et techn. Commissariat energie atom.* **85**, 13 (1964).
51. Rosset R.: *Bull. Soc. Chim. France* **8**, 1845 (1964).
52. Rosset R.: *Bull. Soc. Chim. France* **1**, 59 (1966).
53. Willigen J. H., Schonebaum R. C.: *Recueil trav. Chim.* **85**, 35 (1966).
54. Hering R., Fritsch L.: *Z. Chem.* **7**, 75 (1967).
54. Попов А. Н., Коновов Ю. С.: *Ж. Всесоюз. хим. общества* **15**, 414 (1970).
56. Olsen R. L., Diehl H.: *Talanta* **7**, 187 (1961).
57. Rayden A. J., Linden R. L.: *Z. anal. Chem.* **187**, 241 (1962).
58. Childs W. J.: *Vortrag 135, National Meeting American Chemical Soc., Boston 1959*.
59. Hering R.: *Z. Chem.* **5**, 402 (1965).
60. Blasius E., Block I.: *J. Chromatog.* **14**, 244 (1964).
61. Blasius E., Olbrich G.: *Z. anal. Chem.* **151**, 81 (1956).
62. Hering R.: *Z. Chem.* **5**, 194 (1965).
63. Lewandowski A., Hering R.: *praca nie opublikowana*.
64. Berger J. A., Meyniel G., Petit M. J.: *Bull. Soc. Chim. France*, 3176 (1964).
65. Berger J. A., Meyniel G., Petit J.: *J. Chromatog.* **29**, 190 (1967).
66. Hubicki W., Hubicki Z., Jusiak S., Krupiński A.: *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA* **28**, 383 (1973).
67. Hubicki Z., Jusiak S.: *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA* **28**, 407 (1973).
68. Hubicki Z., Jusiak S.: *praca w przygotowaniu do druku*.

РЕЗЮМЕ

Исследовалось разделение лантанидов от иона UO_2^{+2} из ацетатных растворов при $pH=2-2,5$ на хелатных ионитах Вофатит МС-50 и на разных карбоксильных ионитах. Установлено, что на хелатном ионите Вофатит МС-50 можно разделить лантаниды от UO_2^{+2} , элювируя колонку раствором $3n$ CH_3COOH , а затем смесью $1n$ $CH_3COOH+0,5n$ H_2SO_4 .

В результате двухступенчатой элюции были получены лантаниды без урана и чистый уран. На карбоксильных ионитах можно получить только часть лантанидов без урана.

SUMMARY

A method of separating lanthanides from UO_2^{+2} ions in an acetate solution at $pH=2-2.5$ on the chelating exchanger Wofatite MC-50 as well as on some other carboxylic exchangers was investigated. A possibility of separating lanthanides from UO_2^{+2} ions with application of the chelating exchanger Wofatite MC-50 was pointed out. An elution process was carried out by means of $3N$ CH_3COOH and after that with $1N$ $CH_3COOH+0,5N$ H_2SO_4 .

In result of this two stage elution process lanthanides free of uranium and pure uranium were obtained. On the other hand, only some of the lanthanides can be obtained free of uranium while carboxylic exchangers are applied.

