

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN — POLONIA

VOL. XXXI/XXXII, 9

SECTIO AA

1976/1977

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

Włodzimierz HUBICKI, Maria PISKOREK

**Badanie procesu współkrystalizacji azotanu baru z azotanem strontu
z układu kwas octowy—woda**

Исследование процесса сокристаллизации нитрата бария с нитратом стронция
в системе $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$

Investigation of the Process of Co-Crystallization of Barium and Strontium Nitrates
from the System Acetic Acid—Water

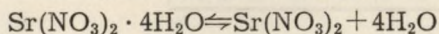
Najbardziej kłopotliwymi zanieczyszczeniami związków strontu wysokiej czystości są ślady Ba, Ca i Mg. Dopuszczalna zawartość tych zanieczyszczeń jest różna w zależności od przeznaczenia.

Do celów specjalnych (dielektryki, luminofory, wzorce do absorpcji atomowej i fluorescencji rentgenowskiej) dopuszczalne stężenie Ba, Ca i Mg w solach strontu wynosi mniej niż 0,01%.

Dotychczas najefektywniejsze oczyszczanie soli strontu od baru uzyskiwano metodą chromianową [1], a od wapnia i magnezu — na drodze krystalizacji azotanu strontu z roztworu kwasu azotowego [2] lub roztworów wodno-alkoholowych [3, 4]. Na skalę laboratoryjną do usuwania baru zalecano krystalizację z roztworów wodno-alkoholowych, połączoną z wytrąceniem chlorków gazowym chlorowodem [5]. Krystalizacja chlorku strontu z kwaśnych roztworów etanolowych prowadzi do usunięcia wapnia, magnezu i żelaza. Jednak krystalizacja związków strontu z roztworów alkoholowych jest droga, a regeneracja alkoholu, szczególnie z roztworów azotanowych — niebezpieczna. Użycie kwasu octowego zamiast alkoholu etylowego do krystalizacji azotanu strontu zmniejszyłoby bezpieczeństwo i koszt preparatyki tego związku. Przy tym kwas octowy można zregenerować metodą destylacji lub na drodze chromatografii jonowymiennej.

Jak wykazały prace Davidsona [6, 7] i Tananajewa [8], azotany baru i strontu w odróżnieniu od azotanów wapnia i magnezu są nierozpuszczalne w lodowatym kwasie octowym. Właściwość ta stała się podstawą jakościowego [9] i była proponowana do ilościowego oddzielenia azotanów baru i strontu od azotanów wapnia i magnezu [10].

Przeprowadzone przez nas badania rozpuszczalności azotanów baru i strontu w roztworach wodnych kwasu octowego [11] wykazały, że możliwe jest również oddzielenie domieszek baru od strontu na drodze frakcjonowanej krystalizacji ich azotanów z roztworu kwasu octowego w temp. niższej od $31,3^{\circ}\text{C}$, tj. od temperatury przemiany:



dla roztworu wodnego.

Jednak ze względu na możliwość tworzenia się w roztworach wodnych kwasu octowego w temp. niższej niż $31,3^{\circ}\text{C}$ uwodnionych kryształów azotanu strontu, które nie są izomorficzne z $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, a więc nie tworzą kryształów mieszanych, proces krystalizacji badano również w temp. 35°C . W przedstawianej pracy do śledzenia efektów współkrystalizacji azotanu baru z azotanem strontu z roztworów wodnych kwasu octowego stosowano izotop Ba^{133} o okresie półtrwania 7,2 lat.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do roztworu zawierającego 87 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ w 100 ml wody destylowanej w temp. 25°C lub 89 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ w 100 ml wody destylowanej w temp. 35°C i azotanu baru w ilości odpowiadającej 0,05% Ba wprowadzono izotop $\text{Ba}^{133}(\text{NO}_3)_2$, a następnie podczas ciągłego mieszania w stałej temperaturze dodawano z odpowiednią szybkością lodowaty kwas octowy. Do każdej następnej próbki dodawano coraz to większe ilości lodowatego kwasu octowego. Po czasie uznanym za wystarczający do ustalenia się równowagi roztwór znad osadu pipetowano, mierzono aktywność promieniowania γ licznikiem scyntylacyjnym ze scyntylatorem kryształowym NaJ (Tl), 5×5 , w kształcie studzienki porównywano z aktywnością promieniowania γ roztworu przed krystalizacją. Obliczano współczynniki oczyszczania roztworu macierzystego azotanu baru od azotanu strontu K_M dla roztworu kwasu octowego o określonym stężeniu:

Ba/Sr

$$K_{M \text{ Ba/Sr}} = \frac{I_0}{I} = \frac{\text{aktywność roztworu przed krystalizacją}}{\text{aktywność roztworu po krystalizacji}}$$

Wyniki pomiarów oraz obliczone na tej podstawie wielkości K_M Ba/Sr,
 $D_{\text{Ba/Sr}}$ i $\lambda_{\text{Ba/Sr}}$ zestawiono w tab. 1.

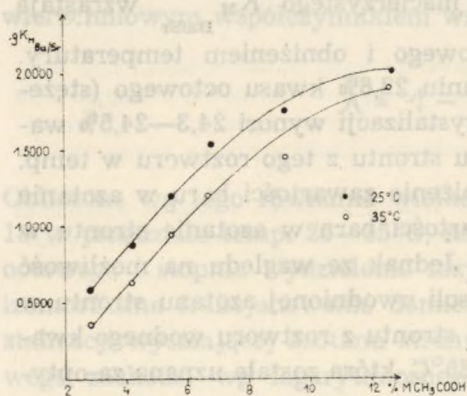
Tab. 1. Badania procesu izotermicznej współkrystalizacji azotanu baru z azotanem strontu z roztworu kwasu octowego

Temp. °C	Nr	Stężenie dodanego CH ₃ COOH		K_M Ba/Sr	α [%]	$D_{Ba/Sr}$	$\lambda_{Ba/Sr}$	$\lg K_M$ Ba/Sr
		% w	% M					
25	1.	5,3	2,872	3,8	8,0	36	17,0	0,5798
	2.	7,7	4,174	7,6	10,6	63,3	19,3	0,8808
	3.	10,0	5,486	16,3	13,0	118,7	21,0	1,2122
	4.	12,2	6,760	33,1	17,0	195	19,9	1,5198
	5.	16,3	9,230	58,2	21,9	299	17,4	1,7649
	6.	22,6	12,690	112	28,1	396	15,3	2,0492
35	1.	5,2	2,807	2,3	6,6	21,4	13,5	0,3617
	2.	7,6	4,153	4,3	9,3	36,5	17,8	0,6335
	3.	9,9	5,460	8,7	12,0	65,0	18,0	0,9395
	4.	12,1	6,730	15,5	16,2	90,5	16,5	1,1903
	5.	16,1	9,180	29,5	19,0	160,6	17,0	1,4698
	6.	21,6	12,63	71,8	29,0	245	13,5	1,8561

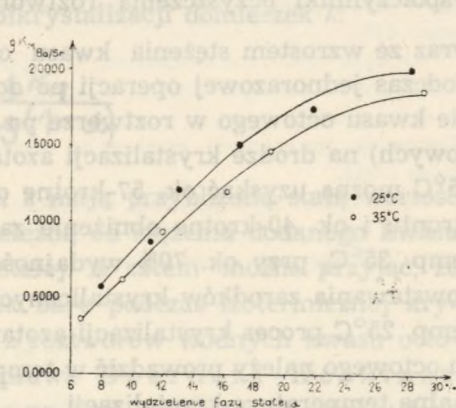
$D_{Ba/Sr}$ — praktyczny współczynnik współkrystalizacji domieszek azotanu baru z azotanem strontu.

$\lambda_{Ba/Sr}$ — powierzchniowy współczynnik współkrystalizacji domieszek azotanu baru z azotanem strontu.

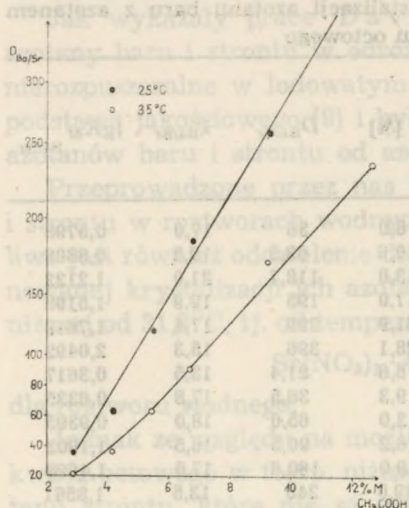
Sporządzono wykres zależności logarytmu współczynników oczyszczenia roztworu macierzystego K_M i praktycznych współczynników współkrystalizacji domieszek $D_{Ba/Sr}$ od stężenia dodanego kwasu octowego, a także od stopnia wydzielenia fazy stałej (ryc. 1—4).



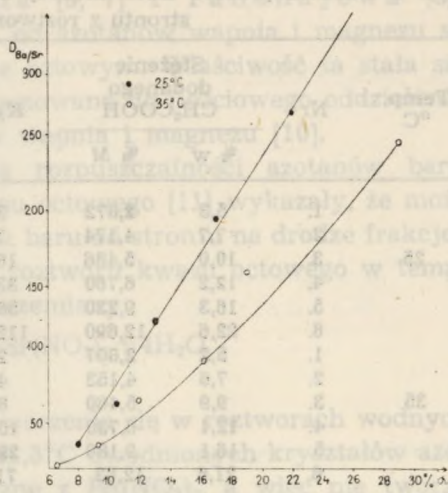
Ryc. 1. Zależność logarytmu współczynnika oczyszczenia roztworu macierzystego K_M od stężenia dodanego kwasu octowego



Ryc. 2. Zależność logarytmu współczynnika oczyszczenia roztworu macierzystego azotanu baru od stopnia wydzielenia fazy stałej



Ryc. 3. Zależność praktycznego współczynnika współkryształizacji azotanu baru z azotanem strontu od stężenia dodanego kwasu octowego



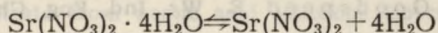
Ryc. 4. Zależność praktycznego współczynnika współkryształizacji azotanu baru z azotanem strontu od stopnia wydzielienia fazy stałej

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Stwierdzono, że obliczone na podstawie pomiarów aktywności promieniotwórczości γ izotopu Ba^{133} roztworów przed krystalizacją i po krystalizacji współczynniki oczyszczenia roztworu macierzystego K_M Ba/Sr wzrastają wraz ze wzrostem stężenia kwasu octowego i obniżeniem temperatury. Podczas jednorazowej operacji po dodaniu 22,6% kwasu octowego (stężenie kwasu octowego w roztworze po krystalizacji wynosi 24,3–24,5% wagowych) na drodze krystalizacji azotanu strontu z tego roztworu w temp. 25°C można uzyskać ok. 57-krotne obniżenie zawartości baru w azotanie strontu i ok. 40-krotne obniżenie zawartości baru w azotanie strontu w temp. 35°C, przy ok. 70% wydajności. Jednak ze względu na możliwość powstawania zarodków krystalicznych soli uwodnionej azotanu strontu w temp. 25°C proces krystalizacji azotanu strontu z roztworu wodnego kwasu octowego należy prowadzić w temp. 35°C, która została uznana za optymalną temperaturę krystalizacji.

Faza krystaliczna wzbogaca się w bar, gdy powstaną zarodki krystaliczne soli bezwodnej azotanu strontu. W przypadkach, kiedy faza krystaliczna składała się z soli uwodnionej i bezwodnej, otrzymano niższe współczynniki oczyszczenia roztworu macierzystego, a bar tylko nieznacznie za-

gęścił się w fazie stałej. Stwierdzono to również i w tym przypadku, kiedy stężenie kwasu octowego było większe niż stężenie w punkcie przemiany:



dla temp. 25°C.

W tym wypadku odwadniająca rola kwasu octowego i czas krystalizacji okazały się niewystarczające do całkowitej przemiany w sól bezwodną. Ten rodzaj krystalizacji można nazwać izotermiczną krystalizacją wysalającą. Efekt wysalania jest powodowany hydratacją dodanego do roztworu kwasu octowego, a tym samym zmniejszenie stężenia wody nie związanej w roztworze. Jeśli założymy, że podczas krystalizacji azotanu strontu z roztworu wodnego kwasu octowego występuje równomierne rozłożenie domieszek baru, to z przekształcenia równania Hendersona - K r a č e k a (12) otrzymamy:

$$K_M = \alpha D - \alpha + 1$$

gdzie α — stopień wydzielania fazy stałej.

Jak wynika z przeprowadzonych badań i obliczeń, praktyczne współczynniki współkrystalizacji azotanu baru z azotanem strontu $D_{\text{Ba/Sr}}$ rosła wraz ze wzrostem stężenia i stopniem wydzielania fazy stałej. Jeśli proces współkrystalizacji domieszek azotanu baru z azotanem strontu z roztworu kwasu octowego zachodzi wg logarytmicznego prawa Doernera - Hoskinsa (13), to proces krystalizacji winien charakteryzować się stałym współczynnikiem podziału, nazwanym przez Gorsteina (14) powierzchniowym współczynnikiem współkrystalizacji domieszek λ :

$$\lambda = 1 - \frac{\lg K_M}{\lg(1 - \alpha)}$$

Obliczone wg tego równania wielkości λ mają przybliżoną stałą wartość 18 w przedziale temp. 25—35°C, niezależną od stężenia dodanego kwasu octowego i stopnia wydzielania fazy stałej. A zatem można przyjąć, że izomorficzne frakcjonowanie domieszek baru podczas izotermicznej krystalizacji wysalającej azotanu strontu z roztworów wodnych kwasu octowego zachodzi wg logarytmicznego prawa Doernera - Hoskinsa. Niższe od średniej wielkości λ wskazują na zbyt krótki czas kontaktu fazy stałej z roztworem macierzystym. Przeprowadzone przez nas badania wskazują na możliwość otrzymywania spektralnie bezbarowego azotanu strontu na drodze izotermicznej krystalizacji wysalającej tego związku z roztworu kwasu octowego w temp. 25 i 35°C.

PIŚMIENICTWO

1. Rawson S. G.: J. Chem. Ind. **16**, 113 (1897); C.Z. **1**, 722 (1897).
2. Willard H. H., Goodspeed E. W.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **8**, 414 (1936).
3. Fresenius R.: Z. anal. Chem. **32**, 189 (1893).
4. Noll W.: Z. anorg. Chem. **199**, 191 (1931).
5. Gooch F. A., Soderman M. A.: Am. J. Sci. **46**, 538 (1918).
6. Davidson A. W.: J. Am. Chem. Soc. **50**, 1890 (1928).
7. Davidson A. W.: *ibid.* **55**, 643 (1933).
8. Tananajew N. A.: Z. anal. Chem. **100**, 391 (1935).
9. Sansoni B.: Angew. Chem. **66**, 330 (1954).
10. Balczó H., Doppler G.: Z. anal. Chem. **152**, 321 (1956).
11. Ćubicki W., Piskorek M.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, sectio AA **31/32**, 79 (1976/1977).
12. Henderson L. M., Kraček F. C.: J. Am. Chem. Soc. **49**, 738 (1927).
13. Doerner H. H., Hoskins W. M.: *ibid.* **47**, 662 (1925).
14. Васильева Л. В., Горстейн Г. Я., Машенкова В. К.: Ж. прикл. хим. **44**, 2157 (1971).

РЕЗЮМЕ

При помощи радиоактивного изотопа Ba^{133} исследовали сокристаллизацию нитрата бария с нитратом стронция в системе уксусная кислота — вода при температуре 25 и 35°C.

Установлено, что при однократной частичной кристаллизации нитрата стронция в водном растворе уксусной кислоты (при концентрации 24,5—24,3% веса CH_3COOH), достигается 67-кратная очистка нитрата стронция от примеси бария при температуре 25°C и почти 40-кратная очистка нитрата стронция от примеси бария при температуре 35°C, при степени выделения стронция в твердую фазу около 70%.

Авторы обратили внимание, что фракционирование примеси бария при кристаллизации нитрата стронция из растворов уксусной кислоты, которую они называли изотермической высаливающей кристаллизацией, проходит по Дернеру-Хоскинсу со средней величиной поверхностного коэффициента сокристаллизации $\lambda=18$.

Результаты исследований показали, что можно добиться высоких эффектов очистки нитрата стронция от примеси бария при кристаллизации этого соединения в системе уксусная кислота — вода при темп. 25 и 35°C.

SUMMARY

Co-crystallization of barium nitrate and strontium nitrate from the system $CH_3COOH-H_2O$ was investigated by using radioactive tracer Ba^{133} .

The authors have found that during the crystallization of strontium nitrate from acetic acid solution at 25°C, one can obtain a 67-fold lowering of the content of barium in strontium nitrate, a 40-fold lowering of the content of barium in strontium nitrate is at 35°C.

Strontium nitrate went to the solid phase with 70% efficiency. Acetic acid solutions of 24.5—24.3 per cent weight were used.

Attention was paid to the fractionation of barium admixtures during crystallization of strontium nitrate from acetic acid solutions (so called "isothermic salting out crystallization process") is in agreement with the logarithmic law of Doerner-Hoskins. Process is characterized by a constant coefficient of surface co-crystallization $\lambda=18$.

The results of investigations show that it is possible to obtain spectrally pure non-barium strontium nitrate as the result of its crystallization from the system $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$ at a temperature of 25° and 35°C.

Otrzymywanie koncentratu litru metodą wytrącania siarczanów sodowo-lantanowych

Об­р­а­ще­ние кон­цен­тра­та лит­ра ме­то­дом осаж­де­ния на­трий­но-лан­та­но­вых сульфатов

The Obtaining of Yttrium Concentrate by Precipitation of Sodium-Lanthanum Sulfates

Problem uzyskiwania bezwodnego koncentratu litru jako produktu wyjściowego do otrzymywania litru wysokiej czystości, bo takiej wymaga technika, nie jest prosty. Ciekawe rezultaty uzyskiwania tego koncentratu otrzymano przy zasadniczej modyfikacji znanej metody klasycznej, wytrącania podwójnych siarczanów lantanowców.

Metodę wytrącania podwójnych siarczanów pierwiastków ziem rzadkich o wzorze $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, gdzie Me^+ (Na^+ , K^+ , NH_4^+) i po raz pierwszy zastosowali w r. 1894 Klaproth [1] i Hisinger [2]. W następnych latach liczni badacze chemii pierwiastków ziem rzadkich stosowali ją w różnych wariantach do rozdzielania lantanowców na podgrupę cerową i litrową (3—19).

W procesie rozdzielu wykorzystuje się trudną rozpuszczalność podwójnych siarczanów La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm w nasyconym roztworze siarczanu sodu, słabą rozpuszczalność podwójnych siarczanów Eu, Gd i Tb oraz dobrą rozpuszczalność podwójnych siarczanów Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu. We wszystkich tych metodach autorzy zalecają wprowadzenie Na_2SO_4 w substancji lub w roztworze do chlorków lub azotanów lantanowców aż do zaniku linii Nd.

