

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

Włodzimierz HUBICKI, Maria PISKOREK

**Badanie możliwości oddzielenia małych ilości wapnia od strontu  
na drodze krystalizacji ich azotanów z układu kwas octowy—woda**

Исследование возможности отделения примеси кальция от стронция  
при кристаллизации этих нитратов из системы  $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$

Research on the Possibility of Separation of the Small Amounts of Calcium from Strontium during Crystallization of their Nitrates in the System Acetic Acid—Water

Najbardziej kłopotliwymi zanieczyszczeniami związków poszczególnych pierwiastków ziem alkalicznych są pierwiastki z tej samej grupy układu okresowego. W przypadku związków strontu wysokiej czystości — to ślady baru, wapnia i magnezu. Dopuszczalna zawartość tych zanieczyszczeń w zależności od przeznaczenia jest różna. Maksymalną zawartość Ca, Ba i Mg w solach strontu, produkowanych przez poszczególne firmy, zestawiono w tab. 1.

Tab. 1. Maksymalna zawartość Ba, Ca i Mg w solach strontu produkowanych przez różne firmy

	BDH			Merck			Carlo-Erba		
	Ba %	Ca %	Mg %	Ba %	Ca %	Mg %	Ba %	Ca %	Mg %
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cz.d.a.	0,2	0,05	—	0,01	0,05	—	0,002	0,04	—
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ do absorb. at.	—	$10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—	—	—
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ cz.d.a.	0,2	0,05	—	0,01	0,005	0,005	—	—	—
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ RPE i RSE	—	—	—	—	—	—	0,005	0,005	0,01
$\text{SrCO}_3$ RPE	—	—	—	—	—	—	0,02	0,02	—



Dotychczas najefektywniejsze oczyszczenie soli strontu od wapnia (i magnezu) na drodze krystalizacji uzyskiwano z roztworów kwasu azotowego [1] lub roztworów wodno-alkoholowych [2, 3, 4]. Metoda pierwsza jest uciążliwa i niebezpieczna ze względu na konieczność operacji stężonym kwasem azotowym. Krystalizacja związków strontu z roztworów alkoholowych jest droga, a regeneracja alkoholu — niebezpieczna.

Jak wykazały prace Davidsona [5, 6] i Tananajewa [7], azotany baru i strontu w odróżnieniu od azotanów wapnia i magnezu są nierozpuszczalne w lodowatym kwasie octowym. Właściwość ta stała się podstawą jakościowego [8] i była proponowana do ilościowego oddzielenia azotanów baru i strontu od azotanów wapnia i magnezu [9].

Analogicznie zachowują się azotany pierwiastków ziem alkalicznych w alkoholu metylowym, etylowym i acetonie [10], jednak krystalizacja tych azotanów z roztworu kwasu octowego wydaje się korzystniejsza w porównaniu z wymienionymi rozpuszczalnikami.

Przeprowadzane przez nas badania [11, 12] wskazały na możliwość otrzymania spektralnie bezbarwego azotanu strontu przez krystalizację ich azotanów z roztworów wodnych kwasu octowego. W przedstawionej obecnie pracy badano proces współkrystalizacji azotanu wapnia z azotanem strontu również z roztworów wodnych kwasu octowego w temperaturze pokojowej i w temperaturze wrzenia, a następnie wskazano na możliwość oddzielenia małych ilości wapnia od strontu na tej drodze.

Do śledzenia efektów współkrystalizacji stosowano izotop wapnia  $\text{Ca}^{45}$  o okresie półtrwania 153 dni (wszystkie pomiary radiometryczne wykonano w Zakładzie Chemii Analitycznej Instytutu Badań Jądrowych w Warszawie).

#### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do roztworu zawierającego 21,75 g  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  w 25 ml wody dejonizowanej i  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  w ilości odpowiadającej 0,08% Ca, w temp. 25°C wprowadzono izotop  $\text{Ca}^{45}(\text{NO}_3)_2$ , a następnie podczas ciągłego mieszania dodawano zmienne ilości lodowatego kwasu octowego. Wydzielone kryształy sączono, przemywano lodowatym kwasem octowym i po wysuszeniu badano aktywność promieniowania  $\text{Ca}^{45}$  w otrzymanym azotanie strontu techniką ciekłych scyntylatorów. Wyniki pomiarów aktywności promieniowania zestawiono w tab. 2 i 3.

Badano również proces współkrystalizacji azotanu wapnia z azotanem strontu w temperaturze wrzenia. Do roztworu zawierającego 50 g  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  i azotanu wapnia w ilości odpowiadającej 0,07% Ca w 50 ml wody, wprowadzono izotop  $\text{Ca}^{45}(\text{NO}_3)_2$  i następnie porcjami po 25 ml dodawano lodowaty kwas octowy.



Tab. 2. Wyniki pomiarów aktywności promieniowania Ca<sup>45</sup> podczas badania izotermicznej współkryształizacji azotanu wapnia z azotanem strontu z roztworu kwasu octowego w temp. 25°C

	Próbka przed kryształizacją		Próbka 1 po kryształizacji		Próbka 2 po kryształizacji		Próbka 4 po kryształizacji		Próbka 5 po kryształizacji	
	A <sub>t</sub>	A' p+tt	A' p	A <sub>p</sub>	A <sub>p</sub> tt	A <sub>p</sub>	A <sub>p</sub> tt	A <sub>p</sub>	A <sub>p</sub> tt	A <sub>p</sub>
Pomiary aktywności imp.	371 465 416	311 177 310 469 309 845	870 892 846 876	1063 1054 1024 1026	931 882 803 785	643 677 665 676				
Srednia arytmetyczna pomiarów aktywności (N imp.)	413	310 450	856	1040	850	665				
Czas pomiaru (sek.)	100	100	100	100	100	100				
Srednia arytmetyczna pomiaru aktywności w jednostce czasu N/t = imp./sek.)	4,13	3 104,5	8,56	10,4	8,5	6,65				
Standardowe odchylenie	0,2	5,5	0,3	0,32	0,28	0,25				
Aktywność (imp./sek.)	4,13 ± 0,2	3 105 ± 5,5	8,56 ± 0,3	10,4 ± 0,32	8,5 ± 0,3	6,65 ± 0,25				
Błąd względny (%)	5,0	0,17	3,0	3,2	3,5	4,0				
Aktywność właściwa (A <sub>w</sub> = imp./g · sek.)		7103	11,5	20	13	6,2				
K <sub>K</sub>			618	355	546	1146				

$K_K = \frac{A'_w}{A_w} K_K$  — współczynnik oczyszczenia kryształów,  $A'_w$  — aktywność właściwa kryształów przed kryształizacją,  $A_w$  — aktywność właściwa kryształów po kryształizacji.

Tab. 3. Wyniki pomiarów aktywności promieniowania  $\text{Ca}^{45}$  podczas izotermicznej współkrystalizacji azotanu wapnia z azotanem strontu z roztworu kwasu octowego w temp.  $25^{\circ}\text{C}$

	Tłło		Próbka przed krystalizacją		Próbka 3 po krystalizacji	
	$A_t$	$A'_{p+t}$	$A'_D$	$A_{p+t}$	$A_D$	
Pomiary aktywności imp.	470 529 438 506	305 425 306 731 306 096		801 734 781		
Srednia arytmetyczna pomiarów aktywności ( $N$ imp.)	486	306 084		772		
Czas pomiaru (sek.)	100	100		100		
Srednia arytmetyczna pomiarów w jednostce czasu ( $\frac{N}{t} = \frac{\text{imp.}}{\text{sek.}}$ )	4,86	3 060,8		7,72		
Standardowe odchylenie	0,2	5,5		0,30		
Aktywność (imp./sek.)	4,86 ( $\pm 0,2$ )	3 060,8 ( $\pm 5,5$ )	3056 ( $\pm 5,5$ )	7,72 ( $\pm 0,3$ )		2,8 ( $\pm 0,3$ )
Błąd względny (%)	5	0,17	0,17	3,7		10,0
Aktywność właściwa kryształów $A_w = \frac{\text{imp.}}{\text{g} \cdot \text{sek.}}$			7025			8,5
$K_K$						826

Objaśnienia patrz tab. 2.

Proces krystalizacji prowadzono w stałej objętości roztworu, uzupełniając objętość destylującego roztworu odpowiednią ilością lodowatego kwasu octowego. Krystalizację zakończono w temp.  $104,5^{\circ}\text{C}$ .

Wydzielone kryształy sączono, przemywano lodowatym kwasem octowym i po wysuszeniu badano ich aktywność jak wyżej, techniką ciekłych scyntylatorów. Wyniki pomiarów aktywności promieniowania izotopu  $\text{Ca}^{45}$  zestawiono w tab. 4.

#### OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Jak wynika z przeprowadzonych badań, oczyszczenie kryształów azotanu strontu od wapnia jest tym większe, im większe jest stężenie dodanego kwasu octowego i im większa objętość roztworu. Zależy również od szybkości dodawania odczynnika i szybkości krystalizacji.



Tab. 4. Wyniki pomiarów aktywności promieniowania  $\text{Ca}^{45}$  podczas izotermicznej współkrystalizacji azotanu wapnia z azotanem strontu z roztworu kwasu octowego w temperaturze wrzenia

	Tł <sub>0</sub>	Próbka przed krystalizacją		Próbka 6 po krystalizacji		Próbka 7 po krystalizacji	
		$A_t$	$A_{p+t}$	$A_p$	$A_{p+t}$	$A_p$	$A_{p+t}$
Pomiary aktywności imp.	470 529 438 506	305 425 306 731		1970 2019 1968 2021		2025 2018	
Srednia arytmetyczna pomiarów aktywności (N imp.)	486	306 084		1994		1990	
Czas pomiaru (sek.)	100	100		100		100	
Standardowe odchylenie	0,2	5,5		0,4		0,4	
Aktywność (imp./sek.)	4,86 (±0,2)	30 608 ±5,5	3056 ±5,5	19,94 ±0,4	15,0 ±0,5	19,9 ±0,4	15,0 ±0,5
Błąd względny (%)	5,0	0,17	0,17	2,0	3,3	2,0	3,3
Aktywność właściwa kryształów $A_w = \frac{\text{imp.}}{\text{g} \cdot \text{sek.}}$			3056		37,5		37,5
$K_K$					81,5		81,5

Objaśnienia patrz tab. 2.

Ilość wapnia zatrzymanego w kryształach jest tym większa, im wolniej prowadzi się proces krystalizacji (tab. 5).

W temperaturze pokojowej otrzymano ok. 1000-krotne oczyszczenie kryształów azotanu strontu od wapnia, przy ok. 93,5% wydajności (próbka 5, tab. 2). Natomiast w temperaturze wrzenia uzyskano tylko 100-krotne obniżenie zawartości wapnia w azotanie strontu przy 98,7% lub 99,7% wydajności (próbka 6 i 7, tab. 5).

Podczas krystalizacji azotanu strontu w temperaturze pokojowej większa ilość wapnia pozostaje w roztworze, natomiast w temp. wrzenia azotan wapnia krystalizuje z azotanem strontu, tworząc bezwodne kryształy mieszane.

Wyniki przeprowadzonych badań wskazały na możliwość oddzielenia małych ilości wapnia od strontu na drodze krystalizacji ich azotanów z układu kwas octowy—woda. Stały się one podstawą do opracowania metody otrzymywania azotanu strontu wysokiej czystości i z dużą wydajnością.

Tab. 5. Badanie izotermicznej współkryształizacji azotanu wapnia z azotanem strontu z roztworu kwasu octowego

Temp. (°C)	Lp.	Dodatek $\text{CH}_3\text{COOH}$		Czas krysta- lizacji (godz.)	Wydzielona frakcja $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Ilość $\text{CH}_3\text{COOH}$ zużyta do przeniesie- nia i prze- mycia kryształów (ml)	Prak- tyczny współ- czynnik oczyszcze- nia kry- ształów $K_K$	Ca wprowadz. (%)	Zawartość Ca w kry- ształach po krysta- lizacji (%)	Ca, który przeszedł do kry- ształów (%)
		(ml)	(% wag.)							
25	1.	25	34,8	1.10	9,75	60	618	0,08	0,00013	0,07
	2.	50	51,0	3.0	15,7	80	355	0,08	0,00022	0,20
	3.	75	62,1	2.15	16,4	75	826	0,08	0,00009	0,08
	4.	150	76,3	8	16,2	74	546	0,08	0,00015	0,15
	5.	200	82,9	5.5	20,25	93,5	60	0,08	0,00007	0,07
104 (wrzenia)	6.	150—100	destylatu	3	49,35	95	81,5	0,07	0,0009	1,3
	7.	150—110	destylatu	3	49,85	90	81,5	0,07	0,0009	1,3



## PIŚMIENNICTWO

1. Willard H. H., Goodspeed E. W.: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **8**, 414 (1936).
2. Fresenius R.: *Z. anal. Chem.* **32**, 189 (1893).
3. Noll W.: *Z. anorg. Chem.* **199**, 191 (1931).
4. Gooch F. A., Soderman M. A.: *Am. J. Sci.* **46**, 538 (1918).
5. Davidson A. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 1890 (1928).
6. Davidson A. W.: *ibid.* **55**, 643 (1933).
7. Tananajew N. A.: *Z. anal. Chem.* **100**, 391 (1935).
8. Sansoni B.: *Angew. Chem.* **66**, 330 (1954).
9. Ballazzo H., Doppler G.: *Z. anal. Chem.* **152**, 321 (1956).
10. Ans J. D., Siegler R.: *Z. Physik. Chem.* **82**, 35 (1913).
11. Hubicki W., Piskorek M.: *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin sectio AA*, **31/32**, 79 (1976/1977).
12. Hubicki W., Piskorek M.: *ibid.* **31/32**, 85 (1976/1977).

## РЕЗЮМЕ

Исследована сокристаллизация нитрата кальция с нитратом стронция из растворов уксусной кислоты при комнатной температуре и при температуре кипения. Процесс сокристаллизации исследовался с применением радиоактивного кальция  $\text{Ca}^{45}$  ( $T_{1/2}$  153 дн.). Проведенные опыты показали, что можно добиться высоких эффектов очистки растворов азотнокислого стронция от примеси кальция при кристаллизации этих нитратов из системы  $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$ . Этот метод был применен для получения нитрата стронция высокой чистоты.

## SUMMARY

Co-crystallization of the calcium nitrate and strontium nitrate from solutions of acetic acid at room temperature and boiling point were investigated. The process of crystallization was studied, using radioactive calcium isotope  $\text{Ca}^{45}$  of 153 day semi-stability period.

The presented investigations show that high effects of purifying strontium nitrate from small amounts of calcium can be obtained during crystallization of these nitrates from the system  $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$ . This method was applied for obtaining strontium nitrate of high purity.

