

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

Włodzimierz HUBICKI, Barbara FRANK

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

Разделение легких лантанидов ионообменным методом с помощью НТА и с применением кадмия в качестве удерживающего либо вытесняющего иона

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

Kwas nitrylotrójocowy zwany w skrócie NTA stosowało wielu badaczy jako eluent do jonowymiennego rozdzielania lantanowców. Wiele też prac poświęcono badaniu składu kompleksów, a także oznaczaniu ich stałych trwałości. Do dziś nie ma jednolitego poglądu na skład tych kompleksów i nie wiadomo, które z nich odgrywają rolę przy jonowymiennym rozdzielaniu lantanowców.

Schwarzenbach i Biedermann [1] donoszą o istnieniu dwóch kompleksów zawierających jedną i dwie grupy kwasowe na atom lantanowca. Beck [2] potwierdza istnienie kompleksu o wzorze $[\text{LnX}_2]^{3-}$ przy niskich wartościach pH ok. 2. Holleck i Eckardt [3] na podstawie badań widma adsorpcji roztworu neodymu stwierdzili istnienie przynajmniej trzech kompleksów. Pierwszy z nich tworzy się przy pH 2, następne przy pH 4,3 i pH 7. Autorzy ci ustalili skład utworzonego przy pH 4,3 kompleksu, przypisując mu wzór $[\text{Ln}_2\text{X}_3]^{3-}$. Holleck i Hartinger [4] dopuszczają możliwość istnienia przy niskim pH kompleksów typu $[\text{LnHX}_3]^{3-}$ i $[\text{Ln}_2(\text{HX})_3]$, a Wolf i Massonne [5] istnienie również w kwaśnym środowisku kompleksów o wzorach $[\text{LnHX}]^+$ i $[\text{LnHX}_2]^{2+}$. Mitrofanowa i Martinenko [6, 7, 8, 9, 10] w dużym cyklu prac badali kompleksy neodymu z NTA, ustalili skład i zakres pH , w którym dane kompleksy są trwałe. Według tych autorów, przy pH 2—3 trwały jest monokompleks NdX , a powyżej tej wartości dikompleks $[\text{NdX}_2]^{3-}$. Przy pH 7—9 powstaje kompleks o wzorze $[\text{NdXOH}]^+$.

Warunki przeprowadzenia jonowymiennego rozdzielania pierwiastków ziem rzadkich przy pomocy NTA mogą być różne.

1. Fitch i Russel [11] rozdzielili lantanowce na jonicie IR 120 w postaci amonowej. Stosunek długości kolumny obsadzonej jonami pierwiastków ziem rzadkich do długości kolumny, na której rozwijał się chromatogram, wyniósł $W=1:5$. Elucję prowadzili roztworem 0,5% $\text{NH}_4\text{—NTA}+0,25\% \text{CH}_3\text{COONH}_4$. Dodatek octanu amonu miał na celu podwyższenie stężenia lantanowców w eluacie.

2. Vickery [12] stosował 0,1% roztwór $\text{NH}_4\text{—NTA}$, pH 4,2 lub 6, Dowex 50 w formie amonowej, stosunek długości kolumn $W=1:5$.

3. Loriers i Carminati [13] stosowali NTA o wyższym stężeniu 1—2%, pH 4—6, Dowex w formie amonowej, $W=5:10$.

4. Holleck i Hartinger [4] badali wpływ pH eluentu na rozdział pierwiastków ziem rzadkich. Stwierdzili, że można przeprowadzić ilościowo rozdział małych ilości mieszaniny Sm—Nd—Pr—La 0,5 g z 0,5% roztworem $\text{NH}_4\text{—NTA}$, stosując rosnące pH od 3,5 do 4,2. Przy tym sposobie postępowania wykorzystuje się różnicę trwałości kompleksów o ogólnym wzorze $[\text{LnX}_3]^{3-}$.

5. Wolf i Massonne [5] oraz Massonne [14] wzorując się na pracach Speddinga, Powella i Wheelwrighta [15, 16] z kwasem etylenodwuaminoczeroctowym zastosowali technikę jonu spowalniającego do elucji z NTA. Jako jonu spowalnicza użyli cynku. Pracowali na Wofatyce KPS-200 z 2% roztworem $\text{NH}_4\text{—NTA}$ przy pH 7—8, $W=1:1$.

Przy konfrontacji wyników wszystkich wspomnianych autorów nasuwało się nam przypuszczenie, że rozdział lantanowców roztworami nitrylotrójoctanów może być bardziej efektywny, jeżeli zastosuje się elucję roztworem NTA o zwiększającym się pH przy równoczesnym zastosowaniu pierwiastka spowalniającego. Nasz zamierzany sposób elucji był poniekąd połączeniem techniki elucji prowadzonej przez Hollecka i Hartingera [4] z ideą jonu spowalnicza realizowaną przez Massonna [14], Wolfa i Massonna [5], Speddinga i Powella [15, 16] oraz Noddacka [17].

Jako jon spowalniający wzięliśmy pod uwagę kadm, który według Fitcha i Russela [11], przy elucji 0,5% roztworem $\text{NH}_4\text{—NTA}$, plasował się pomiędzy samarem i neodymem. Przy zmianie pH eluenta miejsce kadmu według naszych przewidywań powinno zmieniać się w szeregu lantanowców. Kadm zatem przy elucji z rosnącym gradientem pH roztworu eluującego odgrywałby rolę pierwiastka spowalniającego i separującego. W oparciu o te same rozważania postanowiliśmy również przeprowadzić elucję roztworem nitrylotrójoctanu kadmu przy zwiększaniu gradientu pH .

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

We wszystkich doświadczeniach pracowano na kolumnach o średnicy 2 cm, w których wysokość warstwy jonitu wynosiła średnio 44 cm. Kolumny u dołu miały wtopioną płytkę szklaną o gęstości G1. Jako jonit w pierwszych próbach stosowano silnie kwaśny kationit Montecatini, w dalszych — kationit o dużo większej pojemności Zerolit 225×8 o wielkości ziarna 0,25—0,44 mm.

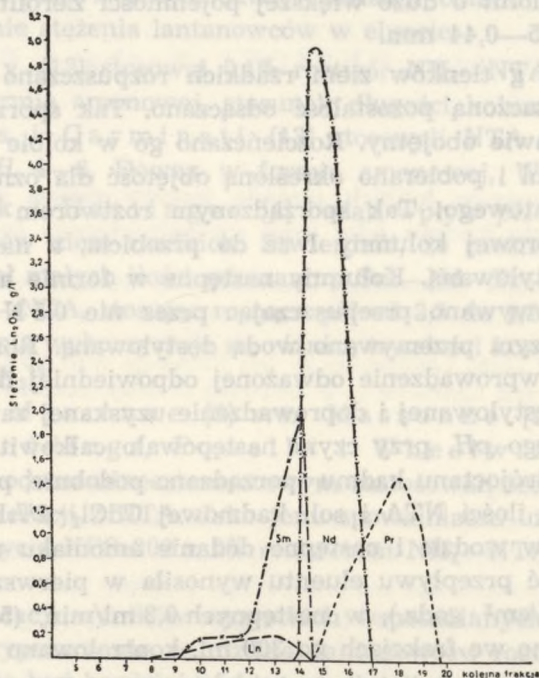
Okolo 7—18 g tlenków ziem rzadkich rozpuszczano w niedomiarze HCl, nie rozpuszczoną pozostałość odsączało. Tak sporządzony roztwór miał odczyn prawie obojętny. Rozcieńczano go w kolbie miarowej o pojemności 1000 ml i pobierano określoną objętość dla oznaczenia stężenia i składu procentowego. Tak sporządzonym roztworem obsadzano jonit w postaci wodorowej kolumny I aż do przebiccia, a następnie przemywano wodą destylowaną. Kolumny następne w formie amonowej i kadmowej przygotowywano przepuszczając przez nie 0,5 N roztwór NH_4Cl lub CdCl_2 , po czym przemywano wodą destylowaną. Roztwór NTA sporządzano przez wprowadzenie odważonej odpowiedniej ilości tego kwasu do 10 l wody destylowanej i doprowadzenie uzyskanej zawiesiny amoniakiem dożądanego *pH*, przy czym następowało całkowite rozpuszczenie. Roztwór nitrylotrójoctanu kadmu sporządzano podobnie, przez rozpuszczenie odważonych ilości NTA i soli kadmowej $\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ w stosunku molowym 1 : 1 w wodzie i następne dodanie amoniaku do odpowiedniego *pH*. Szybkość przepływu eluentu wynosiła w pierwszych rozdzielach 1 ml/min. 184 ml/cm² · godz.), w następnych 0,3 ml/min. (56 ml/cm² · godz.). Wyciek odbierano we frakcjach po 300 ml, kontrolowano *pH* eluatu.

W poszczególnych frakcjach kadm i ziemie rzadkie strącano z kwaśnego roztworu na gorąco kwasem szczawiowym, ogrzewano co najmniej pół godziny na łaźni wodnej i odsączało. Przesącz zawierający dużą ilość kwasu nitrylotrójoctowego zbierano w celu regeneracji. Wytrącone szczawiany, zawierające obok lantanowców kadm, prażono do tlenków (część kadmu sublimowała), które z kolei rozpuszczano w HCl. Uzyskane roztwory zadawano roztworem amoniaku. Kadm pozostawał jako amokompleks w roztworze, a odsączone wodorotlenki ziem ponownie rozpuszczano w kwasie, strącano jako szczawiany i prażono do tlenków. Tak otrzymane tlenki praktycznie nie zawierały już kadmu.

Zawartość samaru, neodymu i prazeodymu we frakcjach oznaczano spektrofotometrycznie na spektrofotometrze firmy Hilger UVISPEK, wykorzystując pasma absorpcji dla Nd — 5752 Å, Pr — 4444 Å, Sm — 4015 Å. Lantanowce ciężkie, zawarte w rozdzielanych mieszaninach, oznaczano jakościowo na spektrografie siatkowym PGS-2 firmy Zeiss-Jena.

Pierwsze rozdziały wykonano na dwóch kolumnach, z których pierw-

szą obsadzano jonami pierwiastków ziem rzadkich, drugą jonami kadmu, czyli $W=1:1$.^{*} Stosowano 1% roztwór $\text{NH}_4\text{—NTA}$ o pH 4. Ogółem używano ok. 3 l eluentu. W tych warunkach nie otrzymano dobrej separacji poszczególnych pierwiastków. Pierwsze frakcje zawierały kadm, następne kadm i pierwiastki ziem rzadkich. Krzywą elucji najlepszego z czterech rozdzielów podano na ryc. 1.

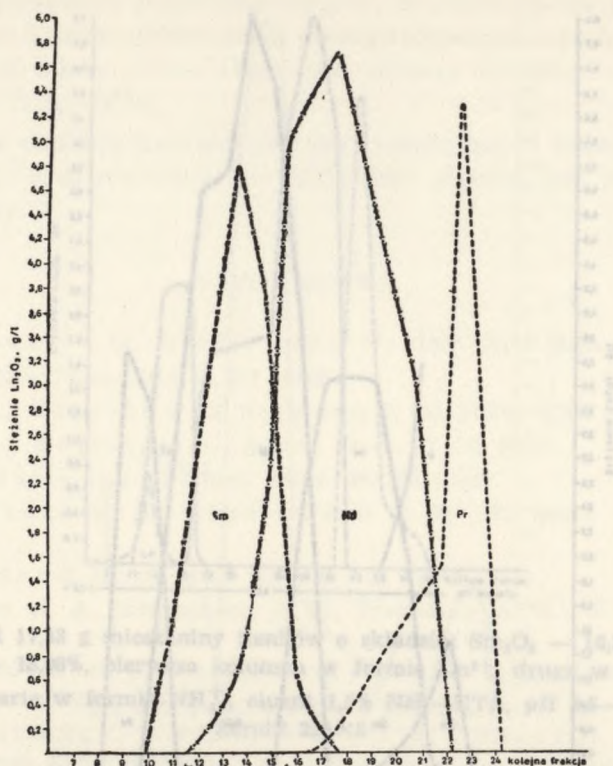


Ryc. 1. Rozdział 6,4 g mieszaniny tlenków o składzie: Sm_2O_3 — 33,75%, Nd_2O_3 — 50,45%, Pr_6O_{11} — 9,97%. pierwsza kolumna w formie Ln^{3+} , druga w formie Cd^{2+} ; eluent 1% $\text{NH}_4\text{—NTA}$, pH 4, jonit Montecatini

Ryc. 2 przedstawia przebieg elucji 1% roztworem $\text{NH}_4\text{—NTA}$ o pH 6. Kadm był obecny we wszystkich frakcjach. Porównanie ryc. 1 i 2 prowadzi do wniosku, że przy niższych pH rozdziały powinny być lepsze.

Następny rozdziel (ryc. 3) przeprowadzono również przy pH 6, ale pracowano na trzech kolumnach, $W=1:2$. Pierwsza kolumna była obsadzona lantanowcami, połowa drugiej kolumny kadmem, a druga połowa tej kolumny i trzecia kolumna były w formie amonowej. Kadm wymył się razem z samarem. Uzyskano niewielkie ilości Nd_2O_3 i Pr_6O_{11} o czystości 99,9%. Porównanie ryc. 2 i 3 wskazuje, w jakim stopniu przedłużenie drogi rozwijania chromatogramu wpływa na efektywność rozdzielu.

* W oznacza stosunek długości złoża jonitu obsadzonego Ln^{3+} do długości złoża jonitu, na którym rozwija się chromatogram.

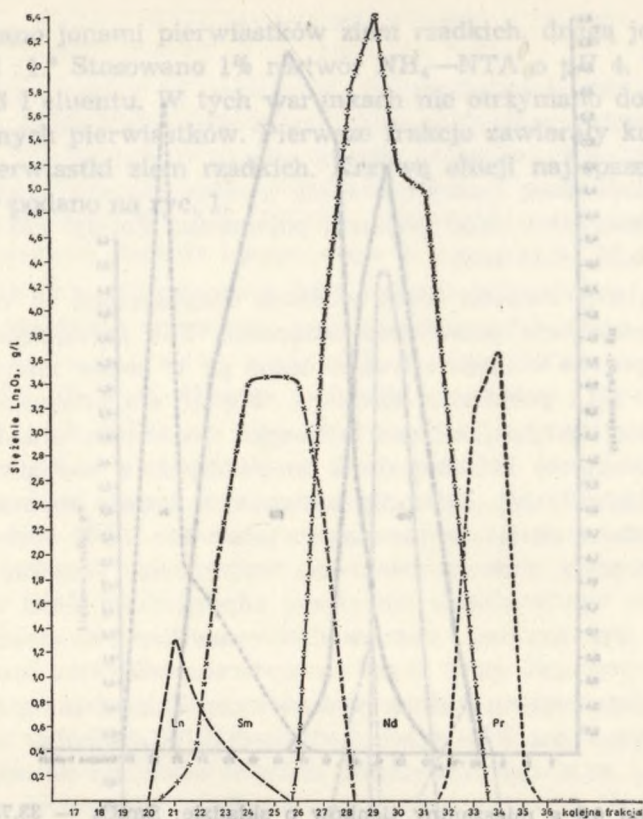


Ryc. 2. Rozdział 6,8 g mieszaniny tlenków o składzie: Sm_2O_3 — 33,75%, Nd_2O_3 — 50,45%, Pr_6O_{11} — 9,97%, pierwsza kolumna w formie Ln^{3+} , druga w formie Cd^{2+} ; eluent 1% NH_4 —NTA, pH 6, jonit Montecatini

Rozdzielane lantanowce zawierały niewielkie ilości gadolinu, europu oraz itru. Analiza spektrograficzna wykazała, że we wszystkich opisanych przypadkach pierwiastki te wymywały się razem z samarem.

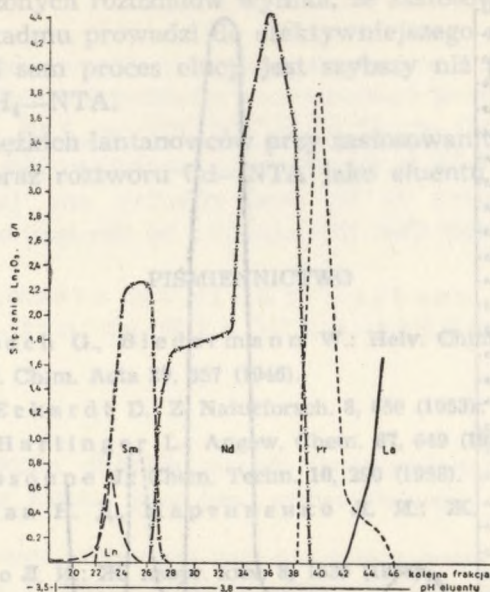
W dalszej części pracy zmieniono warunki elucji. Przez dołączenie jeszcze jednej kolumny w formie NH_4^+ zwiększono W do 1 : 3, podwyższono stężenie NH_4 —NTA do 1,5%, stosowano zmienne pH eluentu.

W czwartym rozdziale (ryc. 4) elucję prowadzono od 1 do 10 frakcji 1,5% roztworem NH_4 —NTA o pH 3,5, a od 10 do ostatniej frakcji 1,5% roztworem NH_4 —NTA o pH 3,8. W pierwszych frakcjach eluatu nie było ziem rzadkich, tylko kadm, następnie wymywały się śladowe ilości lantanowców ciężkich i we frakcji 22 pojawił się samar. Uzyskano 87% Nd_2O_3 i 23% Pr_6O_{11} o czystości 99,9%. Prazeodym w końcowych frakcjach zanieczyszczony był lantanem, a lantan według Hollecka i Hartingera [4] powinien się wymywać dopiero przy pH 4,2.



Ryc. 3. Rozdział 6,4 g mieszaniny tlenków o składzie: Sm_2O_3 — 33,05%, Nd_2O_3 — 51,07%, Pr_6O_{11} — 11,34%, pierwsza kolumna w formie Ln^{3+} , druga kolumna $1/2$ w formie Cd^{2+} i $1/2$ w formie NH_4^+ trzecia w formie NH_4^+ ; eluent 1% $\text{NH}_4\text{—NTA}$, pH 6, jonit Montecatini

Zastosowanie do elucji roztworu nitrylotrójoctanu kadmu dało bardzo dobre wyniki. Elucję prowadzono 1,5% roztworem sporządzonym przez odważenie stechiometrycznych ilości NTA i $\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ i rozcieńczenie gorącą wodą do pożądanej objętości. Z roztworu takiego po pewnym czasie wytrącił się osad prawdopodobnie o składzie $\text{CdHX} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, który rozpuszczał się całkowicie na zimno, jeżeli roztwór macierzysty doprowadzono amoniakiem do pH 3,5. Pierwsza kolumna była obsadzona lantanowcami w ilości 17,16 g tlenków, trzy następne, na których rozwijano chromatogram, były w formie amonowej. Elucję prowadzono z szybkością $56 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{godz}$. Przebiegała ona bez zakłóceń, tzn. nie wytrącał się osad. Kadm pojawił się od razu w pierwszej frakcji i towarzyszył lantanowcom aż do frakcji ostatniej. Uzyskano z frakcji bogatych w neodym 94% Nd_2O_3 i 87,5% Pr_6O_{11} o czystości 99,9% (ryc. 5). W pierwszych 6 frakcjach zebra-



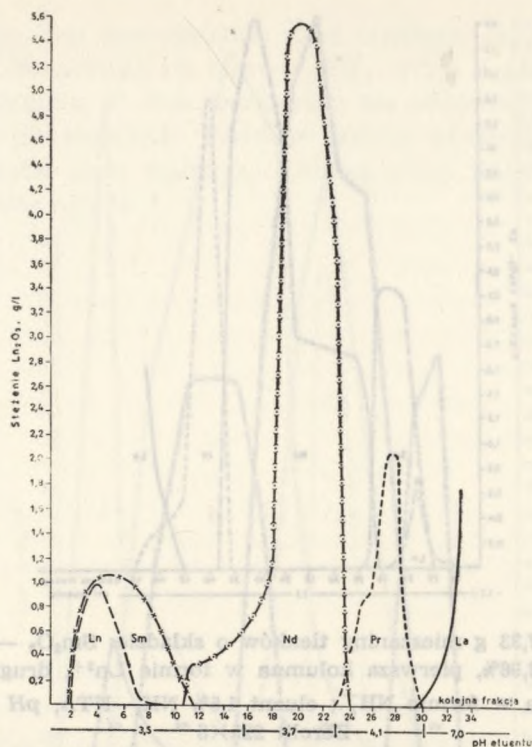
Ryc. 4. Rozdział 17,33 g mieszaniny tlenków o składzie: Sm_2O_3 — 16,23%, Nd_2O_3 — 58,65%, Pr_6O_{11} — 13,98%, pierwsza kolumna w formie Ln^{3+} , druga w formie Cd^{2+} , trzecia i czwarta w formie NH_4^+ ; eluent 1,5% $\text{NH}_4\text{—NTA}$, pH 3,5—3,8, jonit Zerolit 225 \times 8

no większość lantanowców cięższych od samaru oraz itr. Frakcje samarowe były silnie zanieczyszczone itrem i gadolinem.

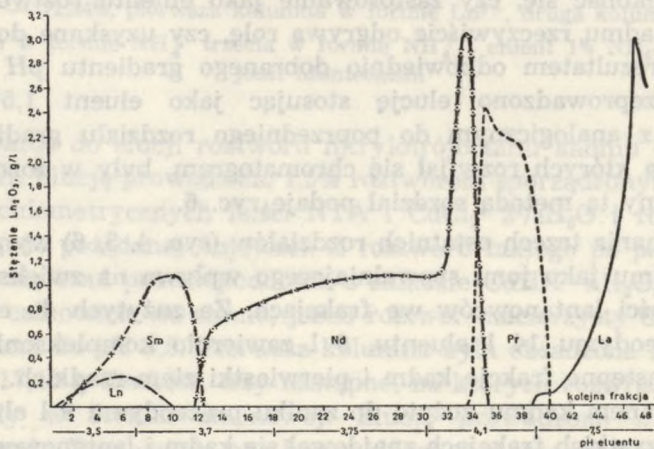
Aby przekonać się, czy zastosowanie jako elentu roztworu nitrylotrójoctanu kadmu rzeczywiście odgrywa rolę, czy uzyskane dobre wyniki były tylko rezultatem odpowiednio dobranego gradientu pH roztworów elentu, przeprowadzono elucję stosując jako elent 1,5% roztwór $\text{NH}_4\text{—NTA}$ z analogicznym do poprzedniego rozdziału gradientem pH . Kolumny, na których rozwijał się chromatogram, były w formie amonowej. Uzyskany tą metodą rozdział podaje ryc. 6.

Z porównania trzech ostatnich rozdziałów (ryc. 4, 5, 6) wynika, że stosowanie kadmu jako jonu spowalniającego wpływa na zwiększenie średniej zawartości lantanowców we frakcjach. Ze zużytych do elucji aż do zaniku przeodymu 14 l elentu, 6 l zawierało kompleksonian kadmu, natomiast następne frakcje kadm i pierwiastki ziem rzadkich. Przy elucji kompleksonianem kadmu użyto do zaniku przeodymu 9 l elentu, przy czym we wszystkich frakcjach znajdował się kadm i lantanowce.

Stosując do elucji 1,5% roztwór $\text{NH}_4\text{—NTA}$ o pH 3,5—4,1 i kolumny rozwijające w formie amonowej użyto do wymycia przeodymu 12 l elentu. Lantanowce pokazywały się już w pierwszej frakcji.



Ryc. 5. Rozdział 17,16 g mieszaniny tlenków o składzie: Sm_2O_3 — 15,35%, Nd_2O_3 — 55,70%, Pr_6O_{11} — 12,50%, $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ln}_2\text{O}_3$ — 16,85%, pierwsza kolumna w formie Ln^{3+} , druga, trzecia i czwarta w formie NH_4^+ ; eluent 1,5% Cd-NTA , pH 3,5—4,1, jonit Zerolit 225×8



Ryc. 6. Rozdział 17,52 g mieszaniny tlenków o składzie: Sm_2O_3 — 15,25%, Nd_2O_3 — 55,70%, Pr_6O_{11} — 16,50%, $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ln}_2\text{O}_3$ — 12,57%, pierwsza kolumna w formie Ln^{3+} , druga, trzecia i czwarta w formie NH_4^+ ; eluent 1,5% $\text{NH}_4\text{-NTA}$, pH 3,5—7,5, jonit Zerolit 225×8

Z przeprowadzonych rozdziałów wynika, że zastosowanie jako eluentu kompleksonianu kadmu prowadzi do efektywniejszego rozdzielania lantanowców lekkich i sam proces elucji jest szybszy niż przy zastosowaniu 1,5% roztworu $\text{NH}_4\text{—NTA}$.

Rozdzielanie ciężkich lantanowców przy zastosowaniu kadmu jako jonu spowalniającego oraz roztworu Cd—NTA jako eluentu jest przedmiotem następnej pracy.

PIŚMIENNICTWO

1. Schwarzenbach G., Biedermann W.: *Helv. Chim. Acta* **31**, 456 (1948).
2. Beck G.: *Helv. Chim. Acta* **29**, 357 (1946).
3. Holleck L., Eckardt D.: *Z. Naturforsch.* **8**, 650 (1953); **9**, 348 (1954).
4. Holleck L., Hartinger L.: *Angew. Chem.* **67**, 649 (1955).
5. Wolf L., Massonne J.: *Chem. Techn.* **10**, 290 (1958).
6. Митрофанова Н. Д., Мартиненко Л. И.: *Ж. неорг. хим.* **7**, 1049 (1962).
7. Мартиненко Л. И.: *Ж. неорг. хим.* **8**, 1535 (1968).
8. Митрофанова Н. Д., Мартиненко Л. И., Григорьев А. И.: *Ж. неорг. хим.* **9**, 320 (1964).
9. Григорьев А. И., Митрофанова Н. Д., Мартиненко Л. И.: *Ж. неорг. хим.* **10**, 1409 (1965).
10. Мартиненко Л. И., Митрофанова Н. Д., Спицин Н. И.: *Изв. АН СССР, отд. хим. н.* **9**, 1946 (1968).
11. Fitch F. T., Russell D. G.: *Can. J. Chem.* **29**, 363 (1951).
12. Vickery R. C.: *J. Chem. Soc.*, 4357 (1952).
13. Lories J., Carminati D.: *C. R.* **237**, 1328 (1953).
14. Massonne J.: *Chem. Techn.* **10**, 591 (1958).
15. Spedding F. H., Powell J. E., Wheelwright R. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **76** (2), 612 (1954).
16. Spedding F. H., Powell J. E., Wheelwright E. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **76** (9), 2557 (1954).
17. Noddack W.: *Chem. Techn.* **10**, 586 (1958).

РЕЗЮМЕ

В работе исследовали эффективность разделения легких лантанидов с помощью иона кадмия, как удерживающего иона, и 1,5% раствора соли аммония $\text{NH}_4\text{—NTA}$ с pH 3,5—4,2. Кроме того, для элюирования применяли 1,5% раствор соли Cd—NTA с pH 3,5—4,2. Элюирование последним элюентом оказалось наиболее эффективным; получено значительно лучшее разделение легких лантанидов по сравнению с методом, предложенным Холлеком и Хартингером.

