

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

Wanda BRZYSKA, Włodzimierz HUBICKI

Selektywna ekstrakcja lantanowców

Селективная экстракция лантанидов

Selective Extraction of the Lanthanons

Kwasy tłuszczowe stosowane są do ekstrakcji kationów metali z roztworów wodnych. Kwas masłowy rozpuszczony w chloroformie używany był przez Gałkinę [1, 2], Głazunową [2], Markmana [1] i innych do ekstrakcji pierwiastków ziem rzadkich i oddzielenia ich od jonów Ca [1], Fe, Al, Ti, Nb, Ta, Zr, Sn, Mo i W [2]. Proces prowadzono wobec kwasu salicylowego, który służył do maskowania kationów towarzyszących pierwiastkom ziem rzadkich.

Do ekstrakcji kationów stosowano także mieszaninę kwasów tłuszczowych zawierających C_7 — C_9 w cząsteczce rozpuszczonej w nafcie. Rozdzielono metodą ekstrakcyjną metale ciężkie, np. Bi, Sb, Ag od Co i Ni [3] oraz Co, Ni, Zn, Cd, Pb i Al [4, 5, 6].

Stwierdzono, że u podstawy tych procesów leży zasadowość metali, dzięki czemu można metale ułożyć w szereg ekstrakcyjny zgodny z ich zasadowością.

Płaksin, Striżko i Fiedotow [7] ekstrahowali La, Ce, Pr, Nd i Sm kwasami tłuszczowymi zawierającymi C_7 — C_9 w cząsteczce, stosując różne rozpuszczalniki, np. alkohol heptylowy, decylowy, naftę, czterochlorek węgla i octan izoamylowy. Wykazali oni, że współczynnik ekstrakcji zależy wybitnie od pH fazy wodnej.

Celem niniejszej pracy było przebadanie możliwości rozdziału lantanowców przy zastosowaniu kwasu kapronowego jako ekstrahentu. Zastosowano następujący sposób postępowania. Świeżo wyprażone tlenki lantanowców R_2O_3 rozpuszczano w kwasie solnym, a następnie roztwór od-

parowywano celem usunięcia HCl i rozcieńczano wodą, uzyskując stężenie wodnego roztworu ok. 1,5 g w przeliczeniu na $R_2O_3/100 \text{ cm}^3$. Fazę organiczną stanowił roztwór kwasu kapronowego w benzenie. Do ekstrakcji stosowano taki nadmiar kwasu kapronowego, aby stosunek $C_5H_{11}COOH:R_2O_3=12:1$, ponieważ ekstrakcji ulegają kwaśne kompleksy pierwiastków ziem rzadkich z kwasem kapronowym, a nie sole obojętne. Obie fazy wytrząsano, dodając po kropli roztwór amoniaku, aż do wyekstrahowania wszystkich pierwiastków ziem rzadkich z fazy wodnej do fazy organicznej. W miarę dodawania amoniaku powstawał w fazie wodnej osad kapronianów lantanowców, który z kolei ulegał ekstrakcji kwasem kapronowym. Następnie fazę organiczną oddzielano, przemywano wodą, zadawano porcjami 0,5% wodnego roztworu EDTA (po 100 cm^3) i wytrząsano. Następowala stopniowa reekstrakcja lantanowców z fazy organicznej do fazy wodnej. W ten sposób uzyskano szereg frakcji różniących się składem. Pozostałe w fazie organicznej lantanowce usuwano przez reekstrakcję $2n \text{ HCl}$.

Z wodnych roztworów wytrącono szczawiany lantanowców i przeprowadzono je w tlenki. Masy tlenków otrzymanych w poszczególnych frakcjach ważono i oznaczano w nich zawartość poszczególnych lantanowców. Pr, Nd, Sm oznaczono fotometrycznie na spektrofotometrze Uvispeck firmy Hilger. Zawartość lantanowców ciężkich badano spektrograficznie.

Tabela 1

Nr frakcji	Masa R_2O_3 w g	Zawartość (%)			
		Pr_6O_{11}	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Rc_2O_3
0	0,9300	1,5	14,0	3,0	84,2
1	0,1014	—	—	—	99,9
2	0,0952	—	—	—	99,9
3	0,0948	—	—	—	99,9
4	0,0931	—	1,8	—	98,2
5	0,1101	—	4,1	—	95,9
6	0,1210	0,9	8,5	śl.	90,6
7	0,1304	2,1	20,0	8,3	69,6
8	0,0705	3,1	32,5	10,5	53,9
9	0,1069	8,7	56,2	12,9	22,2

Do rozdziału stosowano koncentrat lantanowców ciężkich (ok. 84,2%) zawierający Pr, Nd i Sm. W wyniku rozdziału otrzymano 9 frakcji, przy czym trzy pierwsze nie zawierały lantanowców lekkich. We frakcji ostatniej znajdowało się tylko 22,2% lantanowców ciężkich. Jak wynika z badań spektrograficznych, Eu występuje we frakcji 5—9, Gd we frakcji 1—7, Dy, Ho, Er i Tm we frakcji 2—5, Yb i Lu we frakcji 1 i 2.

Tabela 2

Nr frakcji	Masa R_2O_3 w g	Zawartość (%)			
		Pr_6O_{11}	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Rc_2O_3
0	2,5050	10,1	58,7	8,7	22,5
1	0,1242	0,6	9,2	1,2	89,0
2	0,1933	1,3	17,4	3,2	79,1
3	0,1972	1,7	21,6	5,1	71,6
4	0,2438	3,0	45,9	10,0	40,7
5	0,2371	5,6	63,0	11,3	20,1
6	0,2411	9,1	67,8	11,4	11,7
7	0,2376	10,0	70,5	9,6	9,9
8	0,2478	11,1	71,8	7,3	9,8
9	0,1988	12,5	84,3	3,5	—
10	0,4274	15,8	84,7	1,2	—

Następnie poddano w tych samych warunkach rozdziałowi koncentrat lantanowców lekkich (Pr, Nd i Sm) zawierający ok. 22,5% lantanowców ciężkich. Otrzymano 10 frakcji. W trzech pierwszych frakcjach zgromadziły się lantanowce ciężkie (wyd. 80%). Frakcja ostatnia nie zawierała lantanowców ciężkich. Jak wynika z otrzymanych danych, przez reekstrakcję kwasem kapronowym można szybko rozdzielić lantanowce lekkie i ciężkie.

Tabela 3

Nr frakcji	Masa R_2O_3 w g	Zawartość (%)		
		Nd_2O_3	Pr_6O_{11}	La_2O_3
0	3,8020	32,0	12,8	55,2
1	0,2382	48,0	12,7	39,3
2	0,2398	47,8	12,7	39,5
3	0,2426	47,9	14,2	37,9
4	0,2552	47,3	15,5	33,2
5	0,2552	46,3	16,4	33,3
6	0,2536	43,8	16,5	39,7
7	0,2666	39,9	16,2	43,9
8	0,1976	33,3	15,7	51,0
9	0,2780	29,6	15,2	55,2
10	0,1692	23,6	13,6	62,8
11	1,2252	5,1	4,5	90,4

Przeprowadzono także próby rozdziału mieszaniny trójskładnikowej zawierającej La, Pr i Nd. W pierwszych frakcjach koncentruje się Nd, zawartość Pr zmienia się tylko nieznacznie w poszczególnych frakcjach,

Tabela 4

Na frakcji	Masa R ₂ O ₃ w g	Zawartość (%)		% Nd ₂ O ₃
		Nd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	% Y ₂ O ₃
0	1,9006	76,7	23,3	3,4
1	0,0836	8,0	92,0	0,9
2	0,0814	15,5	84,5	0,2
3	0,0946	22,0	78,0	0,3
4	0,1058	48,8	51,2	0,9
5	0,1168	77,7	22,3	3,5
6	0,1246	91,2	8,8	10,4
7	0,1228	98,6	1,4	70,0
8	0,0298	99,9	—	999,0
9	1,1032	99,9	—	999,0

Tabela 5

Nr frakcji	Masa R ₂ O ₃ w g	Zawartość %		% Y ₂ O ₃
		Nd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	% Nd ₂ O ₃
0	3,2010	43,6	56,4	0,78
1	0,1582	0,9	99,1	0,01
2	0,1830	1,0	99,0	0,01
3	0,1704	1,0	99,0	0,01
4	0,1974	1,0	99,0	0,01
5	0,1832	2,6	97,4	0,02
6	0,1882	3,3	96,7	0,03
7	0,1994	5,3	94,7	0,05
8	0,2040	9,0	91,0	0,10
9	0,2198	33,9	66,1	0,51
10	0,2576	70,2	29,8	2,36
11	0,2648	88,0	12,0	7,33
12	0,2742	98,8	1,2	81,50
13	0,5982	98,8	1,2	81,50

natomiast La gromadzi się w fazie organicznej, skąd wymywany jest 2n HCl. Wydajność względem La wynosiła ok. 50%.

Postępując w podobny sposób przeprowadzono próby rozdzielania pary Nd-Y. Wychodząc z mieszaniny zawierającej ok. 76,7% Nd₂O₃ i 23,3% Y₂O₃ uzyskano w pierwszych frakcjach koncentraty ok. 90% itru i w ostatnich ok. 99,9% neodym z wydajnością 45% i koncentraty neodymu o czystości powyżej 90% z wydajnością 38%.

Przy rozdzielaniu mieszaniny zawierającej ok. 43,6% Nd₂O₃ i 56,4% Y₂O₃ otrzymano w pierwszych frakcjach itr o czystości powyżej 99% z wydajnością ok. 40% oraz w ostatnich neodym ok. 99% z wydajnością ok. 67%.

Jak wynika z powyższych danych para Nd—Y ulega rozdzielowi szybko i z dość dobrą wydajnością. Stosując kwas kapronowy do ekstrakcji lantanowców można oddzielać lantanowce ciężkie od lekkich oraz rozdzielać parę Nd—Y.

PIŚMIENNICTWO

1. Маркман А. Л., Галкина Л. Л., Грушетская М. А.: Узбекс. хим. журн. 8 (4), 38 (1964).
2. Галкина Л. Л., Глазунова Л. А.: Ж. Анал. хим. 21, 1058 (1966).
3. Гиндин Л. М., Васильева А. А., Иванов И. М.: Ж. Анал. хим. 20, 497 (1965).
4. Гиндин Л. М., Бобиков П. Я., Коуба Э. Ф., Бугаева А. В.: Ж. неорг. хим. 5, 1868 (1960).
5. Гиндин Л. М., Бобиков П. Я., Коуба Э. Ф., Бугаева А. В.: Ж. неорг. хим. 6, 2797 (1961).
6. Гиндин Л. М., Федашина А. Ф., Юделевич Я. Г., Артнихина П. Я.: Изв. Сибирского отделения АН СССР 7, 95 (1967).
7. Плаксин Я. Н., Стрижков Ф. С., Федотов Я. С.: Докл. Академии Наук СССР 171, 1348 (1966).

РЕЗЮМЕ

Исследовано условия разделения лёгких и тяжёлых лантанидов и пары Nd—Y, используя капроновую кислоту как экстрагирующее вещество. В результате этих исследований показано, что можно быстро и с хорошей производительностью получить тяжёлые и лёгкие лантаниды, и с пары Nd—Y окиси Nd_2O_3 ок. 99,9% и Y_2O_3 ок. 99%.

SUMMARY

Separation conditions of heavy and light lanthanons with capronic acid as extractive agent were studied. As a result of these experiments it has been shown that concentrates of heavy and light lanthanons can be separated, and from the pair Nd—Y, 99,9% Nd_2O_3 and 99% Y_2O_3 , can be obtained with a good yield.

