



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszenie: 81 05 20 (P. 231269)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 11 22

Opis patentowy opublikowano: 1985 10 31

Int. Cl.⁸ C01F 17/00

Twórcy wynalazku: Wanda Brzyska, Renata Kurpiel

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin
(Polska)

Sposób rozdzielania skandu (III) i lantanowców (III)

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób rozdzielania skandu (III) i lantanowców (III), mający szczególne zastosowanie do otrzymywania soli skandu i lantanowców wysokiej czystości.

Skand i lantanowce należą do pierwiastków ziem rzadkich i ze względu na bardzo duże podobieństwo chemiczne są trudne do rozdzielania. W przyrodzie występują zespołowo i tworzą izomorficzne mieszaniny.

Skand (III) i lantanowce (III) rozdziela się głównie metodami ekstrakcyjnymi, chromatografii jonowymiennej, cienkowarstwowej lub bibułowej, przy czym dwie ostatnie metody mają jedynie zastosowanie mikroanalityczne. Na skalę preparatywną stosuje się chromatografię jonowymienną, polegającą na przepuszczaniu przez kationity lub anionity roztworów soli skandu (III) i lantanowców (III), a następnie wymywaniu zaadsorbowanych jonów przy zastosowaniu roztworów kwasu cytrynowego, octowego, solnego, azotowego lub ich mieszanin w obecności czynników maskujących. Skand (III) wymywa się, zależnie od eluentu, przed lantanowcami lub jako ostatni.

Skand (III) i lantanowce (III) rozdziela się także metodą ekstrakcji przy pomocy trójbutylofosforanu (TBP), kwasu n-masłowego lub ekstrakcją kompleksu z kwasem nitrylotrójoctowym (NTA) lub kwasami fosforonowymi.

Opisane metody aczkolwiek odznaczają się dużą zdolnością rozdzielczą, między innymi dzięki możli-

2

wości wielokrotnego powtarzania jednostkowych operacji rozdzielczych w jednej instalacji, to jednak posiadają znaczne niedogodności. W chromatografii jonowymiennej stosuje się zwykle roztwory rozcieńczone, a proces rozdzielania jest czasochłonny. Metody ekstrakcyjne nadają się raczej do usuwania śladowych zanieczyszczeń.

Znane są także strącaniowe metody rozdzielania skandu i oddzielania od lantanowców za pomocą kwasu cytrynowego, dwufenowego, fenylofosforowego lub migdałowego. W wymienionych metodach, proces rozdzielania należy prowadzić w bardzo wysokim zakresie pH.

Celem wynalazku było opracowanie prostego sposobu szybkiego rozdzielania skandu (III) i lantanowców (III), umożliwiającego otrzymywanie soli skandu (III) i lantanowców (III) wysokiej czystości, przy użyciu łatwo dostępnych i tanich odczynników.

Cel ten został osiągnięty dzięki stwierdzeniu, że bardzo trudno rozpuszczalne w wodzie sole skandu (III) można uzyskać przez działanie na roztwory soli skandu roztworami kwasu ftalowego lub jego soli. Przy czym jak stwierdzono, reakcja przebiega na zimno, a następnie w podwyższonej temperaturze, w zakresie pH 4,5—5,5. Ponadto stwierdzono, że działanie stechiometryczną ilością kwasu ftalowego lub jego soli, w stosunku do jonów skandu powoduje wydzielenie czystych preparatów skandu, pozbawionych jonów lantanowców, natomiast preparaty lantanowców zawierają ślady skandu. Przy za-

stosowaniu zaś nadmiaru ftalanu lub kwasu ftalowego, następuje wydzielenie preparatów skandu zanieczyszczonych śladowymi ilościami lantanowców, natomiast pozostające w roztworze sole lantanowców posiadają wysoką czystość.

Według wynalazku, na zimne roztwory soli pierwiastków ziem rzadkich o pH 4—5 działa się roztworem kwasu ftalowego lub jego solami, zwłaszcza amonową, w ilości stechiometrycznej lub w celu uzyskania czystych soli lantanowców pozostających w roztworze w około 1,5-krotnym nadmiarze, po czym po odsączeniu osadu ftalanu skandu, przesącz ogrzewa się do temperatury 60—90°C, odsącza wytrąconą drugą frakcję ftalanu skandu, a z roztworu wydziela się sole lantanowców znanymi sposobami.

Sposobem według wynalazku uzyskuje się zasady ftalanu skandu $\text{Sc}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$, który nie rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika strącającego. Opisanym sposobem można rozdzielić ilościowo skand z roztworu zawierającego jony lantanowców w dziesięciokrotnym nadmiarze oraz lantanowce wysokiej czystości z roztworów zawierających dziesięciokrotną ilość skandu.

Przykład I. Do 50 cm³ roztworu $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ zawierającego 1,779 g Nd_2O_3 wprowadzono 10 cm³ roztworu $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ zawierającego 0,170 g Sc_2O_3 i rozcieńczono do 200 cm³. Do zimnego roztworu wprowadzono po kropli 35 cm³ 0,1 M roztworu ftalanu amonowego o pH 5, przy intensywnym mieszaniu. Wydzielony osad mieszano w roztworze macierzystym 0,5 godziny, odsączono, przemyto wodą do zaniku jonów NO_3^- . Przesącz ogrzano do temperatury 80°C intensywnie mieszając. Po 0,5 godzinie osad odsączono, dokładnie przemyto. Pozostały w roztworze Nd^{3+} wytrącono kwasem szczawiowym na gorąco. Wydzielone osady przeprażono do tlenków w temperaturze 900°C, rozpuszczono w 2 N roztworze HCl i analizowano spektrograficznie oznaczając zawartość $\text{Sc}(\text{III})$ w $\text{Nd}(\text{III})$ i $\text{Nd}(\text{III})$ w $\text{Sc}(\text{III})$.

Zawartość $\text{Sc}(\text{III})$ w preparatach $\text{Nd}(\text{III})$:
przed rozdzielaniem 8,7%
po rozdzielaniu $\ll 0,1\%$

Zawartość $\text{Nd}(\text{III})$ w preparatach $\text{Sc}(\text{III})$:
przed rozdzielaniem 91,28%
po rozdzielaniu I frakcja —
II frakcja $< 1\%$

W ten sposób wydzielono ilościowo Nd_2O_3 o zawartości $\text{Sc}_2\text{O}_3 \ll 0,1\%$, 70% Sc_2O_3 bez śladów Nd_2O_3 i 30% Sc_2O_3 o zawartości $\text{Nd}_2\text{O}_3 < 1\%$.

Przykład II. Do 50 cm³ roztworu $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ o zawartości 1,779 g Nd_2O_3 wprowadzono 10 cm³ roztworu $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ o zawartości 0,170 g Sc_2O_3 i rozcieńczono do 200 cm³. Do zimnego roztworu wprowadzono po kropli 50 cm³ roztworu ftalanu amonowego pH 5, przy intensywnym mieszaniu. Wytrącony osad mieszano 20 minut w roztworze macierzystym, odsączono i przemyto wodą. Przesącz ogrzano do temperatury 80°C. Wydzielony osad odsączono. Z przesączu, po zateżeniu do 200 cm³ wytrącono neodym (III) kwasem szczawiowym na gorąco. Wszystkie wytrącone osady przeprażono do tlenków, rozpuszczono w 2 N roztworze HCl i czystość ich oznaczono spektrograficznie.

Zawartość $\text{Sc}(\text{III})$ w preparatach $\text{Nd}(\text{III})$:
przed rozdzielaniem 8,7%
po rozdzielaniu —

Zawartość $\text{Nd}(\text{III})$ w preparatach $\text{Sc}(\text{III})$:
przed rozdzielaniem 91,28%
po rozdzielaniu I frakcja 1%
II frakcja $< 5\%$

W ten sposób wydzielono praktycznie ilościowo neodym pozbawiony śladów skandu.

Przykład III. Do 200 cm³ roztworu $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ zawierającego 10,480 g Nd_2O_3 wprowadzono 100 cm³ roztworu $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ zawierającego 1,70 g Sc_2O_3 i rozcieńczono do 800 cm³. Do zimnego roztworu wprowadzono 300 cm³ 0,1 M roztworu ftalanu amonowego o pH 5, ciągle mieszając. Osad mieszano w roztworze macierzystym 0,5 godzin. Po tym czasie wydzielony osad odsączono, przemyto wodą. Przesącz ogrzano do 80°C silnie mieszając przez 0,5 godziny. Wydzielony osad odsączono, przemyto. Przesącz zateżono do 600 cm³ i wytrącono neodym (III) kwasem szczawiowym na gorąco. Wydzielone osady przeprażono do tlenków, rozpuszczono w 2 N roztworze HCl i oznaczono czystość neodymu spektrograficznie.

Zawartość $\text{Sc}(\text{III})$ w preparatach $\text{Nd}(\text{III})$:
przed oczyszczeniem 8,7%
po oczyszczeniu —

Wydzielono w ten sposób neodym (III) bez śladów skandu (III).

Przykład IV. Do 100 cm³ roztworu $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ o zawartości 1,70 g Sc_2O_3 wprowadzono 5 cm³ roztworu $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ o zawartości 0,1779 g Nd_2O_3 , a następnie 115 cm³ 0,1 M roztworu ftalanu amonowego o pH 5 przy intensywnym mieszaniu. Wydzielony osad mieszano w roztworze macierzystym 0,5 godziny, następnie odsączono i przemyto. Z przesączu w analogiczny sposób wytrącono drugą i trzecią frakcję wprowadzając po 115 cm³ roztworu ftalanu amonowego. Przesącz następnie odparowano do 100 cm³. Wydzielony osad odsączono. Z przesączu wytrącono jony $\text{Nd}(\text{III})$ kwasem szczawiowym na gorąco. Wydzielone osady przeprażono do tlenków w temperaturze 900°C, rozpuszczono w 2 N roztworze HCl i analizowano spektrograficznie.

Zawartość $\text{Nd}(\text{III})$ w preparatach $\text{Sc}(\text{III})$:
przed rozdzielaniem 9,47%
po rozdzielaniu I frakcja —
II frakcja —
III frakcja $< 1\%$
IV frakcja 1%

Zawartość $\text{Sc}(\text{III})$ w preparatach $\text{Nd}(\text{III})$:
przed rozdzielaniem 90,53%
po rozdzielaniu $< 0,1\%$

Uzyskano w ten sposób 80% Sc_2O_3 bez śladów $\text{Nd}(\text{III})$ oraz 20% Sc_2O_3 o zawartości Nd_2O_3 około 1%. Wydzielony praktycznie ilościowo neodym zawierał $< 0,1\%$ skandu (III).

Ponieważ rozpuszczalność ftalanów lantanowców jest bardzo zbliżona, jako modelowy roztwór używano soli neodymu, ze względu na łatwą dostępność czystych preparatów tego pierwiastka. Próby stosowania mieszania lantanowców potwierdziły uzyskane wyniki.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób rozdzielania skandu (III) i lantanowców (III), **znamienny tym**, że na zimne roztwory soli pierwiastków ziem rzadkich o pH 4—5,5 działa się roztworem kwasu ftalowego lub jego solami, zwłaszcza amonową w ilości stechiometrycznej lub w ce-

lu uzyskania czystych soli lantanowców pozostających w roztworze, w około 1,5-krotnym nadmiarze, po czym po odsączeniu osadu ftalanu skandu, przesącz ogrzewa się do temperatury 60—90°C, oddziela wytrąconą drugą frakcję ftalanu skandu, a z roztworu wydziela się sole lantanowców znanymi sposobami.