

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER SELTENEREN ELEMENTE LXXIX.*
TRENNUNG DES SCANDIUMS VON YTTRIUM, LANTHAN,
MANGAN(II), ALUMINIUM, GALLIUM, CER, INDIUM, THALLIUM,
EISEN(II, III), THORIUM, YTTERBIUM UND VON ANDEREN
IM MONAZITSAND ASIATISCHER HERKUNFT
ENTHALTENEN ELEMENTEN**

J. PEŠEK und F. PETRŮ

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

Eingegangen am 18. Jänner 1971

Es wurde ein ionenaustausch-chromatographisches Verfahren zur Scandiumtrennung von zahlreichen Elementen mittels Phosphorsäurelösungen ausgearbeitet.

In der Arbeit¹ dieser Reihe wurde festgestellt, daß bei der Scandiumtrennung von Yttrium und Lanthan Lösungen der Orthophosphorsäure zur selektiven Elution der aus nitrathaltigen Lösungen gemeinsam mit anderen erwähnten Metallionen am stark sauren Kationenaustauscher Dowex 50 WX 4 sorbierten Scandiumionen verwendet werden können. Mit Hilfe von teilweise neutralisierten Lösungen derselben Säure können anschließend auch die Yttriumionen eluiert werden.

In dieser Arbeit wurde die Aufmerksamkeit der Möglichkeit einer ähnlichen Abtrennung des Scandiums auch von einer Mehrzahl anderer Elemente gewidmet, durch die das Scandium in der Natur begleitet wird. Bei der Verarbeitung der zinnwalder Wolframite wird durch die Gegenwart von Mangan die Herstellung von spektralreinem Scandiumoxid aus entsprechenden Konzentraten erschwert²⁻⁵. Mangan übergeht im Laufe des Prozesses in das Scandiumoxid und seine Spuren lassen sich nicht einmal durch dreifache Umfällung des basischen Ammoniumscandiumtartrats beseitigen⁶⁻⁹. Bei dem Aufschluß des Monazitsands^{10,11} mittels Schwefelsäure haben wir in entsprechenden Filtraten durch Emmissionsspektralanalyse außer Cer und Scandium auch noch Thorium, Eisen, Ytterbium und eine Mehrzahl von Seltenen Erden nachgewiesen. Um die Möglichkeit der Scandiumtrennung auch von anderen Elementen zu überprüfen, haben wir die nitrathaltigen Lösungen der Monazitextrakte mit Lösungen von Scandium, Yttrium, Lanthan, Gallium, Indium, Thallium, Aluminium, Mangan und Eisen(II) versetzt. Orthophosphorsäure

* LXXVIII. Mitteilung: diese Zeitschrift 37, 1967 (1972).

** Tschechoslow. Patentanmeldung PV 6730/70.

wurde bisher als Elutionsmittel zur Scandiumtrennung von anderen Elementen durch Ionenaustauscherchromatographie nicht verwendet. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß das Scandiumphosphat schleimartig und schwierig filtrierbar ist¹² und daß das daraus durch Alkalischmelze hergestellte Scandiumoxid stets Reste von Phosphationen enthält, die erst durch erneuten Ionenaustausch beseitigt werden können¹³. Phosphationen sind bei komplexometrischer Scandiumbestimmung gegen Xylenolorange unerwünscht und wirken sich auch bei Verwendung anderer analytischen Methoden ungünstig aus¹⁴.

EXPERIMENTELLER TEIL

Reagenzien, Geräte und analytische Methoden

Lösungen von Scandium- und Yttriumnitrat wurden aus entsprechenden Oxiden (Lachema, Brno) hergestellt, deren Reinheit vorerst spektralanalytisch geprüft wurde. Ihre Konzentration wurde komplexometrisch gegen Xylenolorange¹⁴ zu 5,125 mg Sc/ml (0,114M) bzw. 8,32 mg Y/ml (0,094M) bestimmt. Lösungen der Mangan(II)-, Eisen(II)- und Aluminiumionen wurden aus entsprechenden Sulfaten, Lösungen sonstiger Ionen aus Nitraten (durchweg Lachema, Brno) zubereitet. Zur Ermittlung ihrer Konzentration wurden übliche analytische Methoden benutzt^{11,15}. 50 g des fein pulverisierten Monazitsandes asiatischer Herkunft wurden mit konzentrierter Schwefelsäure am Sandbad digeriert¹¹, und die aus dem Extrakt durch Ammoniakgas ausgeschiedenen Oxidhydrate am Filter gesammelt und in warmer überschüssiger Salpetersäure gelöst.

Zur Herstellung der Elutionslösungen diente 84,5–86% Orthophosphorsäure (Gehalt an Alkalien höchstens 0,1%, Schwermetalle höchstens 0,002%, Eisen höchstens 0,001%). Die 0,5M bzw. 1M Lösungen wurden aus einer 2M Vorratslösung zubereitet, deren Wert durch Titration mittels 0,2M-NaOH gegen Phenolphthalein nach Sättigen mit Natriumchlorid¹⁵ ermittelt wurde. Der stark saure Kationenaustauscher Dowex 50 WX 4 (Fluka A. G., Chemische Fabrik Buchs, Schweiz), Körnung 50–100 mesh in H^+ -Form, wurde in mit Glasfritte S 1 und Einweg-Ablaufhahn versehene Glaskolonnen gefüllt. Zur Scandiumtrennung von Yttrium wurde Kolonne A (300 × 9,5 mm, Säulenhöhe 212 mm, 11,1 g von lufttrockenem Austauscher), zur Scandiumtrennung von Yttrium und Mangan Kolonne B (610 × 32 mm, Säulenhöhe 374 mm, 222 g Austauscher) und Kolonne C (1350 × 40 mm, Säulenhöhe 1200 mm, 740 g Austauscher), zur Scandiumtrennung von den in Monazitextrakt befindlichen Elementen die Glaskolonne D (590 × 31 mm, Säulenhöhe 525 mm, 296 g Austauscher) verwendet. In die obere Mündung wurde mittels Gummistopfen ein 500 ml Scheidetrichter mit Einweghahn befestigt, der als Reservoir der Elutionslösung diente. Einzelne Eluatfraktionen wurden bei der Scandiumtrennung vom Yttrium in 15 ml Proberöhrchen (je 1 ml geeicht), mit Hilfe des automatischen Fraktionensammlers SF 62 (Mikrotechna, Prag) gesammelt, bei sonstigen Scandiumtrennungen wurden die Fraktionen in 500 ml Meßzylindern gesammelt. Bei der Scandiumtrennung vom Yttrium war die Durchflußgeschwindigkeit 1 ml/min, einzelne Fraktionen wurden in 10 min Zeitintervallen gesammelt, bei sonstigen Trennungen war die Durchflußgeschwindigkeit 2 ml/min.

Zum Nachweis der Elemente in Eluaten diente die Emissionsspektralanalyse (UV Spektrograph Q 24, Zeiss, Jenä) unter Anwendung der rotierenden Graphitelektrode vom Typus SU 401 (Kablo, Topolčany) mit Funkenanregung (Funkengenerator HFO 2, Hochspannung Stufe 3, Bereich 2/10, 7 kV eff, L = 0,08 mH, C = 3 nF, TS = 10–12). Die Spaltbreite des Spektrographen war bei qualitativer Auswertung 0,01 mm, bei quantitativer Auswertung 0,02 mm. Die

verwendeten Geräte, Elektroden und sonstige Einzelheiten der verwendeten Methode wurden in Mitteilung¹ beschrieben.

Arbeitsvorgang. Die Austauschersäule wurde vorerst mit 15% HCl regeneriert und gründlich mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Ablaufes gewaschen. Nachher wurden die abgemessenen Mengen der Lösungen von Sulfaten oder Nitraten der untersuchten Ionen bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 1–2 ml/min sorbiert und die Säule erneut mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde Scandium mittels 0,5M Orthophosphorsäurelösung eluiert. Im Falle der Scandiumtrennung vom Yttrium wurden zum Auswaschen der Scandiumionen auch 1M und 2M Phosphorsäurelösungen benutzt. In Anteilen je 1 ml einzelner Eluatfraktionen wurde spektralanalytisch auf die Gegenwart der eluierten Ionen geprüft und auf Grund dieser Ergebnisse wurden mit je 0,9 ml entsprechender Eluatfraktionen nach Zusatz von 0,1 ml 0,01M Lanthannitrat als Innerstandard quantitative Spektralanalysen durchgeführt. Bei der Scandiumtrennung von sonstigen Elementen wurde lediglich der qualitative Nachweis durchgeführt, wobei zur Ermittlung letzter Spuren der untersuchten Elemente stark eingeeengte Rückstände einzelner Eluatfraktionen dienten. Das Auswaschen der nach erfolgter Scandiumelution an Austauschersäule stark haftenden Ionen wurde mit 15%iger HCl bis zum negativen Ergebnis der Spektralanalyse fortgesetzt. Dies ist auch in dem Falle unerlässlich, wenn man voraussetzt, daß beim vorangehenden Auswaschen mit Phosphorsäure sämtliche am Austauscher sorbierten Ionen beseitigt wurden, da die Phosphate dreiwertiger Metallionen beim Waschen mit Wasser an der Säule ausscheiden können¹⁶.

ERGEBNISSE

Scandiumtrennung vom Yttrium

Verlauf der Trennungen variiert Scandiummengen von Yttriumionen, die vorerst als Nitrate am Kationenaustauscher Dowex 50 W X 4 (Säule A) sorbiert wurden, bei variiert Konzentration der Phosphorsäure in der Waschlösung und bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 1 ml/min, ist in nachstehender Tabelle zusammengefaßt und in Abb. 1 dargestellt.

mg		H ₃ PO ₄ , mol/l	Eluatvolumen, ml	
Sc	Y		Sc	Y
51	83	0,5	10–390	—
77	42	1,0	10–250	—
26	83	2,0	10–200	400–2 650

Es ist zu ersehen, daß sich gute Trennungen erzielen lassen und daß unter Verwendung von Waschlösungen mit erhöhter Phosphorsäurekonzentration die Elution von Yttrium nach jener des Scandiums anschließen kann (Abb. 2). Wie aus Abb. 2 ersichtlich,

ist das Auswaschen von Yttrium jedoch schleppend und erfordert große Volumina der Waschlösung. Es ist deshalb von Vorteil, wenn man nach erfolgter Scandiumelution mittels 1M Phosphorsäure vorerst die Säule mit 0,1–0,5M Salpetersäure zur Beseitigung der Phosphorsäure nachwäscht und anschließend das stark gebundene Yttrium mit 15%iger HCl eluiert.

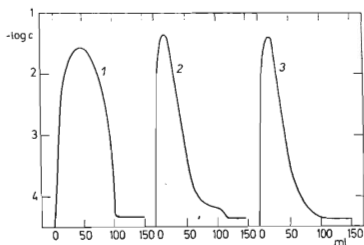


ABB. 1

Verlauf der Elution von Scandiumionen durch 0,5M (1), 1M (2) und 2M (3) Phosphorsäurelösungen Bedingungen s. Tabelle I.

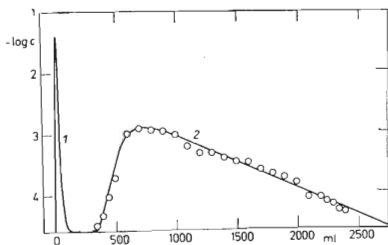


ABB. 2

Verlauf der Elution von Scandium- (26 mg, Kurve 1) und Yttriumionen (83 mg, Kurve 2) durch Orthophosphorsäure Bedingungen s. Tabelle I.

Scandiumtrennung von Yttrium, Lanthan, Mangan, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Eisen (II, III), Cer, Thorium, Ytterbium und von anderen im Monazitsand asiatischer Herkunft enthaltenen Elementen.

Es wurden Gemische von 1 g Sc, 0,5 g Y, 5 g Mn (Säule B) und von 14,6 g Sc, 0,7 g Y und 0,5 g Mn (Säule C) unter Anwendung von 0,5M Phosphorsäurelösungen als Elutionsmittel bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 2 ml/min getrennt. Zum Auswaschen von Scandium waren im ersten Falle 5l, im anderen Falle 10l der Waschflüssigkeit nötig. Aus vereinigten Eluaten beider Versuche wurde mit Ammoniakgas Scandiumphosphat ausgeschieden, dessen Spektralanalyse lediglich Spuren von Calcium und Magnesium ergab. Zur Scandiumtrennung von Elementen der Gruppe 3a und 3b, ferner von Mangan, Thorium und Eisen wurde Säule D und die aus dem schwefelsauren Aufschluß von 50 g Monazitsand erhaltene nitrathaltige Lösung benutzt, die vorher mit 0,7 g Sc, 0,4 g Y, 0,9 g La, 0,45 g Ga, 0,5 g In, 0,8 g Tl, 0,8 g Al und 0,5 g Fe(II), durchweg in Form von Nitraten oder Sulfaten, versetzt wurde. Als Elutionsmittel diente 0,5M Phosphorsäurelösung bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 2 ml/min. Nach Ablauf von 4 Eluatanteilen je 500 ml und 3 Anteilen je 1000 ml wurde auf die Vollständigkeit der Scandiumelution und auf die Verunreinigung der Elutionsanteile spektralanalytisch geprüft. Im Trockenrückstand des 5. Eluatanteiles wurde außer Scandiumspuren auch die Gegenwart von Eisen festgestellt. Aus vereinigten Fraktionen 1. – 4. wurde Scandiumphosphat wie oben ausgeschieden, das nur mit Calcium- und Magnesiumspuren verunreinigt war.

Spektralreines Scandiumoxid aus phosphorsäurehaltigen Eluaten

Die Verarbeitung der phosphathaltigen Scandiumeluaten zu reinem Scandiumoxid ist schwierig. Selbst wenn Scandiumoxalat aus stark sauren Lösungen mehrfach umgefällt wird, ist das daraus zubereitete Scandiumoxid nicht phosphatfrei¹⁷⁻¹⁹. Die letzten Phosphatspuren können erst durch Ionenaustausch beseitigt werden¹³. Wir haben festgestellt, daß das durch Ammoniakgas unter potentiometrischer Kontrolle bei pH 5–5,5 ausgeschiedene Scandiumphosphat gut filtrierbar und nachwaschbar ist. Der abfiltrierte Niederschlag wird in heißem Wasser aufgeschlemmt und durch Einwirkung von kleinem Salpetersäureüberschuß in Lösung gebracht, sodann wird die Lösung mit Wasser derart verdünnt, um eine Salpetersäurekonzentration von annähernd 0,1–0,5M zu erhalten und bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 1–2 ml/min auf die regenerierte Kationenaustauschersäule übergeführt. Die Austauschersäule wird nachher zwecks Vermeidung der Ausscheidung von Scandiumphosphat¹⁶ gründlich mit 0,1–0,5M-HNO₃ gewaschen und das an der Säule sorbierte Scandium bei dergleichen Durchflußgeschwindigkeit mit 1M Schwefelsäure eluiert. Das aus vereinigten schwefelsauren Eluaten durch Ammoniakgas ausgeschiedene Scandiumoxidhydrat wird mehrmals dekantiert, der nachgewaschene Niederschlag in kleinem Überschuß heißer Salpetersäure gelöst und aus der salpetersauren Lösung durch 10%ige Oxalsäurelösung (40–50 ml je 1 g Sc) Scandiumoxalat gefällt. Der Niederschlag wird am Weißbandfilter aufgefangen, mit warmer 5%iger Oxalsäure nachgewaschen, im Trockenschrank bei 105–110°C getrocknet und zuletzt bei höchstens 725°C zu Scandiumoxid ausgeglüht. Auf diese Weise wird in Säuren ziemlich leicht lösliches Scandiumoxid mit Ausbeute von 91–92% gewonnen, dessen Reinheit spektralanalytisch zu 99,99% ermittelt wurde.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Zur Scandiumtrennung von sonstigen Elementen der III. Gruppe und ferner von Mangan(II), Thorium und Eisen(II, III) hat sich gemeinsame Sorption dieser Ionen aus salpeter- und schwefelsauren Lösungen am stark sauren Kationenaustauscher Dowex 50 WX 4 und anschließende selektive Scandiumelution durch 0,5M Orthophosphorsäure bewährt. Bei der Scandiumtrennung von Yttrium kann zur selektiven Scandiumelution auch 1M Phosphorsäure benutzt werden. Zum Scandiumnachweis in den Eluatfraktionen diente Emissionsspektralanalyse mit Funkenanregung und rotierender Graphitelektrode.

LITERATUR

1. Petrů F., Pešek J.: diese Zeitschrift 36, 3752 (1971).
2. *Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie*, 7. Aufl., Band 6, S. 688. Heidelberg 1932.
3. Petrů F., Hájek B., Kůtek F., Navrátil J.: Chem. průmysl 9 (34), 176 (1959).
4. Petrů F., Hájek B., Procházka V.: Chem. průmysl 7 (32), 230 (1957).
5. Petrů F., Hájek B., Procházka V., Vít J.: Chem. listy 50, 1896 (1965).
6. Favorskaja L. V., Romanova A. D.: Ž. Neorgan. Chem. 11 (5), 1227 (1966).
7. Fischer W., Bock R.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 249, 146 (1942).
8. Meyer R. J.: Z. Anorg. Chem. 60, 148 (1908); 67 398 (1910); 86, 264 (1914).
9. Meyer R. J., Goldenberg H.: Nernst-Festschrift, Halle 1912.
10. Náray-Szabó I.: *Anorganische Chemie*, II. Teil. Budapest 1962.
11. Erdey L.: *Theorie und Praxis der Gravimetrische Analyse*, II. Teil. *Bestimmung der Metalle*. Akadémiai Kiadó, Budapest 1964.
12. Alstat J., Brunfeld A. O.: Anal. Chim. Acta 38, 185 (1967).
13. Šmid J.: *Měničie iontů, jejich vlastnosti a použití*. Herausgegeben von SNTL, Prag 1954.
14. Přibil R.: *Komplexometrie*, I. Herausgegeben von SNTL, Prag 1957.
15. Čůta F.: *Analytická chemie odměrná*. Academia, Prag 1956.
16. Samuelson O.: *Měničie iontů v analytické chemii*. Herausgegeben von SNTL, Prag 1966.
17. Erdey L., Kalmán L., Almásy A.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 6, 173 (1955).
18. Chesneau G.: Compt. Rend. 153, 429 (1911).
19. Chesneau G.: Z. Anal. Chem. 51, 575 (1912).

Übersetzt von Z. Veselská.