

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

Włodzimierz HUBICKI, Barbara FRANK,
Janina WYSOCKA-LISEK

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

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

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

Próby rozdziálu lantanowców ciężkich na drodze jonowymiennej za pomocą soli amonowej lub sodowej kwasu nitrylotrójocowego NTA z zastosowaniem jonów metali dwuwartościowych jako jonów spowalniających przeprowadzili, niezależnie od siebie, Noddack [1] i Massonne [2]. Noddack prowadził elucję 2% roztworem soli sodowej NTA o pH 4,0—6,6, stosując jako jon spowalniający miedź. Proces rozdziálu prowadził na dwóch kolumnach o równej długości, przy czym pierwsza z nich była w formie Ln^{3+} , druga w formie Cu^{2+} , użyty przez niego jonit Lewatyt S-100 miał ziarno 0,3—0,6 mm. Przez tego rodzaju postępowanie Noddack uzyskał koncentraty poszczególnych ciężkich lantanowców, które w ponownych procesach elucji na identycznej drodze rozdzielał na składniki czyste.

Massonne stosował do elucji 0,75% roztwór NTA w postaci soli amonowej o pH 8, jonit Wofatyt KPS-200 o ziarnie 0,2—0,4 mm. Stosunek długości kolumny obsadzonej ciężkimi lantanowcami do długości kolumn obsadzonych jonami cynku jako jonem spowalniającym wynosił $W=1:2,5$. W przeprowadzonych rozdzielach otrzymał tylko koncentraty poszczególnych, sąsiadujących ze sobą ziem itrowych. Jedynie erb, w który były bogate tlenki wyjściowe, uzyskał w stanie czystym z wydajnością 20%.

W pracy nad zastosowaniem kadmu jako jonu spowalniającego przy rozdzielaniu lantanowców lekkich [3] stwierdziliśmy, że przy użyciu jako eluentu 1% roztworu $\text{NH}_4\text{—NTA}$ o pH 3,5 lantanowce ciężkie wymywały się razem z samarem, przy czym pierwsze frakcje samarowe były bogate w lutet, iterb i erb. Nasunęło to przypuszczenie, że przy zastosowaniu kadmu jako jonu spowalniacza i $\text{NH}_4\text{—NTA}$ jako czynnika eluującego, przy niskich wartościach pH będzie można uzyskać wydajniejsze rozdziały lantanowców ciężkich niż uzyskali Noddack i Massonne.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

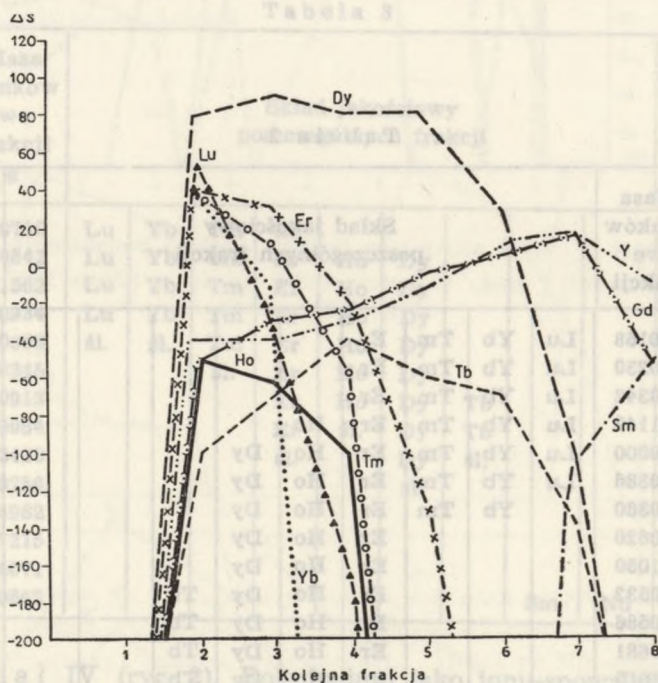
We wszystkich doświadczeniach stosowano kolumny o średnicy 2 cm, w których wysokość warstwy jonitu wynosiła średnio 44 cm. Pierwszą kolumnę obsadzano ciężkimi lantanowcami z prawie obojętnego roztworu chlorków, druga kolumna była w formie kadmowej, trzecia i następna w formie amonowej. Stosunek długości kolumny obsadzonej lantanowcami do długości drogi rozwijania chromatogramu wynosił $W=1:2$ lub $W=1:3$. Szybkość elucji standartowa 0,3 ml/min. ($56 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{godz.}$), stężenie i pH eluentu podano przy każdym rozdziale. Odbierano frakcje po 300 ml, mierzono pH eluatu.

Po każdym skończonym procesie elucji jonit z kolumn przenoszono do zlewek, gdzie przemywano go 6 N kwasem solnym. Potem w kolumnach jeszcze raz przepuszczano przez niego 2 N kwas solny i przemywano wodą destylowaną do zaniku jonów chlorkowych. Takie postępowanie zapewniało całkowite usunięcie jonów pozostałych ewentualnie z poprzedniego rozdziału, a które zaciemniłyby prawdziwy obraz elucji. Jony Ln^{3+} , Cd^{2+} i NH_4^+ osadzano na jonicie w formie wodorowej i dokładnie przemywano kolumny wodą destylowaną. Roztwory eluentu przygotowywano jak w poprzedniej pracy [3].

Analizę pierwiastków ziem rzadkich przeprowadzano spektrograficznie na spektrografie siatkowym PGS-2 firmy Zeiss-Jena w łuku przerywanym prądu zmiennego ARR-3 firmy Zeiss. Oprócz analizy jakościowej kadm i lantanowce oznaczano ilościowo, stosując mangan jako wzorzec wewnętrzny oraz ilościowo, jeżeli frakcje zawierały ponad 0,2 g tlenków. W tym celu z każdej frakcji pobierano 50 ml roztworu, odparowywano do suchości, dodawano odpowiednią ilość MnCl_2 i rozcieńczano do 10 ml 2 N HCl. Tak przygotowany roztwór nakraplano na elektrody węglowe. Zaczernienie poszczególnych linii na kliszy mierzono na mikrofotometrze M-2 firmy Zeiss-Jena. Obliczano średnią względną wartość zaczernienia linii dla poszczególnych pierwiastków w stosunku do wzorca wewnętrznego. Z danych tych sporządzono wykresy. Na osi odciętych odłożono numery kolejnych frakcji, na osi rzędnych względną średnią wartość zaczer-

nienia Δs . Wykresy te obrazują, jak wmywały się kolejno pierwiastki, ale nie podają zawartości procentowej poszczególnych frakcji.

Rozdział I. Celem przekonania się o możliwości rozdziału lantanowców ciężkich za pomocą roztworu $\text{NH}_4\text{—NTA}$ o niskich wartościach pH bez jonu spowalnicza przeprowadzono rozdział lantanowców ciężkich przy następujących warunkach: eluent 1,5% roztwór $\text{NH}_4\text{—NTA}$, pH 4, pierwsza kolumna w formie Ln^{3+} (5,36 g R_2O_3), druga i trzecia w formie NH_4^+ . Lantanowce wmyły się w 8 frakcjach. Analiza frakcji wykazała bardzo nikły rozdział, bo zaledwie pewną koncentrację lutetu, iterbu, tulu i holmu we frakcjach pierwszych, natomiast dysproz, terb, gadolin i itr towarzyszyły wszystkim frakcjom. Oznaczenie ilościowe podano w tab. 1, krzywą elucji przedstawiono na ryc. 1.



Ryc .1. Rozdział I: 5,36 g mieszaniny tlenków ciężkich lantanowców, pierwsza kolumna w formie Ln^{3+} , druga i trzecia w formie NH_4^+ ; eluent 1,5% $\text{NH}_4\text{—NTA}$, pH 4

Rozdział II. Pierwszą kolumnę obsadzono 5,4 g mieszaniny ciężkich lantanowców, druga była w formie Cd^{2+} , trzecia w formie NH_4^+ , jonit Montecatini, eluent 1,5% roztwór $\text{NH}_4\text{—NTA}$, pH 4,6. Wyniki analizy poszczególnych frakcji tego rozdziału podano w tab. 2.

Tabela 1

Nr frakcji	Lu ₂ O ₃ %	Yb ₂ O ₃ %	Tm ₂ O ₃ %	Er ₂ O ₃ %	Ho ₂ O ₃ %	Dy ₂ O ₃ %	Tb ₄ O ₇ %	Gd ₂ O ₃ %	Y ₂ O ₃ %	Sm ₂ O ₃ %
tlenki wyjściowe	0,2	2,0	0,2	0,7	2,4	śl.	śl.	1,9	55,0	0,2
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	4,5	20,5	3,1	17,8	8,9	śl.	śl.	1,0	44,0	—
3	0,6	8,6	1,5	17,8	8,0	śl.	2,5	2,2	58,0	—
4	—	—	śl.	2,6	5,0	śl.	3,3	2,6	62,0	—
5	—	—	śl.	—	—	śl.	2,8	4,9	79,0	—
6	—	—	—	—	—	śl.	śl.	5,4	89,0	—
7	—	—	—	—	—	—	—	6,4	92,0	1,6
8	—	—	—	—	—	—	—	7,8	86,0	5,4

Tabela 2

Nr frakcji	Masa tlenków we frakcji	Skład jakościowy poszczególnych frakcji							Gd ₂ O ₃ %	Y ₂ O ₃ %	
1	0,0158	Lu	Yb	Tm	Er						
2	0,0230	Lu	Yb	Tm	Er						
3	0,0342	Lu	Yb	Tm	Er						
4	0,1142	Lu	Yb	Tm	Er	Ho					
5	0,0800	Lu	Yb	Tm	Er	Ho	Dy				
6	0,0386	Lu	Yb	Tm	Er	Ho	Dy				
7	0,0360		Yb	Tm	Er	Ho	Dy				
8	0,0620				Er	Ho	Dy				
9	0,1050				Er	Ho	Dy				
10	0,0532				Er	Ho	Dy	Tb			
11	0,0586				Er	Ho	Dy	Tb			
12	0,0681				Er	Ho	Dy	Tb			
13	0,1015				Er	Ho	Dy	Tb			
14	0,1000				Er	Ho	Dy	Tb			
15	0,0991								6,5	63,0	
16	0,4910								6,7	79,0	
17	0,4845								7,0	67,0	
18	0,5787								7,4	71,0	
19	0,6453								7,0	66,0	
20	0,6482							Sm	Nd	4,0	82,0
21	0,9334							Sm	Nd	śl.	śl.
22	0,1390							Sm	Nd	śl.	śl.

Z dokonanego rozdzielania widać wyraźnie, że obsadzenie drugiej kolumny kadmem wybitnie wpływa na efektywność rozdzielania, co daje się zaobserwować zwłaszcza w przypadku dysprozu, terbu, gadolinu i itru. Kadm przy tym pH eluuje się razem z lantanowcami ciężkimi, gadolinem, itrem i samarem. Nie spełnia on tutaj roli jonu spowalniającego i odgrywa jakąś rolę pośrednią pomiędzy rolą jonu separującego i spowalniającego.

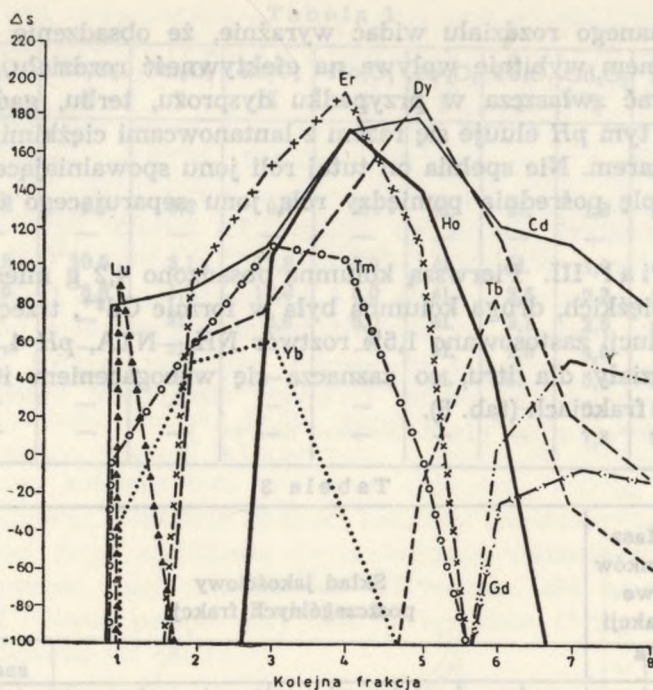
Rozdział III. Pierwszą kolumnę obsadzono 4,2 g mieszaniny lantanowców ciężkich, druga kolumna była w formie Cd^{2+} , trzecia w formie NH_4^+ . Do elucji zastosowano 1,5% roztwór NH_4 —NTA, pH 4,1. Uzyskano lepsze rozdzielanie dla itru, co zaznacza się wzbogaceniem itru do 90% w ostatnich frakcjach (tab. 3).

Tabela 3

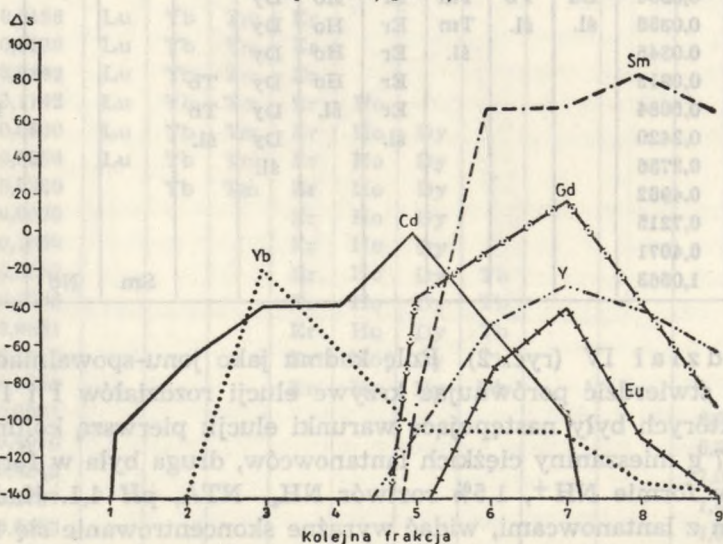
Nr frakcji	Masa tlenków we frakcji g	Skład jakościowy poszczególnych frakcji										Gd ₂ O ₃ %	Y ₂ O ₃ %
		Lu	Yb	Tm	Er	Ho	Dy	Tb	Sm	Nd			
1	0,0710	Lu	Yb	Tm	Er								
2	0,0842	Lu	Yb	Tm	Er	Ho	Dy						
3	0,1562	Lu	Yb	Tm	Er	Ho	Dy						
4	0,0934	Lu	Yb	Tm	Er	Ho	Dy						
5	0,0358	śl.	śl.	Tm	Er	Ho	Dy						
6	0,0345			śl.	Er	Ho	Dy						
7	0,0913				Er	Ho	Dy	Tb			śl.	śl.	
8	0,5084				Er	śl.	Dy	Tb			10,0	79,0	
9	0,2420				śl.		Dy	śl.			8,9	81,0	
10	0,3756						śl.				7,4	90,0	
11	0,4962										6,6	90,0	
12	0,7215										4,3	89,0	
13	0,4071										4,0	89,0	
14	1,0563								Sm	Nd	3,5	83,0	

Rozdział IV (ryc. 2). Rolę kadmu jako jonu-spowalnicza można najlepiej stwierdzić porównując krzywe elucji rozdzielaw I i IV (ryc. 1 i 2), w których były następujące warunki elucji: pierwszą kolumnę obsadzono 9,7 g mieszaniny ciężkich lantanowców, druga była w formie Cd^{2+} , trzecia w formie NH_4^+ , 1,5% roztwór NH_4 —NTA, pH 4,1. Kadm eluuje się razem z lantanowcami, widać wyraźne skoncentrowanie się terbu, gadolinu i itru we frakcjach końcowych.

Rozdział V (ryc. 3). Celem przekonania się, jaki wpływ na rozdzielanie lantanowców ma skład wyjściowej mieszaniny, przeprowadzono na-



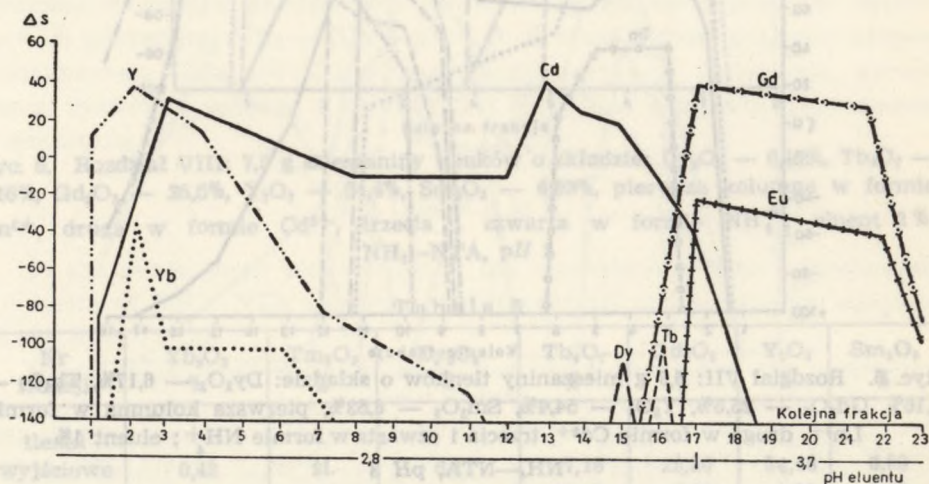
Ryc. 2. Rozdział IV: 9,7 g mieszaniny tlenków ciężkich lantanowców, pierwsza kolumna w formie Ln^{3+} , druga w formie Cd^{2+} , trzecia w formie NH_4^+ ; eluent 1,5% $\text{NH}_4\text{—NTA}$, pH 4,1



Ryc. 3. Rozdział V: 7,64 g mieszaniny tlenków o składzie: 85,87% — Sm_2O_3 i 13,14% lantanowców ciężkich Yb, Dy, Gd, Eu i Y, pierwsza kolumna w formie Ln^{3+} , druga w formie Cd^{2+} , trzecia w formie NH_4^+ ; eluent 1,5% $\text{NH}_4\text{—NTA}$, pH 4,2

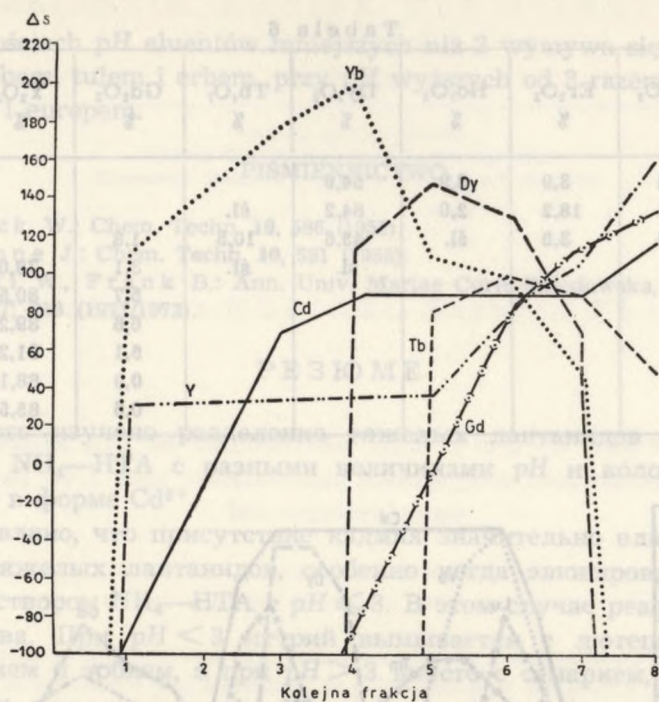
stępujący rozdział. Pierwszą kolumnę obsadzono 7,64 g R_2O_3 o składzie Sm_2O_3 — 85,87% i 14,13% lantanowców cięższych (iterb, dysproz, gadolin, europ oraz itr). Z ryc. 3 widać, że duża zawartość samaru przy elucji przy pH 4,2 wpływa niekorzystnie na rozdział lantanowców cięższych niż samar.

Rozdział VI (ryc. 4). Aby przekonać się, jaki wpływ na rozdział identycznej mieszaniny ciężkich lantanowców jak w rozdziale V ma zmiana długości drogi elucji, przeprowadzono elucję w innych warunkach. Pierwsza kolumna była w formie Ln^{3+} , druga w formie Cd^{2+} , trzecia i czwarta w formie NH_4^+ , 1% roztwór NH_4 —NTA o pH 2,8 stosowano od 1 do 17 frakcji, a od 17 do 23 frakcji o pH 3,7. Od frakcji 16, co nie jest zaznaczone na rycinie, wymywał się również samar. Z rozdziału tego widać, że przedłużenie drogi elucji, obniżenie pH eluentu i obniżenie jego stężenia wpływa wyraźnie na lepsze oddzielenie itru od gadolinu i sąsiadujących z nim pierwiastków.



Ryc. 4. Rozdział VI: 8,1 g mieszaniny tlenków o składzie: 85,87% — Sm_2O_3 i 13,14% lantanowców ciężkich Yb, Dy, Gd, Eu i Y, pierwsza kolumna w formie Ln^{3+} , druga w formie Cd^{2+} , trzecia i czwarta w formie NH_4^+ ; eluent 1% NH_4 —NTA, pH 2,8—3,7

Rozdział VII (ryc. 5, tab. 4). Opierając się na uzyskanych poprzednio wnioskach, przeprowadzono rozdział 6,3 g mieszaniny tlenków o składzie: Dy_2O_3 — 6,17%, Tb_4O_7 — 7,16%, Gd_2O_3 — 25,50%, Y_2O_3 — 54,40%, Sm_2O_3 — 6,53%. Pierwsza kolumna była w formie Ln^{3+} , druga w formie Cd^{2+} , trzecia i czwarta w formie NH_4^+ , eluent 1% roztwór NH_4 —NTA, pH 3. W tych warunkach uzyskano zdecydowaną koncentrację tulu i dysprozu.



Ryc. 6. Rozdział VIII: 7,5 g mieszaniny tlenków o składzie: Dy_2O_3 — 6,17%, Tb_4O_7 — 7,16%, Gd_2O_3 — 25,5%, Y_2O_3 — 54,4%, Sm_2O_3 — 6,53%, pierwsza kolumna w formie Ln^{3+} , druga w formie Cd^{2+} , trzecia i czwarta w formie NH_4^+ ; eluent 2%, NH_4 —NTA, pH 3

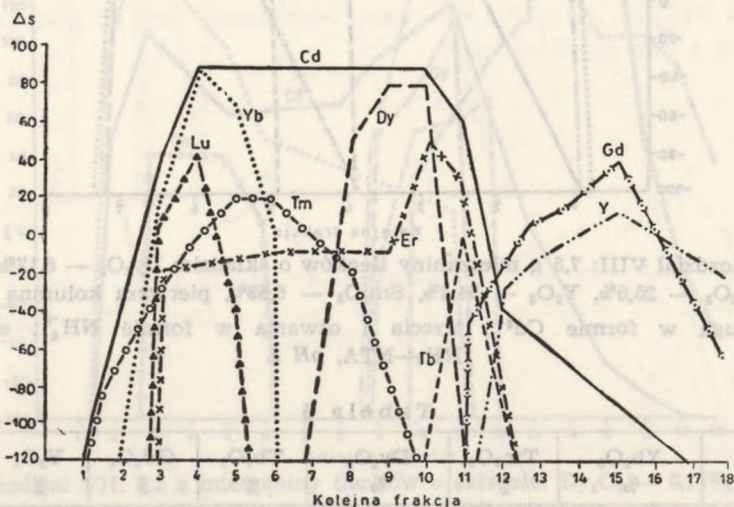
Tabela 5

Nr frakcji	Yb_2O_3 %	Tm_2O_3 %	Dy_2O_3 %	Tb_4O_7 %	Gd_2O_3 %	Y_2O_3 %	Sm_2O_3 %
tlenki wyjściowe	0,43	śl.	6,17	7,16	25,50	54,40	6,53
5	0,70		61,20	29,80	2,60	1,00	2,63
6	0,20		22,40	34,20	15,90	20,80	3,54
7			10,00	16,80	26,60	40,70	2,54
8					35,50	68,20	4,53

Rozdział IX (ryc. 7, tab. 6). Przeprowadzono rozdział w następujących warunkach: pierwsza kolumna była obsadzona 7,1 g tlenków lantanowców ciężkich, druga była w formie Cd^{2+} , trzecia i czwarta w formie NH_4^+ . Podwyższono stężenie eluentu NH_4 —NTA do 1,5% i pH do 4. W rozdziale tym stwierdzono jak gdyby kompensację stężenia eluentu i podwyższenia pH. Na uwagę zasługuje koncentracja terbu we frakcjach od 10 do 12.

Tabela 6

Nr frakcji	Tm ₂ O ₃ %	Er ₂ O ₃ %	Ho ₂ O ₃ %	Dy ₂ O ₃ %	Tb ₄ O ₇ %	Gd ₂ O ₃ %	Y ₂ O ₃ %	Sm ₂ O ₃ %
9	0,4	3,9	3,9	54,9				
10	0,4	18,2	2,0	84,2	śl.			
11	0,4	3,5	śl.	43,6	10,5	1,8		
12				śl.	śl.	3,1	78,0	
13						5,7	80,5	
14						6,6	89,2	
15						5,1	91,2	2,0
16						0,9	88,1	4,5
17						0,6	85,5	6,3



Ryc. 7. Rozdział IX: 7,1 g mieszaniny tlenków ciężkich lantanowców Yb, Er, Ho, Dy, Tb, Gd i Y, pierwsza kolumna w formie Ln³⁺, druga w formie Cd²⁺, trzecia i czwarta w formie NH₄⁺; eluent 1,5% NH₄-NTA, pH 4

WNIOSKI

Stwierdzono, że jeżeli elucję lantanowców ciężkich prowadzi się w zakresie pH 2,8—4,5, kadm nie spełnia roli spowalnicza. Odgrywa on jednak rolę pośrednią pomiędzy rolą jonu spowalnicza i jonu separującego, co widać z uzyskanych rozdzielności. W zakresie pH 2,8—4,5 kadm wymywa się razem z lantanowcami ciężkimi, przy czym widać zdecydowany wpływ kadmu na rozdzielność lantanowców ciężkich, szczególnie jeżeli pH użytego eluentu, tzn. roztworów soli amonowej NTA, nie jest większe od 3, a stężenie nie większe niż 1%. Bardzo ciekawie zachowuje się itr, mianowicie

przy wartościach pH eluentów mniejszych niż 3 wymywa się razem z lutetem, iterbem, tujem i erbem, przy pH wyższych od 3 razem z samarem, gadolinem i europem.

PIŚMIENNICTWO

1. Noddack W.: Chem. Techn. **10**, 586 (1958).
2. Massonne J.: Chem. Techn. **10**, 591 (1958).
3. Hubicki W., Frank B.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA **26/27**, 213 (1971/1972).

РЕЗЮМЕ

В работе изучено разделение тяжелых лантанидов с помощью растворов NH_4 —НТА с разными величинами pH и колонок, развивающихся в форме Cd^{2+} .

Установлено, что присутствие кадмия значительно влияет на разделение тяжелых лантанидов, особенно когда элюирование проводят 1% раствором NH_4 —НТА с $pH \leq 3$. В этом случае реакция иттрия неодинакова. При $pH < 3$ иттрий вымывается с лютецием, иттербием, тулием и эрбием, а при $pH > 3$ вместе с самарием, гадолинием и европием.

SUMMARY

In the paper there was examined the separation of heavy lanthanons by means of NH_4 —NTA solutions of different pH and developing columns in the form of Cd^{2+} .

It was found, that cadmium had a marked influence on the separation of heavy lanthanons, especially when the elution was made with 1% NH_4 —NTA solution of $pH \leq 3$. In the case examined the behaviour of yttrium varied. At $pH < 3$ yttrium was eluted with lutetium, ytterbium, thulium and erbium, whereas at $pH > 3$ with samarium, gadolinium and europium.

