

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

Barbara FRANK, Włodzimierz HUBICKI

**Rozdział lantanowców metodą jonowymienną za pomocą NTA
przy zastosowaniu miedzi jako jonu spowalniającego lub wypierającego**

Разделение лантанидов ионообменным методом при помощи НТА и с применением меди в качестве удерживающего или вытесняющего иона

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

Rozdział pierwiastków ziem rzadkich metodą jonowymienną z zastosowaniem miedzi jako jonu spowalniającego i NTA jako czynnika kompleksującego przeprowadził na skalę techniczną w r. 1953 N o d d a c k [1]. 12 kg tlenków lantanowców uzyskanych z przeróbki kilkuset kilogramów minerałów, głównie gadolinitu, rozdzielał na kolumnach 4 m wysokich wypełnionych przez Lewatit S-100. Pierwsza kolumna była w formie Ln^{3+} , druga — w formie Cu^{2+} , eluent 2% roztwór Na-NTA o pH od 4,0 do 6,6. Uzyskane w pierwszym procesie koncentraty ciężkich lantanowców autor ten rozdzielał jeszcze kilkakrotnie na kolumnach o mniejszych wymiarach, w wyniku czego otrzymał: Lu, Yb, Er i Dy w ilościach od 1 do 3 kg o czystości wyższej niż 99,5%, a Tm, Ho i Tb z zawartością od 70 do 90% w ilości od 0,8 do 2 kg. Noddack nie frakcjonował eluatu zawierającego lekkie lantanowce, ale sugeruje w swojej pracy, że rozdział ich tą metodą nie powinien przedstawiać większych trudności.

Kontynuując cykl systematycznych badań nad zachowaniem się dwuwartościowych metali w roli jonów separujących lub rugujących przy rozdziale lantanowców [2, 3, 4, 5, 6, 7] w niniejszej pracy przeprowadzono próby rozdziału z zastosowaniem kolumny w formie Cu^{2+} i roztworu NH_4 -NTA jako eluentu oraz kolumn rozwijających w formie NH_4^+ i eluującego roztworu Cu-NTA. W obu doświadczeniach stosowano zmienne pH roztworu eluującego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Rozdziały prowadzono na zestawie składającym się z czterech kolumn o wymiarach $55 \times 2,5$ cm wypełnionych jonitem w formie wodorowej do wysokości 48 cm. Jako kationit stosowano Zerolit 225×8 o wielkości ziarna 0,20—0,44 mm. Roztwór pierwiastków ziem rzadkich sporządzano przez rozpuszczenie ok. 25 g mieszaniny tlenków ziem rzadkich w niedostatecznej ilości kwasu solnego, odsączenie nie rozpuszczonych tlenków i rozcieńczenie przesącza do objętości 1 l. Ten sposób postępowania pozwalał otrzymać roztwór o odczynie prawie obojętnym. Ilość pierwiastków ziem rzadkich zaadsorbowanych na kolumnie obliczano z różnicy ich zawartości w roztworze pierwotnym i zawartości w roztworze, który przeciekł przez kolumnę. Szybkość przepływu przez kolumny była stała i wynosiła 0,4 ml/min. Wyciek zbierano we frakcjach po ok. 300 ml. Kontrolowano wartość pH wszystkich frakcji.

Roztwór nitrylotrójocjanu miedzi sporządzano następująco: z odważonej ilości $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ strącano wodorotlenek miedzi, który po odsączeniu i przemyciu wprowadzano do gorącej zawiesiny kwasu nitrylotrójocjanowego w wodzie destylowanej i ogrzewano. Ponieważ w roztworze pomimo kilkogodzinnego ogrzewania utrzymywał się osad (pH roztworu nad osadem wynosiło 0,8), dodawano amoniaku aż do uzyskania klarownej cieczy. Wartość pH tak sporządzonego roztworu wynosiła 2,9, a molarowy stosunek składników $Cu:NTA = 1:1$.

Miedź z eluatu usuwano siarkowodorem, pozostałe w roztworze lantanowce wydzielano z kwaśnego środowiska w postaci szczawianów, które następnie prażono do tlenków.

Zawartość samaru, neodymu i prazeodymu oznaczano spektrofotometrycznie na spektrofotometrze firmy Hilger UVISPEK, wykorzystując pasma absorpcji dla Sm — 401,6 nm, Nd — 575,2 nm, Pr — 444,4 nm.

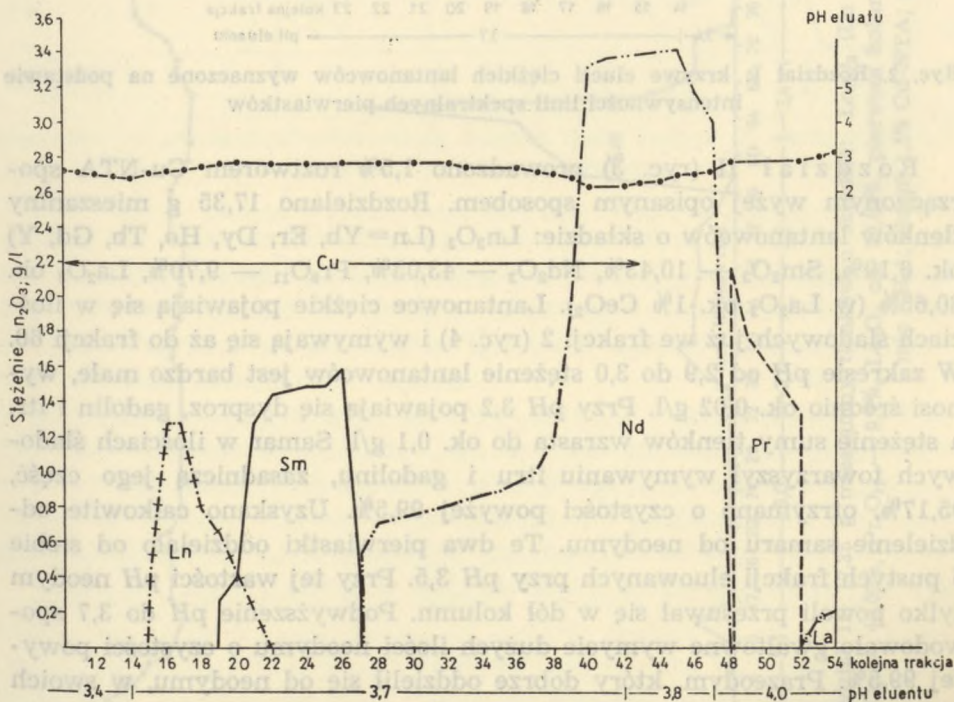
Lantanowce ciężkie zawarte w pierwszych frakcjach oznaczano jakościowo na spektrografie siatkowym PGS-2 firmy Zeiss. Względne zmiany stężenia pierwiastków w poszczególnych frakcjach określano na podstawie pomiarów fotometrycznych intensywności linii spektralnych w porównaniu do tła — a .

Pierwszy rozdział przeprowadzono stosując jako eluent 1,5% roztwór NH_4 -NTA o wartości pH od 3,4 do 4,0. Pierwszą kolumnę obsadzono jonami lantanowców, drugą — jonami miedzi, trzecią i czwartą — jonami amonowymi.

Drugi rozdział przeprowadzono 1,5% roztworem Cu-NTA o wzrastającej wartości pH od 3,4 do 4,2. Pierwsza kolumna była w formie lantanowców, trzy pozostałe — w formie amonowej.

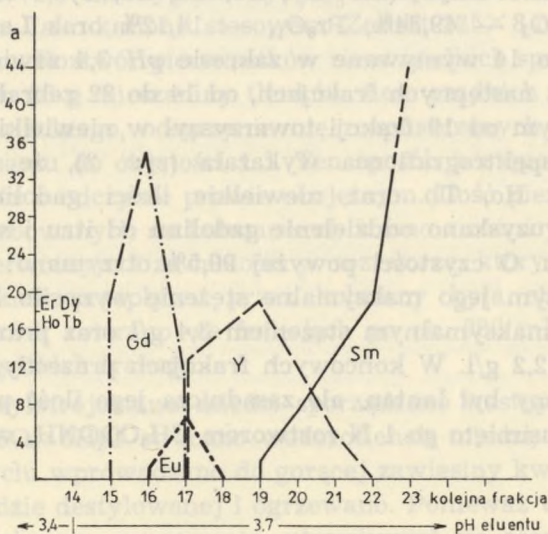
OMÓWIENIE WYNIKÓW

Rozdział I (ryc. 1). Rozdzielano 23,2 g mieszaniny tlenków lantanowców o składzie: Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Y}$) — ok. 9,50%, Sm_2O_3 — 12,90%, Nd_2O_3 — 49,84%, Pr_6O_{11} — 14,12% oraz La_2O_3 ok. 13,64%. Frakcje od 1 do 14 wymywane w zakresie pH 3,4 zawierały wyłącznie miedź. W ośmiu następnych frakcjach, od 14 do 22 zebrały się lantanowce ciężkie, którym od 19 frakcji towarzyszył w niewielkich ilościach samar. Analiza spektrograficzna wykazała (ryc. 2), że frakcja 15 zawiera Er, Dy, Ho, Tb oraz niewielkie ilości gadolinu. W następnych frakcjach uzyskano oddzielenie gadolinu od itru i samaru oraz europu od samaru. O czystości powyżej 99,5% otrzymano: samar w ilości 63,45%, przy czym jego maksymalne stężenie wynosiło 1,6 g/l, neodym w ilości 98% z maksymalnym stężeniem 3,4 g/l oraz prazeodym w ilości 89% o stężeniu 2,2 g/l. W końcowych frakcjach prazeodymu eluowanych przy pH 4 obecny był lantan, ale zasadnicza jego ilość pozostała na kolumnach, skąd usunięto go 1 N roztworem $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ w ilości: z II ko-



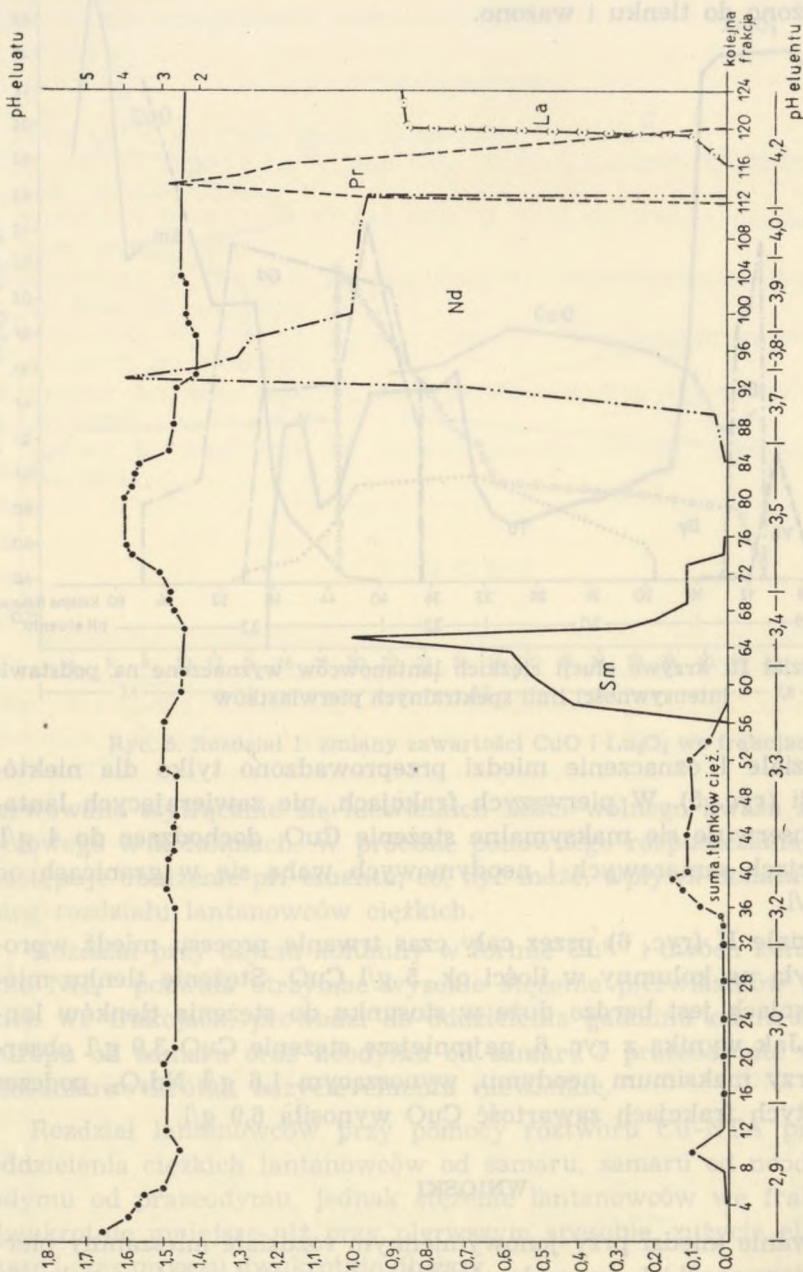
Ryc. 1. Rozdział I: 23,2 g mieszaniny tlenków o składzie: Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Y}$) — ok. 9,50%, Sm_2O_3 — 12,90%, Nd_2O_3 — 49,84%, Pr_6O_{11} — 14,12%, La_2O_3 ok. 13,46%; pierwsza kolumna w formie Ln^{3+} , druga w formie Cu^{2+} , trzecia i czwarta w formie NH_4^+ ; eluent 1,5% $\text{NH}_4\text{-NTA}$, pH 3,4—4,0, Zerolit 225 \times 8

lumny — 0,047 g, z III kolumny — 1,9214 g, i z IV kolumny — 1,1636 g. Miedź wymyła się całkowicie do frakcji 43. Przy tej elucji zużyto ogółem 16,5 l roztworu eluentu, czas trwania procesu 28 dni.



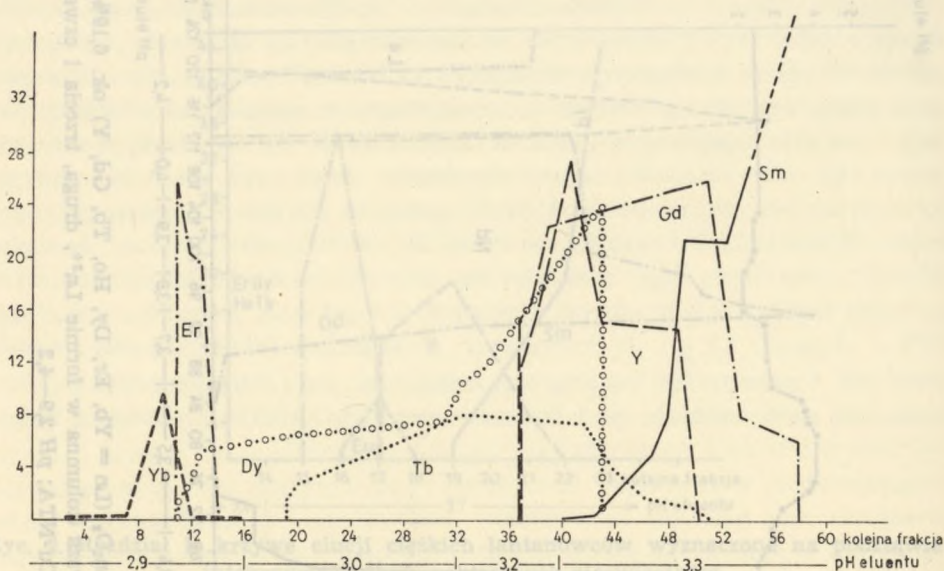
Ryc. 2. Rozdział I: krzywe elucji ciężkich lantanowców wyznaczone na podstawie intensywności linii spektralnych pierwiastków

Rozdział II (ryc. 3) prowadzono 1,5% roztworem Cu-NTA sporządzonym wyżej opisanym sposobem. Rozdzielano 17,35 g mieszaniny tlenków lantanowców o składzie: Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{Yb}, \text{Er}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tb}, \text{Gd}, \text{Y}$) ok. 6,19%, Sm_2O_3 — 10,43%, Nd_2O_3 — 43,03%, Pr_6O_{11} — 9,70%, La_2O_3 ok. 30,65% (w La_2O_3 ok. 1% CeO_2). Lantanowce ciężkie pojawiają się w ilościach śladowych już we frakcji 2 (ryc. 4) i wymywają się aż do frakcji 60. W zakresie pH od 2,9 do 3,0 stężenie lantanowców jest bardzo małe, wynosi średnio ok. 0,02 g/l. Przy pH 3,2 pojawiają się dysproz, gadolin i itr, a stężenie sumy tlenków wzrasta do ok. 0,1 g/l. Samar w ilościach śladowych towarzyszył wymywaniu itru i gadolinu, zasadniczą jego część, 95,17%, otrzymano o czystości powyżej 99,5%. Uzyskano całkowite oddzielenie samaru od neodymu. Te dwa pierwiastki oddzielało od siebie 6 pustych frakcji eluowanych przy pH 3,5. Przy tej wartości pH neodym tylko powoli przesuwiał się w dół kolumn. Podwyższenie pH do 3,7 spowodowało gwałtowne wymycie dużych ilości neodymu o czystości powyżej 99,5%. Prazeodym, który dobrze oddzielił się od neodymu, w swoich końcowych frakcjach zanieczyszczony był cerem i lantanem, co było spowodowane wysoką wartością pH — 4,2. Lantan jak zwykle usunięto z kolumny 1 N roztworem $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Ogółem w tym rozdziale zużyto 36,5 l roztworu eluentu, czas elucji 64 dni.



Ryc. 3. Rozdział II: 17,85 g mieszaniny tlenków o składzie: Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Yb, Er, Dy, Ho, Tb, Gd, Y}$) ok. 6,19%, Sm_2O_3 — 10,43%, Nd_2O_3 — 43,03%, Pr_6O_{11} — 9,7%, La_2O_3 ok. 30,65%, pierwsza kolumna w formie Ln^{3+} , druga, trzecia i czwarta w formie NH_4^+ ; eluent 1,5% Cu-NTA; pH 2,9—4,2

Przeprowadzono porównawcze oznaczenie zawartości miedzi we frakcjach obu rozdzielów. Uzyskany po oddzieleniu siarkowodorem siarczek miedzi prażono do tlenku i ważono.



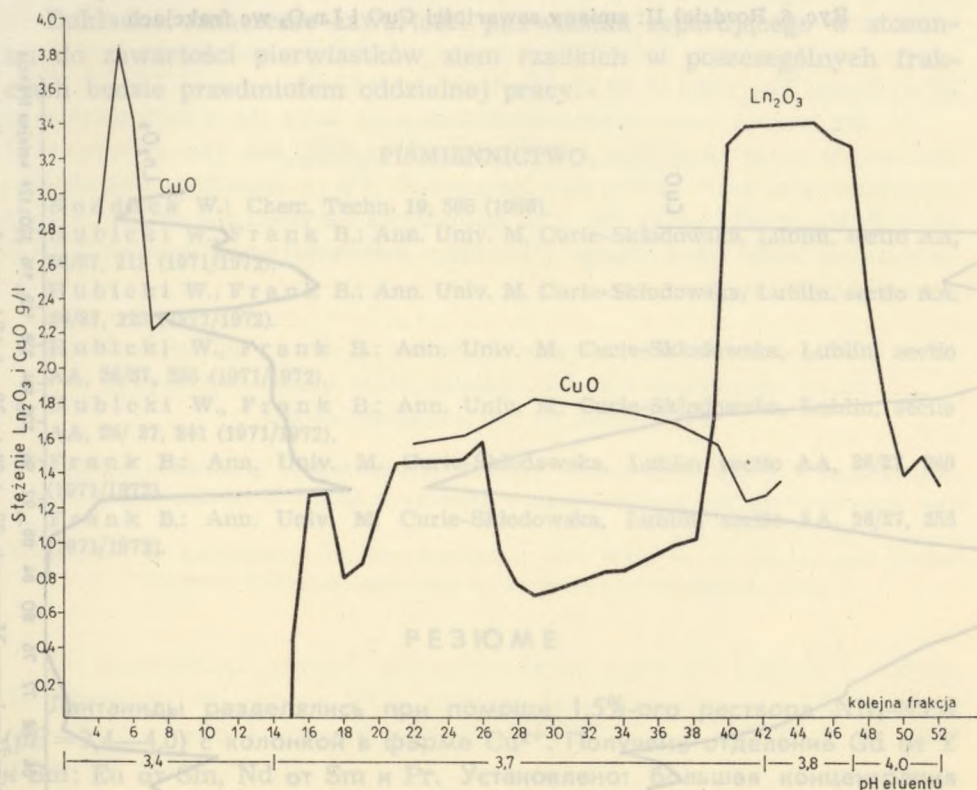
Ryc. 4. Rozdział II: krzywe elucji ciężkich lantanowców wyznaczone na podstawie intensywności linii spektralnych pierwiastków

W rozdziale I oznaczenie miedzi przeprowadzono tylko dla niektórych frakcji (ryc. 5). W pierwszych frakcjach, nie zawierających lantanowców, obserwuje się maksymalne stężenie CuO , dochodzące do 4 g/l, a we frakcjach samarowych i neodymowych waha się w granicach od 1,2 do 1,8 g/l.

W rozdziale II (ryc. 6) przez cały czas trwania procesu miedź wprowadzana była na kolumny w ilości ok. 5 g/l CuO . Stężenie tlenku miedzi we frakcjach jest bardzo duże w stosunku do stężenia tlenków lantanowców. Jak wynika z ryc. 6, najmniejsze stężenie CuO 3,9 g/l obserwuje się przy maksimum neodymu, wynoszącym 1,6 g/l Nd_2O_3 , podczas gdy w pustych frakcjach zawartość CuO wynosiła 6,9 g/l.

WNIOSKI

Zastosowanie miedzi przy jonowymiennym rozdziale mieszaniny pierwiastków ziem rzadkich prowadzi do dobrych wyników, tak w zakresie lekkich, jak i ciężkich lantanowców, gdy stosuje się eluent o zmiennej wartości pH . Przy stosowaniu eluentów o niskim pH wielokrotnie zaob-

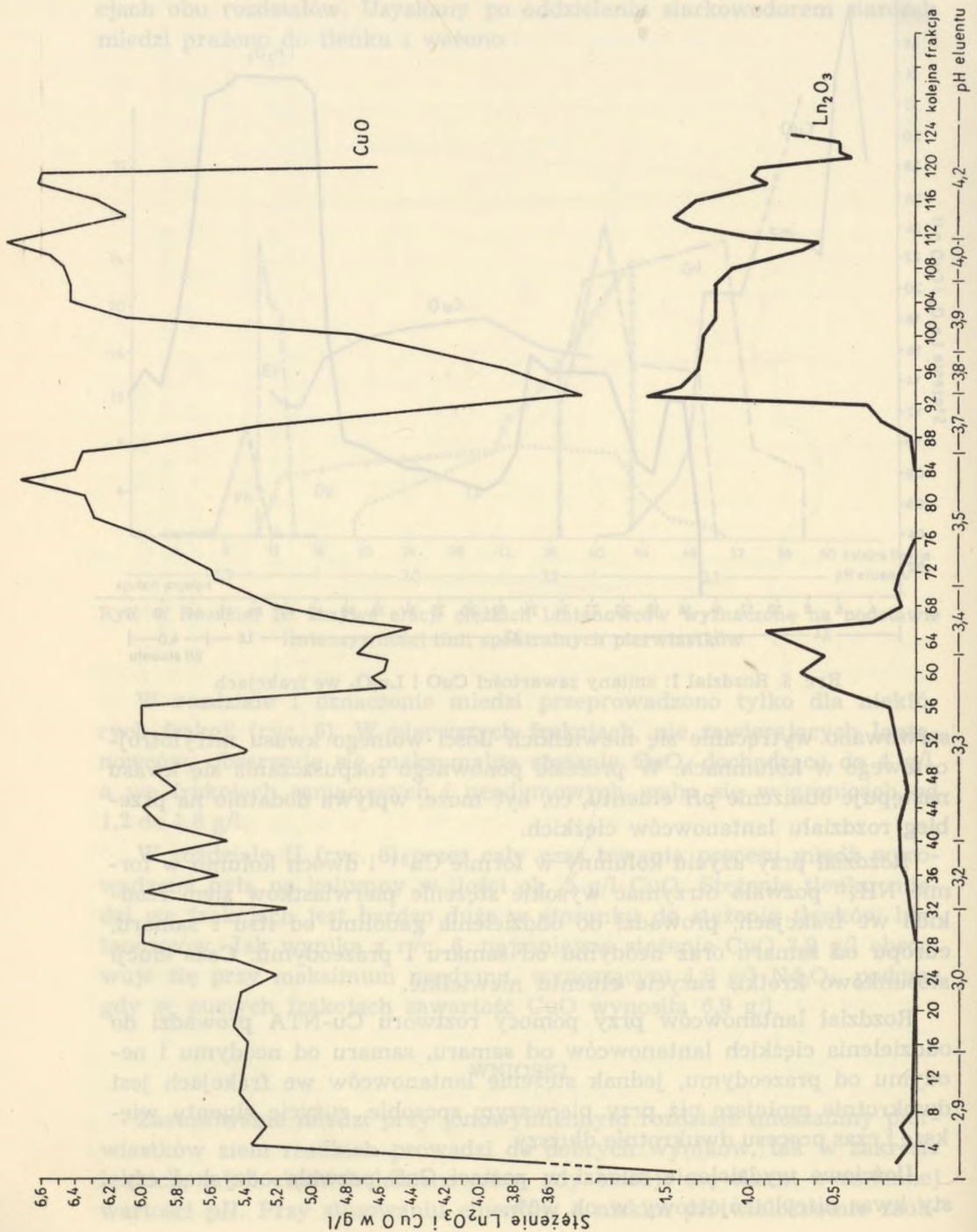
Ryc. 5. Rozdział I: zmiany zawartości CuO i Ln₂O₃ we frakcjach

serwowano wytrącanie się niewielkich ilości wolnego kwasu nitrylotrój-
octowego w kolumnach. W procesie ponownego rozpuszczania się kwasu
następuje obniżenie *pH* eluentu, co, być może, wpływa dodatnio na prze-
bieg rozdziału lantanowców ciężkich.

Rozdział przy użyciu kolumny w formie Cu²⁺ i dwóch kolumn w for-
mie NH₄⁺ pozwala otrzymać wysokie stężenie pierwiastków ziem rzad-
kich we frakcjach, prowadzi do oddzielenia gadolinu od itru i samaru,
europu od samaru oraz neodymu od samaru i praeodymu. Czas elucji
stosunkowo krótki, zużycie eluentu niewielkie.

Rozdział lantanowców przy pomocy roztworu Cu-NTA prowadzi do
oddzielenia ciężkich lantanowców od samaru, samaru od neodymu i ne-
odymu od praeodymu, jednak stężenie lantanowców we frakcjach jest
dwukrotnie mniejsze niż przy pierwszym sposobie, zużycie eluentu wię-
ksze i czas procesu dwukrotnie dłuższy.

Ilościowe wydzielenie miedzi w postaci CuS pozwala odzyskać czy-
sty kwas nitrylotrójoctowy w ok. 70%.

Ryc. 6. Rozdział II: zmiany zawartości CuO i Ln_2O_3 we frakcjach

Dokładne oznaczenie zawartości pierwiastka separującego w stosunku do zawartości pierwiastków ziem rzadkich w poszczególnych frakcjach będzie przedmiotem oddzielnej pracy.

PIŚMIENNICTWO

1. Noddack W.: Chem. Techn. **10**, 586 (1958).
2. Hubicki W., Frank B.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **26/27**, 213 (1971/1972).
3. Hubicki W., Frank B.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **26/27**, 223 (1971/1972).
4. Hubicki W., Frank B.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **26/27**, 235 (1971/1972).
5. Hubicki W., Frank B.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **26/27**, 241 (1971/1972).
6. Frank B.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **26/27**, 249 (1971/1972).
7. Frank B.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **26/27**, 255 (1971/1972).

РЕЗЮМЕ

Лантаниды разделялись при помощи 1,5%-ого раствора $\text{NH}_4\text{-NTA}$ ($\text{pH}=3,4\text{—}4,0$) с колонкой в форме Cu^{2+} . Получено отделение Gd от Y и Sm; Eu от Sm, Nd от Sm и Pr. Установлено: большая концентрация лантанидов во фракции, короткое время элюции, небольшой расход элюента. Разделение при помощи 1,5%-го раствора Cu-NTA с $\text{pH}=2,9\text{—}4,2$ приводит к хорошему отделению тяжелых лантанидов от Sm, Sm от Nd и Nd от Pr. По сравнению с первым способом концентрация лантанидов в два раза меньше, расход элюента больший, время элюции более продолжительное.

SUMMARY

The lanthanons have been separated by ion exchange method. As the eluent was used 1.5% $\text{NH}_4\text{-NTA}$ or 1.5% Cu-NTA solution with the growing up gradient of pH from 3.4—4. The four columns of the same size filled up with Zerolit 235 \times 8 resin. In the first experiment the first column was loaded with lanthanons, the second was in Cu^{2+} -form, the 3rd and 4th in NH_4^+ -form. In the second experiment the first was loaded with lanthanons, the other tree in NH_4^+ -form.

At the first experiment which lasted 28 days there was only 16.5 l of the eluate used. There was obtained a good separation of heavy rare

earth elements (all together) from gadolinium; gadolinium from yttrium, europium, samarium; samarium from neodymium; neodymium from praseodymium. The yield of 99.5% samarium was 63.4%.

At the second experiment which lasted 64 days the concentration of lanthanons in all fractions was of course smaller but the efficiency of separation was much better (for instance 95.17% of samarium was obtained with the purity of 99.5%). The boundaries between the adjacent light lanthanons were very sharp. Particular elements were separated with several blank fractions.

РЕЗЮМЕ

Лантаноны разделялись при помощи 1.5%-ого раствора NH₄-NTA (рН = 3.4-4.0) с колонкой в форме Cu²⁺. Получены отделения G5 от Y и Sm; Eu от Sm; Nd от Sm. Установлено: большая концентрация лантанонов во фракциях, короткое время элюции, большая разходная способность при помощи 1.5%-го раствора Cu-NTA с рН = 3.4-4.0. По сравнению с первым способом концентрируются лантаноны в меньшем объеме элюата, время элюции более короткое.

SUMMARY

The lanthanons have been separated by ion exchange method. As the eluent was used 1.5% NH₄-NTA or 1.5% Cu-NTA solution with the growing up gradient of pH from 3.4-4. The four columns of the same size filled up with Xeroth 238×8 resin. In the first experiment the first column was loaded with lanthanons, the second was in Cu²⁺-form, the third and 4th in NH₄⁺-form. In the second experiment the first was loaded with lanthanons, the other two in NH₄⁺-form. At the first experiment which lasted 28 days there was only 63.4% of the eluate used. There was obtained a good separation of heavy rare