

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER SELTENEREN ELEMENTE LXXI.*

TRENNUNG DES SCANDIUMS

VON YTTRIUM UND LANTHAN MIT HILFE

VON MONOCHLORESSIGSÄURE- UND SCHWEFELSÄURELÖSUNGEN

F. PETRŮ und J. PEŠEK

*Institut für anorganische Chemie,
Technische Hochschule für Chemie, Prag 6*

Prof. Dr. S. Škramovský zum 70. Geburtstag gewidmet.

Eingegangen am 18. Januar 1971

Es wurde der Verlauf der Sc^{3+} -, Y^{3+} - und La^{3+} -Ionenelektion aus der Säule des starksauren Kationenaustauschers Dowex 50WX4 durch Einwirken von Lösungen einer Reihe von organischen und anorganischen Säuren bei verschiedenen pH-Werten untersucht und es wurden die Bedingungen für die Trennung des Scandiums von Yttrium und Lanthan durch Elution mit Hilfe von mittels Ammoniak teilweise neutralisierter 1M Monochloressigsäurelösung oder durch Elution mit 0,5M- H_2SO_4 gefunden und die Bedingungen zur Herstellung von spektralreinem Scandiumoxid aus dem Eluat ermittelt.

Zur Gewinnung von sehr reinem Scandiumoxid wurde eine Reihe von chemischen und physikalischen Methoden in einer kritischen Übersicht sämtlicher bisher bekannter chemischer Fällungs- und Extraktionsverfahren ausgearbeitet. Von ihnen ist, wie von Fischer und Bock¹ nachgewiesen wurde, die Trennung des Scandiums von den Metallen der Untergruppe 2a, von Aluminium, Eisen, Uran, Mangan, Titan und Tantal durch Fällen des unlöslichen Scandiumoxalats aus einem starksauren Nitratmedium am vorteilhaftesten. Mit diesem Verfahren arbeiteten auch andere Autoren, namentlich Štěrba-Böhm, Melichar und Škramovský²⁻⁴ und später Petrů und seine Mitarbeiter⁵⁻⁷. Zur Trennung des Scandiums von Aluminium, Eisen, Mangan, Thorium, Zirkonium und Hafnium kam auch die dreimalige Fällung des basischen Scandium-Ammoniumtartrats zur Geltung, aber auch hier bleibt ungefähr 0,1% Thorium, Zirkonium, Mangan und Eisen zurück⁸⁻¹⁰. Die Extraktionsmethoden haben in der Mehrzahl analytische Bedeutung, während sich für die präparative Verwendung die Extraktion des Scandiumrhodanids mit Äther, die seinerzeit als eine der besten Methoden zur Trennung des Scandiums von Thorium, Zirkonium und Hafnium, sowie von Yttererden erachtet wurde^{1,8}, eignet. Heute wird auf diesem Gebiet den Estern der Trihydrogenphosphorsäure, vor allem dem Tributylphosphat¹¹⁻¹³, die meiste Aufmerksamkeit geschenkt.

Die erfolgreiche Nutzung der Austauscherchromatographie bei der Trennung von Seltenerden gab den Anreiz zur Verwendung dieser Methode auch zur Trennung des Scandiums von seinen Beimischungen. Zur Elution des mit anderen Elementen an einer Kationenaustauschersäule

* LXX. Mitteilung; diese Zeitschrift 36, 3841 (1971).

erfaßten Scandiums dienten verschiedene Reagentien, vor allem organische Säuren, beispielsweise Zitronensäure¹⁴⁻¹⁶ Milchsäure^{17,18}, alpha-Hydroxyisobuttersäure und ihr Ammoniumsalz¹⁹, Äthylendiamintetraessigsäure^{4,20,21}, Hydrazindiessigsäure²², Nitrilotriessigsäure¹⁴, sowie Ameisen-²³, Essig-²⁴, Butter-²⁵ und Oxalsäure^{26,27}. Von den anorganischen Säuren setzte sich die Chlorwasserstoffsäure^{28,29} durch, die auch im Gemisch mit Ammoniumrhodanid herangezogen wurde³⁰. Aus dem Kationenaustauscher Bio-Rad Ag 50 WX 8 wurde Scandium mit Schwefelsäure^{31,32} die auch im Gemisch mit Ammoniumsulfatlösung zur Anwendung gelangte³³, eluiert. Auch wurde die Trennung mit Hilfe von Salpetersäure³⁴ und einem Gemisch von Chlorwasserstoffsäure mit Perchlorsäure³⁵ überprüft. Chlorwasserstoffsäure erwies sich zur Isolierung des Scandiums am Anionenaustauscher Dowex 1 (siehe³⁶) als geeignet. In Kombination der Chlorwasserstoffsäure mit Oxalsäure kann an Dowex 1 Scandium von Vanadin und Titan³⁷ getrennt werden. Es können auch Gemische von Chlorwasserstoffsäure mit Essigsäure herangezogen werden³⁸. Von Vanadin wird Scandium auch mit Fluorwasserstoffsäure^{39,40} oder mit einem Gemisch von Fluorwasserstoff- mit Chlorwasserstoffsäure getrennt⁴¹. An Dowex 1 wurde die Sorption von Scandium und anderen Elementen aus Kalium-⁴² und Ammoniumrhodanidlösungen⁴³ überprüft, worauf das Scandium mit Chlorwasserstoffsäure eluiert wurde. Zur Trennung am Anionenaustauscher dienten ebenfalls Schwefelsäurelösungen^{44,45}. Zur Anionenaustauschertrennung diente auch das Natriumsalz der *trans*-1,2-Diaminocyclohexan-N,N,N',N'-tetraessigsäure⁴⁶ und das Gemisch von Natriumäthylendiamintetraacetat mit Ammoniumchlorid⁴⁷. Von den physikalischen Methoden setzten sich vor allem die mit einer Änderung des Aggregatzustandes verbundenen Methoden wie die Destillation des metallischen Scandiums im Vakuum⁴⁸, die zur Trennung des Scandiums von Thorium verwendete fraktionierte Kondensation des Chlorids^{49,50} und die Acetylacetonatsublimation⁵¹ durch.

In der vorliegenden Arbeit machten wir es uns zur Aufgabe, aus den laufend zugänglichen Chemikalien solche Elutionsmittel herauszufinden, die vor allem die selektive Trennung des Scandiums von Yttrium und Lanthan, die an der Säule eines starksauren Kationenaustauschers adsorbiert sind, im für präparative Zwecke geeigneten Ausmaß zu ermöglichen. Es mußte also die Scandiumelution schnell vor sich gehen und die Verarbeitung der Eluate zu Scandiumoxid von Spektralreinheit möglichst einfach sein. Zur Lösung dieser Aufgabe wurde der starksaure Kationenaustauscher Dowex 50 WX 4 gewählt. Bei der Auswahl der Elutionsmittel wurden die üblichen Säuren in Betracht gezogen, von denen einige, wie bereits eingangs erwähnt wurde, für ähnliche Trennungen, jedoch unter anderen Bedingungen und unter Verwendung anderer Ionenaustauscher herangezogen wurden. Als Elutionsmittel dienten Säurelösungen, deren pH-Wert fallweise mit Ammoniak bei gleicher Säurekonzentration auf einen höheren Wert gebracht wurde. Die einzelnen Eluatfraktionen wurden mit Hilfe der Emissionsspektrographie analysiert.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien, Apparatur und analytische Methoden

Scandium-, Yttrium- und Lanthannitratlösungen. Für die zur Gewinnung von Grundinformationen durchgeführten Orientierungsversuche hinsichtlich des Elutionsverlaufs der einzelnen Ele-

mente diente Yttrium- und Lanthanoxid sowjetischer Provenienz.* Scandiumoxid wurde aus den Rückständen nach der Verarbeitung von in Cinovec gefundenem Wolframit hergestellt; sie wurden zu einem Scandiumfluorid enthaltenden Konzentrat verarbeitet, das mittels Schwefelsäure ausgelaugt wurde, wobei aus dem Extrakt hydratisiertes Scandiumoxid nach⁵⁻⁷ mit gasförmigem Ammoniak gefällt wurde. Durch Lösen der Oxide im minimalen Überschuß von heißer Salpetersäure und Verdünnen mit Wasser wurden die entsprechenden 0,1M Nitratlösungen hergestellt. Zwecks quantitativer Beobachtung der Elutionsvorgänge dienten zur Herstellung der Nitrate aller drei Elemente die entsprechenden spektralreinen Oxide (Lachema, Brno), deren Reinheit vorher spektrographisch überprüft wurde. Die Konzentration dieser Lösungen wurde in sämtlichen Fällen unter Verwendung von Xylenolorange (Sc, Y, siehe⁵²), bzw. von Eriochromschwarz (La, siehe⁵³) komplexometrisch bestimmt: 0,114M-Sc³⁺ (5,125 mg Sc/ml), 0,094M-Y³⁺ (8,32 mg Y/ml) und 0,099M-La³⁺ (13,74 mg La/ml).

Elutionsmittel. Von den überprüften, durchwegs analysenreinen Säuren (Lachema, Brno) Tab. I wurden 4M Vorratslösungen hergestellt. Ihre Konzentration wurde mit alkalimetrischer Titration kontrolliert. Die kolloidale Trübung der Kieselsäure aus den Monochloressigsäurelösungen wurde durch Filtration mit Aktivkohle beseitigt. Aus den Vorratslösungen wurden durch Verdünnen Lösungen von erforderlicher Konzentration hergestellt, deren pH-Wert fallweise durch Ammoniakzugabe unter potentiometrischer Kontrolle eingestellt wurde. Zwecks quantitativer Beobachtung des Elutionsvorgangs wurde auf ähnliche Weise eine Reihe von 1M Monochloressigsäurelösungen, die pH-Werte von 2,05, 2,11, 2,20, 2,28, 2,46, 2,96, 2,98 sowie eine Reihe von Schwefelsäurelösungen mit den Konzentrationen 0,1, 0,2, 0,25 und 0,5 mol/l aufwiesen, hergestellt.

Das einmal destillierte Wasser wurde vor Verwendung durch Gießen über eine Säule, die 1000 g Mischbettaustauscher (Ionenaustauscher V, Mischbett-Austauscher für analytische Zwecke, 0,35—0,6 mm, Merck, Darmstadt) enthielt, nachgereinigt.

Kationenaustauscher. Der starksaure Kationenaustauscher Dowex 50 WX 4 (Fluka A. G., Chemische Fabrik Buchs, Schweiz) mit einer Körnung 50—100 Siebmaschen in H⁺-Form wurde in mit einer Glasfritte S 1 (Sial) und einem Einweg-Ablaßhahn versehenen 300 × 9,5 mm-Glaskolonnen gefüllt. Die Säulenhöhe in der Kolonne betrug 140 mm (7,4 g lufttrockener Austauscher) bei Orientierungsversuchen, bzw. 212 mm (11,1 g) bei quantitativen Versuchen.

Auf den oberen Hals der Austauscherkolonne wurde mittels Gummistopfens ein mit einem Einweghahn versehener 250 ml-Scheidetrichter, der als Reservoir für die Elutionslösungen diente, angesetzt. Die einzelnen Fraktionen der Eluate wurden in 15 ml Reagensgläsern mit 0,1 ml-Teilung, die im Drehstuhl der automatischen Fraktionsvorlage SF-62 (Mikrotechna, Prag) untergebracht waren, aufgenommen. Die Durchflußgeschwindigkeiten und die Abnahmeintervalle sind in Tabelle I—IV angeführt. Die pH-Werte wurden mit Hilfe des Laboratoriums-Kompensations-pH-Meters PHK-1 (Mikrotechna, Prag) gemessen.

Analytische Methoden. Es kam ein mitteldisperser UV-Spektrograph Q-24 mit Quarzoptik zur Anwendung. Für die Detektion der Eluatkomponenten bei den Orientierungsversuchen wurde eine Bogenerregung mit Bogengenerator ABR 3 herangezogen und die Bilder wurden mit Hilfe des Spektren-Projektors SP-2 ausgewertet, bei den quantitativen Analysen gelangte der Funkengenerator HFO 2 (durchwegs Zeiss-Apparate) zur Anwendung. Zur quantitativen Auswertung der Spektren diente das nichtregistrierende Mikrophotometer MF-2 (Gosudarstvennyj Sojuznyj

* Diese Oxide stellte uns in liebenswürdiger Weise Doc. L. N. Komisarova, Lomonosov-Universität, Moskau, zur Verfügung.

Zavod, UdSSR). Für die Rotationselektroden wurde ein Ständer mit Rotationsvorrichtung (R. Fuess, Berlin-Steglitz, BRD) herangezogen.

Zur qualitativen Analyse diente ein nichtunterbrochener Bogen mit der Stromstärke 9 A (Spaltbreite des Spektrographen 0,01 mm, Spalthöhe 10,0 mm, Innenblende 11, äußere Zwischen-

TABELLE I

Elution der Sc^{3+} -, Y^{3+} - und La^{3+} -Ionen mit Säurelösungen

Gegeben je 100 mmol Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} Ionen; Intervall der Fraktionsentnahme 5 min, 10 ml Ionenaustauscher.

Säure	mol/l	pH	Durchfluß- geschwindig- keit, ml/min	Eluatvolumen, ml		
				Sc	Y	La
Ameisensäure	1	3,0	1,1	61–110	—	—
	1	4,0	1,0	30–45	30–85	50–90
	3	3,1	1,0	20–60	20–70	25–95
Essigsäure	1	4,0	1,1	83–110	—	—
	1	5,0	0,8	28–60	28–60	28–60
	3	2,7	0,8	92–132	—	—
	3	3,6	0,9	36–63	36–108	94–203
	3	4,0	0,8	32–60	32–60	36–76
Propionsäure	1	4,0	0,8	108–128	—	—
	1	5,5	0,9	27–68	27–68	27–68
Isobuttersäure	1	4,1	0,8	20–112	20–112	20–112
Glykolsäure	0,5	4,0	1,2	60–90 ^a	60–90	60–90
(±)-Milchsäure	0,5	4,0	1,0	45–100	50–100	50–100
Apfelsäure	0,5	4,0	1,0	40–65 ^a	40–70	40–70
Zitronensäure	0,5	4,0	0,8	32–68	32–68	32–68
Monochloressig- säure	0,5	4,0	1,2	42–84	—	—
	1,0	2,0	1,0	25–120	—	—
	1,0	2,5	0,9	14–95	36–203	—
	1,0	2,8	1,0	10–60	25–200	55–250
	1,0	4,2	1,0	15–70	20–100	25–200
Schwefelsäure	0,2		1,0	20–125	—	—
	0,5		0,9	9–68	45–112	68–112
	0,5	1,2	1,0	10–50	35–175	45–200
	0,5	4,2	1,2	24–36	24–54	30–72
	1,0		0,9	14–32	22–112	22–112
	1,0	1,0	0,8	8–32	12–40	12–80
Trihydrogen- phosphorsäure	0,5		1,1	11–66	—	—
	1,0		1,2	6–66	—	—
	1,0	1,5	1,0	5–55	70–250	—

^a Die Eluate scheiden mit der Zeit einen Bodensatz aus.

TABELLE II

Trennung der Sc^{3+} -, Y^{3+} - und La^{3+} -Ionen durch Elution mit 1 M Monochloressigsäure bei verschiedenem pH-Wert

Intervalle der Fraktionsabnahme 10 min; 15 ml Ionenaustauscher.

Gegeben, mg			pH des Eluats	Durchflußgeschwindigkeit ml/min	Eluatvolumen, ml Anfang — Ende		
Sc	Y	La			Sc	Y	La
51,25	83,21	—	2,05	0,9	27—360	—	—
51,25	83,21	—	2,11	0,95	19—330	—	—
51,25	83,21	—	2,20	0,9	27—216	—	—
51,25	41,607	—	2,28	0,95	29—190	290—2 100	—
51,25	124,82	—	2,46	1,0	20—150	70—1 960	—
—	41,607	—	2,96	0,95	—	19— 380	—
—	124,82	—	2,98	0,95	—	19— 325	—
—	166,43	—	3,01	0,95	—	19— 325	—
—	—	137,38	3,01	1,1	—	—	33—525

TABELLE III

Elution der Sc^{3+} -, Y^{3+} - und La^{3+} -Ionen mit Schwefelsäurelösungen

Intervall der Fraktionsentnahme 5 min; 10 ml Ionenaustauscher.

Gegeben mg	H_2SO_4 mol/l	Durchflußgeschwindigkeit ml/min	Eluatvolumen, ml Anfang — Ende
51,3 Sc	0,1	0,9	99— 570
	0,2	1,0	35— 390
	0,25	1,4	35— 427
	0,5	1,0	10— 110
	1,0	1,0	10— 75
83,2 Y	0,1	1,0	—
	0,2	1,0	—
	0,25	1,0	280—1 275
	0,5	1,0	45— 705
	1,0	1,0	15— 180
137,4 La	0,1	0,9	—
	0,2	1,0	—
	0,25	1,0	360—1 275
	0,5	1,0	150—1 000
	1,0	1,1	22— 340

blende 2 mm, Zeitdauer einer Exposition 20 Sekunden, Elektrodenabstand 2 mm). Es gelangten Graphit-Spektralelektroden (Kablo, Bratislava, závod Topolčany), 30 mm lange gegen das Ende in einer Entfernung von 12 mm zu einer abgerundeten Spitze mit einem Halbmesser von 2 mm konisch sich verengende Gegenelektroden vom Typ SU 202 mit einem Durchmesser von 6 mm zur Anwendung. Die Trägerelektroden mit einem Durchmesser von 6 mm waren 2,5 cm lang und ihre Trägerflächen waren mit feinem Schmirgelpapier geglättet. Die Gegenelektroden wurden zwecks Unterdrückung der Cyanbanden zwei Stunden in einer gesättigten Natriumchloridlösung gekocht, dann zuerst mit Filterpapier getrocknet und dann im Trockenschrank über Nacht am Uhrglas bei 110–120°C nachgetrocknet. Das Saugvermögen der Trägerelektroden wurde dadurch erhöht, daß sie auf der Trägerfläche während 30 Sekunden der Einwirkung einer Bogenflamme von 9 A unterworfen wurden.

Bei der quantitativen Auswertung der Elutionsvorgänge wurden Funkenerregung und Graphit-Rotationselektroden (Kablo, Bratislava, závod Topolčany) Typ SU 401, 4 mm dicke Platten (Durchmesser 20 mm) mit Zentralöffnung (\varnothing 3 mm) herangezogen. Die 30 mm langen Graphitgegenelektroden vom Typ SU 207 mit einem Durchmesser von 5 mm waren in der Entfernung von 10 mm gegen das eine Ende zu einer stumpfen Spitze mit dem Durchmesser von 1 mm konisch zugespitzt. Die Gegenelektroden wurden in einer konzentrierten Natriumchloridlösung in der Siedehitze verarbeitet. Die Rotationselektroden wurden zwecks Erreichung eines höheren Saugvermögens 30 Sekunden der Wirkung einer Bogenflamme von 9 A unterworfen. Die Spaltbreite des Spektralapparats bei der qualitativen Auswertung betrug 0,01 mm, bei der quantitativen 0,02 mm, die Höhe 1 mm. Für die quantitative Spektralanalyse diente ein dreistufiger Platinfilter mit einer Durchlässigkeit von 10,50 und 100%. Die Blende des Spektralapparates betrug 11 mm, die Zwischenblende 2 mm, der Elektrodenabstand 2 mm. Funkengenerator HFO 2, Hochspannung Stufe 2, Bereich 2 (9,3 kV eff), $L = 0,3$ mH, $C = 12$ nF, $TS = 8-10$. Als Gefäße für die Lösungsanalyse dienten zu Glühtiegeln gehörende Porzellandeckel, die auf beiden Seiten mit weißer Glasur versehen waren und deren Halter an der Außenseite durch vorsichtiges Abschleifen beseitigt waren. Die so gewonnenen Tiegel wiesen einen Durchmesser von 25 mm, eine Tiefe von ca. 8 mm auf und die Rotationselektrode bei einem Inhalt von 1 ml Lösung hatte eine Tauchtiefe von ca. 3 mm. Nach jeder Spektralanalyse unter den obenangeführten Erregungsbedingungen und bei Einhaltung des im weiteren angeführten Vorgangs bleiben am Tiegel ca. 0,5 ml Lösung. Für die qualitative Analyse wurde jeder zu prüfenden Fraktion 1 ml Lösung,

TABELLE IV

Trennung der Sc^{3+} , Y^{3+} - und La^{3+} -Ionen durch Elution mit Schwefelsäurelösungen

Intervall der Fraktionsabnahme 10 min; Durchflußgeschwindigkeit 1 ml/min; 15 ml Ionen-austauscher.

Gegeben, mg			H_2SO_4 mol/l	Eluatvolumen, ml		
Sc	Y	La		Sc	Y	La
51,25	83,21	—	0,2	30–380	—	—
51,25	—	137,38	0,5	20–100	—	140–1 120
—	83,21	—	1,0	—	10–160	— ^a
—	—	137,38	1,0	—	—	20–270 ^a

^a S. Abb. 5.

für die quantitative Analyse 0,9 ml Eluat entnommen, der stets 0,1 ml Lösung des Innenstandards zugegeben wurde, bei dem es sich für Scandium und Yttrium um 0,005M Lanthannitratlösung und für Lanthan um 0,01M Scandiumnitratlösung handelte. Die Durchführung der Funken-Spektralemissionsanalyse mit Rotationselektrode, d. i. die Zeit der Erregung, wurde bei der ermittelten Kapazität und Induktion folgendermaßen gewählt, daß sich die Elektrode mit einer Geschwindigkeit von 1 Umdr./16 60 Sekunden ohne Erregung drehte, weitere 120 Sekunden die Funkenenerregung ohne photographische Aufzeichnung der Spektren durchgeführt wurde, d. h. daß der Spalt des Spektralapparates durch die Blende geschlossen war, worauf eine Pause von 60 Sekunden und dann die eigentliche Exposition des Spektrums von 120 Sekunden folgte. Es wurden folgende homologen Paare der Funkenlinien nach^{54,55} ausgewählt: (50) (100) Sc II 3353,73 A 4,01 eV — (10) La II 3337,49 A 4,12 eV; (100) Y II 3216, 68 A 3,99 eV — (10) La II 3337,49 A 4,12 eV; (50) La II 337,49 A 4,12 eV — (10) Sc II 3353,73 A 4,01 eV; (100) La II 3337,49 A 4,12 eV — (50) Sc II 3372,15 A 3,69 eV. Die Zahlen in der Klammer vor dem Symbol der Elemente geben den Durchlässigkeitsgrad des verwendeten dreistufigen Filters, die letzte Zahl die entsprechende Erregungsspannung in eV an. Die Spaltbreite des Mikrophotometers für eine dreißigfache Vergrößerung beträgt 1 mm, die Höhe 14 mm, der Filter weist einen Durchlässigkeitskoeffizienten Nr. 1, der Graukeil 10°, der Meßapparat 50 auf. Bei jeder gemessenen Linie wurde nach beiden Seiten von ihr in einer Entfernung von 0,15 mm ein Hintergrund festgestellt und für die Berechnung wurde sein Mittelwert genommen.

Die Eichkurven wurden aus den photometrischen S-Werten der Schwärzung der Linien des Zusatz- und Grundlements, die durch mehrmalige Exposition der Standardlösungen von bekannter Konzentration des Elements zusammen mit den Lösungen der Eluate dieser Elemente auf verschiedenen Platten gewonnen wurden, konstruiert. Durch Berechnung wurde der von Störintensitäten des Hintergrunds freie Unterschied in der Intensität der Linienschwärzung des Zusatz- und Grundelements ermittelt.

Als photographisches Material dienten die nicht sensibilisierten Spektralplatten ORWO Spektralplatte WU 2, blau hart, 6 × 24 cm (Filmfabrik, Wolfen). Desweiteren kam der Entwickler Agfa I, der Unterbrecher Agfa 200 und das Fixiersalz Agfa 300 zur Anwendung.

Die zur Spektrenerregung sowie zur Einstellung der Durchflußgeschwindigkeit der Elutionsmittel erforderliche Zeitdauer wurde mit Hilfe der Stoppuhr Lanco (Schweiz) gemessen und das Füllen der Elektroden mit der Elutionslösung vollzog sich in einem besonders adaptierten Aluminiumblock der mit Öffnungen für das Aufstellen der Elektroden und mit einem Thermometer versehen war. Der Block war nach außenhin mittels Asbestschnur wärmeisoliert und wurde durch direkte Flamme eines Brenners angeheizt.

Arbeitsgang. Die Austauschersäule wurde zuerst mit einer ungefähr 15%igen Chlorwasserstoffsäurelösung und dann mit Wasser durchgewaschen. Bei Orientierungsversuchen wurden nachher durch die Säule im ganzen 100 ml Lösung mit einem Gehalt von je 1 ml 0,1M Scandium-, Yttrium- und Lanthannitratlösung mit einer der Durchflußgeschwindigkeit bei der nachfolgenden Elution entsprechenden Geschwindigkeit gegossen (Tab. I); die Volumina der sorbierten Lösungen und die sorbierten Ionenmengen bei den quantitativen Versuchen sind in Tabelle II und III angeführt. Nach gründlichem Waschen mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Ausflusses wurden die sorbierten Ionen mit verschiedenen Elutionslösungen unter den in Tabelle I—III angeführten Bedingungen eluiert. Bei den zu Orientierungszwecken durchgeführten Versuchen wurden die Eluatproben mit Hilfe einer 0,5 ml-Mikropipette tropfenweise auf die vorher im Aluminiumblock auf 110—115°C erhitzte Trägerelektroden eingebracht; nach dieser Vorbehandlung wurden die Proben stets auf eine Platte mit Bogenerregung bei einer Stromstärke von 9 A 20 Sekunden exponiert, wodurch der Anfang und das Ende des Auftretens der im Eluat anwesenden Scandium-,

Yttrium- und Lanthanionen erfaßt wurden. Wie an der schwererflüchtigen Form des Scandiumsulfateluats nachgewiesen wurde, können auf diese Weise Scandiumionen bis zur Konzentration von $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ Scandiumsulfatlösung adsorbiert werden. Yttrium- und Lanthansulfatlösungen zeigen bei Bogenerregung ebenfalls diese Grenzempfindlichkeit. Die Auswertungstechnik bei den quantitativen Versuchen unter Verwendung von Graphit-Rotationselektroden wurde im vorhergehenden Absatz beschrieben.

ERGEBNISSE

Scandium-, Yttrium- und Lanthanelution mit verschiedenen Säuren

In den Vorversuchen wurde die Elution der zu untersuchenden Elemente aus der Kationenaustauschersäule durch Einwirkung von 15 verschiedenen Säuren geprüft. Wie aus Tabelle I ersichtlich ist, können bei geeigneter Wahl der Säurekonzentration, ggf. nach vorangegangener pH-Einstellung der Eluanten mit Ammoniak, mit Vorteil auch einige Carbonsäuren herangezogen werden. Bei den anorganischen Säuren sind bei einer gewissen Konzentration der Schwefel- und Trihydrogenphosphorsäure als selektive Elutionsmittel für Scandium geeignet.

Die Chlorwasserstoff-, Perchlor-, Salpeter- und Trichloressigsäurelösungen mit Konzentrationen von 0,5–1,0 mol/l werden selbst nach einer pH-Einstellung auf den Wert 4 mit Ammoniak die Sc^{3+} -, Y^{3+} - und La^{3+} -Ionen nicht desorbiert. Ebenso erfolgt auch bei Einwirkung von 0,5–3M Lösungen aller in Tabelle I angeführter Carbonsäuren, insofern sie nicht vorher mit Ammoniak teilweise auf die angeführten pH-Werte neutralisiert wurden, keine Desorption. Auf Grund dieser Vorversuche richteten wir unsere Aufmerksamkeit vor allem auf die Monochloressigsäure, deren 1M Lösungen nach einer gewissen pH-Einstellung mit Ammoniak zur Trennung nicht nur des Scandiums von Yttrium und Lanthan, sondern auch zur Elution der Yttrium- oder Lanthanionen herangezogen werden können, und auf die Schwefel- und Phosphorsäure, wo zu diesem Zweck lediglich die Änderung der Konzentration der Elutionslösung genügt.

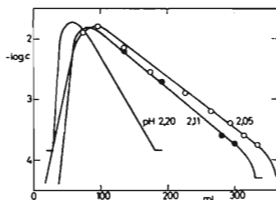


Abb. 1

Elutionskurven der Sc^{3+} -Ionen mit 1M Monochloressigsäurelösungen bei pH-Werten von 2,05, 2,11, 2,20

Gegeben 51 mg Sc^{3+} , 15 ml Dowex 50 WX 4, Durchflußgeschwindigkeit 0,9–1,1 ml/min.

Trennung des Scandiums von Yttrium und Lanthan mittels 1M Monochloressigsäurelösung bei verschiedenen pH-Werten

Zur quantitativen Auswertung des Elutionsvorgangs diente für die Ionendetektion in den Eluatn die Emissionsspektralanalyse mit Funkenerregung, die zwar nicht so empfindlich ist (Minimalkonzentration $2,5 \cdot 10^{-5} \text{M-Sc}^{3+}$), die aber andererseits den Vorteil hat, einen dauernden Ladungskrater zwischen den Elektroden und demnach nur kleine Abweichungen bei der Exposition der gleichen Elutionsfraktionen sicherzustellen. Für die quantitative Spektralanalyse wurde eine Graphit-Rotationselektrode gewählt, die, wie auch in dieser Arbeit bestätigt wird, die geringste Streuung im Unterschied des Schwarzwerdens des analytischen Linienpaars gibt. Durch die Graphit-Rotationselektrode wird die Arbeit sehr erleichtert, da das mühevoll Auftragen der zu analysierenden Lösung auf die erhitzten Elektroden entfällt.

Wie aus Tabelle II ersichtlich ist, kann Scandium von Yttrium und Lanthan, die gleichzeitig aus Nitratlösungen am starksauren Ionenaustauscher Dowex 50 W X 4 sorbiert werden, durch Elution mit 1,0M Monochloressigsäurelösung mit einem mittels Ammoniaks auf 2,05–2,28 eingestellten pH-Wert getrennt werden. Bis zum Lösungs-pH-Wert von 2,20 wird aus der Austauschersäule lediglich Scandium desorbiert, während Yttrium fest sorbiert ist, und, wie die Vorversuche zeigten, gilt dies auch für Lanthan, das selbst beim pH-Wert von 2,5 sorbiert ist. Bei Verwendung von auf die pH-Werte von 2,05, 2,11 und 2,20 eingestellten 1M Monochloressigsäurelösungen konnten durch selektive Elution 51,25 mg Scandium von 83,21 mg Yttrium, das in der Austauschersäule sorbiert blieb, getrennt werden (Abb. 1). Beim pH-Wert 2,28 kann Scandium aus der Säule selektiv desorbiert werden, worauf nach einem

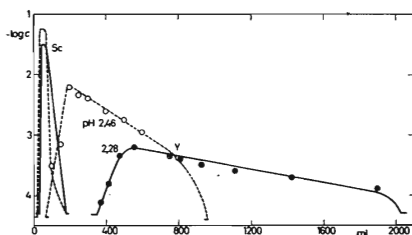


ABB. 2

Elutionsverlauf der Sc^{3+} - und Y^{3+} -Ionen mit 1M Monochloressigsäurelösungen bei pH-Werten 2,28 und 2,46

Gegeben 51 mg Sc^{3+} und 41 mg Y^{3+} (pH 2,28), bzw. 125 mg Y^{3+} (pH 2,46); übrige Bedingungen siehe Abb. 1 und Tabelle II.

bestimmten Abfluß des reinen Elutionsmittels die Yttriumdesorption erfolgt (Abb. 2). Auf diese Weise wurden 51,26 mg Scandium von 41,61 mg Yttrium getrennt. Die Yttriumelution zur Regenerierung der Austauschersäule geht jedoch dabei sehr langsam vor sich und die Elutionskurve weist eine unsymmetrische Form auf. Ähnlich ist dies beim Lanthan, das erst bei einem pH-Wert von 2,74 eluiert wird. Yttrium läßt sich beim pH-Wert 3 leicht eluieren (Abb. 3), Lanthan wird jedoch selbst beim pH-Wert 3 langsam eluiert und daher wird zu seiner Entfernung aus der Austauschersäule besser eine 15% ige Chlorwasserstoffsäure verwendet (Abb. 3).

Trennung des Scandiums von Yttrium und Lanthan mit Schwefelsäurelösungen

Zur Detektion der Elemente in den Eluatn diente die Spektralanalyse mit einer Graphit-Rotationselektrode bei Funkenerregung der Spektren. Die Erregungsbedingungen sind hier etwas anders, da es sich um eine schwerflüchtige Säure handelt (HFO 2, Hochspannung: Stufe 3, Bereich 2 (10,7 kV eff, $L = 0,08$ mH, $C = 6$ nF, $TS = 10-12$). Außerdem wurde für die quantitative Analyse 0,9 ml der zu prüfenden Scandium- und Yttriumelutionslösung mit 0,1 ml 0,01M Lanthannitratlösung und für Lanthan mit einer 0,01M Scandiumnitratlösung versetzt. Die übrigen Bedingungen waren die gleichen wie bei den vorhergehenden Versuchen. Es wurde die Standardabweichung der Methode mit $M(S) = \pm 0,013$ bestimmt, wobei festgestellt wurde, daß das Vorkommen von Zufallsfehlern dem Gausschen Gesetz entspricht.

Auf Grund der Ergebnisse der Vorversuche (Tab. III) wurde die quantitative Auswertung der Trennung des Scandiums von Yttrium und Lanthan durch Elution mit 0,2M und 0,5M Schwefelsäurelösung durchgeführt (Tab. IV).

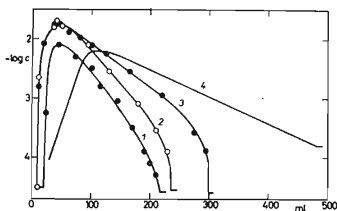


ABB. 3

Verlauf der Y^{3+} - (Kurve 1—3) und der La^{3+} -Ionenelution (Kurve 4) mit 1M Monochloressigsäurelösungen bei pH-Werten 2,96 (Kurve 1), 2,98 (Kurve 2) und 3,01 (Kurve 3 und 4)

Kurve 1 42 mg Y^{3+} , 2 125 mg Y^{3+} , 3 166 mg Y^{3+} , 4 137 mg La^{3+} . Übrige Bedingungen siehe Abb. 1 und Tabelle II.

Durch selektive Elution mit 0,2M Schwefelsäurelösung kann Scandium von gemeinsam aus Nitratlösungen an der Austauschersäule Dowex 50 WX4 sorbiertem Yttrium und Lanthan getrennt werden. Auf diese Weise wurden 51,25 mg Scandium von 83,21 mg Yttrium bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 1 ml/min (Elutionskurve in Abb. 4) getrennt. Durch Elution mit 0,5M Schwefelsäurelösung kann Scandium von Lanthan selektiv getrennt werden, wobei zuerst Scandium und nach einem gewissen Intervall Lanthan desorbiert werden (Abb. 4). Auf diese Weise wurden 51,25-Scandium von 137,38 Lanthan getrennt. Ähnlich wie Lanthan kann, wie die Vorversuche zeigen, auch Yttrium aus der Austauschersäule desorbiert werden. Die Yttrium- und Lanthanelutionskurven weisen lange Elutionsschweife auf, weshalb es besser ist, beim Teilen des Elementenpaares Scandium-Yttrium oder Scandium-Lanthan vorerst das Scandium mit 0,2M Schwefelsäure selektiv zu eluieren und dann mit 1M Schwefelsäurelösung das Yttrium oder Lanthan zu desorbieren, deren Elution unter diesen Bedingungen sehr schnell vor sich geht und durch sie auch die Regeneration der Austauschersäule erreicht wird (Abb. 5).

Verarbeitung der Scandiumeluate zu spektralreinem Scandiumoxid

Aus den vereinigten, Scandiummonochloracetat oder -sulfat enthaltenden Eluaten wird mittels gasförmigen Ammoniaks in der Hitze hydratisiertes Scandiumoxid ausgeschieden, das einigmal zwecks Entfernung der Kationen der Untergruppe 2a mit heißem Wasser dekantiert wird, worauf der Bodensatz des hydratisierten Oxids in kleinem Überschuß konzentrierter Salpetersäure gelöst und aus der entstandenen Lösung mittels der Oxalatmethode Scandiumoxalat isoliert wird; dieses wird nach

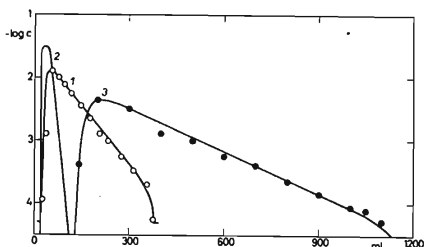


ABB. 4

Verlauf der Sc^{3+} - (Kurve 1, 2) und La^{3+} -Ionenelution (Kurve 3) mit Schwefelsäurelösungen bei der Konzentration von 0,2 mol/l (Kurve 1) und 0,5 mol/l (Kurve 2, 3)

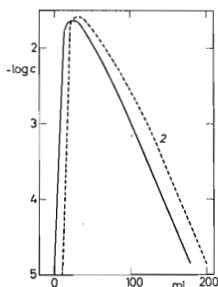
Gegeben 51 mg Sc^{3+} (Kurve 1, 2), bzw. 137 mg La^{3+} (Kurve 3). Die übrigen Bedingungen siehe Abb. 1 und Tabelle IV.

Trocknen im Trockenschrank durch vorsichtiges Glühen bei 725°C in Scandiumoxid überführt, das in Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure verhältnismäßig gut löslich ist. Durch Spektral-Bogenemissionsanalyse bei einer Stromstärke von 9 A während 25 Sekunden wurde in allen Fällen eine über 99,99% liegende Reinheit des gewonnenen Scandiumoxids festgestellt.

ABB. 5

Verlauf der Y^{3+} - (Kurve 1) und La^{3+} -Ionenelution (Kurve 2) mit 1M- H_2SO_4

Gegeben 83 mg Y^{3+} , bzw. 137 mg La^{3+} . Übrige Bedingungen siehe Abb. 1 und Tabelle IV.



SCHLUSSFOLGERUNG

Die Trennung des Scandiums von Yttrium und Lanthan, die gemeinsam aus N'rat-lösungen an der Kationenaustauschersäule Dowex 50 W X 4 in H^+ -Form bei einer Körnung von 50–100 Siebmaschen (Säulenhöhe 212 mm mit 15 ml gequollenem, d.h. 11,1 g lufttrockenem Austauscher) kann durch selektive Scandiumelution mit 1M Monochloressigsäure, deren pH-Wert mit Ammoniak auf 2,0–2,2 gebracht wurde, oder mit 0,2M Schwefelsäurelösung durchgeführt werden. Zur Detektion der Scandiumionen in den Elutionsfraktionen diente die Spektralemissionsanalyse mit Funkenerregung unter Zuhilfenahme einer Graphit-Rotationselektrode.

LITERATUR

1. Fischer W., Bock R.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 249, 146 (1942).
2. Štěrba-Böhm J.: *Z. Electrochem.* 20, 289 (1914).
3. Štěrba-Böhm J., Melichar M.: *Chem. Zentr.* 1, 2721 (1936).
4. Štěrba-Böhm J., Škramovský S.: diese Zeitschrift 1, 1 (1929).
5. Petru F., Hájek B., Kútek F., Navrátil J.: *Chem. průmysl* 9 (34), 176 (1959).
6. Petru F., Hájek B., Procházka V.: *Chem. průmysl* 7 (32), 230 (1957).
7. Petru F., Hájek B., Procházka V., Vit J.: *Chem. listy* 50, 1896 (1965).
8. Favorskaja L. V., Romanova A. D.: *Ž. Neorgan. Chim.* 11 (5), 1227 (1966).
9. Fischer W., Steinhauser O., Hohmann E.: *Z. Anal. Chem.* 133, 57 (1951).
10. Meyer R. J.: *Z. Anorg. Chem.* 60, 148 (1908); 67, 399 (1910); 86, 264 (1914).
11. Peppard D. F., Faris J. F., Gray P. R., Mason G. W.: *J. Phys. Chem.* 57, 294 (1953).
12. Samodelov A. P.: *Radiochimija* 6 (3), 286 (1964).
13. Samodelov A. P., Bersenova G. T.: *Bul. Nauč.-Techn. Inform. Centr. Nauč.-Issled. Inst. Olova, Sur'my i Rtuti* 25–32 (1962).
14. Iya V. K., Lories J.: *Compt. Rend.* 236, 608 (1953); 237, 1413 (1953).

15. Jeng-Tsong Yang: *Anal. Chim. Acta* 4, 59 (1950).
16. Radhakrishna B. P.: *Anal. Chim. Acta* 8, 140 (1953).
17. Almásy A.: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 17, 55 (1958).
18. Cuninghame J. G., Sizeland M. L., Willis H. H., Eakins J., Mercer E. R.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 7, 422 (1958).
19. Stewart D. C.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 4, 31 (1957).
20. Fritz J. S., Umbreit G. R.: *Anal. Chim. Acta* 19, 509 (1958).
21. Nelson F., Day R. A. Jr., Kraus K. A.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 15, 140 (1960).
22. Vickery R. C.: *Analytical Chemistry of the Rare Earths*, Oxford 1961.
23. Nikitin M. K., Ostyk-Narbut E., Tomilov S. V.: *Vestn. Leningr. Univer.* 21 (4), Ser. Fiz. i Chim. No 1, 149 (1966).
24. Yoshimura Y., Waki H.: *Bull. Chem. Soc. Japan* 35, 416 (1962).
25. Galkina L. L.: *Radiochimija* 8 (3), 358 (1966).
26. Gridasova R. K., Kolosov J. V., Ivanov-Emin V. N.: *Radiochimija* 10 (1), 37 (1968).
27. Kimura K., Ikeda N., Kavanishi H., Kimura M., Suzuki I.: *Radioisotopes Tokyo* 9, 108 (1960).
28. Strelow F. W. E.: *Anal. Chim. Acta* 34 (4), 387 (1966).
29. Strelow F. W. E., Baxter C.: *Talanta* 16 (8), 1145 (1969).
30. Hamagushi H., Kuroda R., Aoki K., Sugishita R., Onuma N.: *Talanta* 10, 153 (1963).
31. Strelow F. W. E., Bothura C. J. C.: *Anal. Chem.* 36 (7), 1217 (1964).
32. Strelow F. W. E., Rethemeyer R., Bothura C. J. C.: *Anal. Chem.* 37 (1), 106 (1965).
33. Kuroda R., Nagakomi Y., Ishida K.: *J. Chromatog.* 22 (1), 143 (1966).
34. Rave A. T., Bhatki K. S.: *Anal. Chem.* 38 (11), 1598 (1966).
35. Nelson F., Takeo Murase, Kraus K. A.: *J. Chromatog.* 13 (2), 503 (1964).
36. Kraus K. A., Nelson F., Smith G. W.: *J. Phys. Chem.* 58, 11 (1954).
37. Walter R. J.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 6, 58 (1958).
38. Kuroda R., Hikawa I.: *J. Chromatog.* 25 (2), 408 (1966).
39. Faris J. P.: *Anal. Chem.* 32, 520 (1960).
40. Shu-Ch'uan Liang, Shui-Chich Hung: *Hua Hsuch Pao* 28 (2), 100 (1962), K'o Hsuch T'ung Pao Nr. 9, 42 (1961).
41. Nelson F., Rush R. M., Kraus K. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 82, 339 (1960).
42. Turner J. B., Philp R. H., Day R. A. jr.: *Anal. Chim. Acta* 26, 94 (1962).
43. Hamagushi H., Onuma N., Kishi M., Kuroda R.: *Talanta* 11 (3), 495 (1964).
44. Hamagushi H., Ouchi A.: *Anal. Chem.* 36 (12), 2304 (1964).
45. Strelow F. W. E., Bothura C. J. C.: *Anal. Chem.* 39 (6), 595 (1967).
46. Wodkiewicz L., Dybzyński R.: *J. Chromatog.* 32 (2), 394 (1968).
47. Wald M.: *Monatsh. Chem.* 91, 505 (1960).
48. Naumkin O. P., Terechova V. F., Christjakov O. D., Savitskij E. M.: *Metaloved. Legkich Splavov. Akad. Nauk SSSR, Inst. Met.* 51—3 (1965).
49. Bock R.: *Z. Anorg. Chem.* 249, 146 (1942).
50. Meyer R. J., Winter H.: *Z. Anorg. Ch.* 67, 409 (1910).
51. Biltz W.: *Ann. Chem.* 331, 336 (1904).
52. Přebil R.: *Komplexometrie I*. Herausgegeben von SNTL, Prag 1957.
53. Přebil R.: *Komplexony v chemické analýse*. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1957.
54. Prokofjev V. K.: *Spektrální analýza kovů a slitin I—II*. Herausgegeben von SNTL, Prag 1954.
55. Scheller H.: *Úvod do praktické spektrální analýsy*. Herausgegeben von SNTL, Prag 1959.

Übersetzt von K. Grundfest.