

144. Zur Trennung der seltenen Erden in wässriger Lösung durch Ionenwanderung

von K. Clusius und E. R. Ramirez.

(13. VI. 53.)

1. Im Jahre 1947 veröffentlichte eine amerikanische Arbeitsgruppe eine Methode, welche den geringen Unterschied in der Wanderungsgeschwindigkeit isotoper Ionen zu ihrer Trennung auszunutzen gestattet¹). Der Gedanke zielt darauf ab, das Lösungsmittel den im Feld wandernden Ionen mit einer Geschwindigkeit entgegenzuschicken, die etwas grösser als die des langsameren Ions und etwas langsamer als die des schnelleren ist. Dann wird das langsamere Ion zurückgewaschen werden, das schnellere sich aber gegen die Strömung durchsetzen.

Bei der experimentellen Ausführung dieses Vorschlags sind Schwierigkeiten durch Diffusion und durch Konvektionsströmungen vorauszusehen, die den Trennvorgang rückgängig machen. Während die Rückdiffusion durch genügend hohe Feldstärken unschädlich gemacht wird, ist die Unterdrückung der durch lokale Konzentrations- und Temperaturunterschiede hervorgerufenen Konvektion schwieriger. Sie wurde durch eine Füllung des Trennraumes mit Sand, Siliciumkarbidkörnern, Glasperlen, Asbestwolle, Frittenmaterial, Kapillaren und ähnlichem zu erreichen gesucht²). Allerdings treten leicht Störungen durch ungleiche Porosität und chemischen Angriff auf, die zur Kanalbildung und Gasabscheidung in der Packung führen. Der Trenneffekt kann dann stark herabgesetzt, gelegentlich sogar ganz aufgehoben werden. Die Steuerung des Flüssigkeitsstromes erfolgte meist von Hand, bei einigen Versuchen auch über eine pH-Elektrode im Kathodenraum, deren Potentialänderungen verstärkt und zur Betätigung eines Ventils benutzt wurden.

2. Wir haben das Verfahren an dem einfacheren Falle der seltenen Erden studiert, für die trotz der mit Harzaustauschern erzielten Erfolge ein kontinuierliches Trennverfahren immer noch von Interesse sein dürfte³). Dabei sind im Zusammenhang mit einer ande-

¹) A. K. Brewer, S. L. Madorsky, J. K. Taylor, V. H. Dibeler, P. Bradt, O. L. Parham, R. J. Britten & J. G. Reid jr., J. Res. Nat. Bureau of Standards **38**, 137 (1947); J. W. Westhaver, ebenda **38**, 169 (1947); S. L. Madorsky & S. Straus, ebenda **38**, 185 (1947); s. a. H. Martin & E. Ruthz. Z. El. Ch. **54**, 560 (1950).

²) Bei Trennversuchen durch Elektrolyse von Salz-Schmelzen wurden unabhängig von obigen Autoren Füllungen mit Quarzsand zuerst von A. Klemm, H. Hintenberger & P. Hoernes gebraucht, s. Z. f. Naturforschg. **2a**, 245 (1947).

³) Bereits 1925 erzielten J. Kendall & B. Clarke, Proc. Nat. Acad. Sci. **11**, 393 (1925), eine Trennung von Pr^{III} und Nd^{III} durch Ionenwanderung in langen Agar-Agar-Säulen.

ren elektrolytischen Gegenstromanordnung wichtige Vorarbeiten durch die Herren *W. Hausheer* und *H. H. Bühler* geleistet worden, deren Erfahrungen im folgenden mitverwendet wurden; über diese Arbeiten soll später berichtet werden.

Bei unserer Versuchsanordnung fehlt eine eigentliche Rohrfüllung, so dass die Konvektion absichtlich nicht unterdrückt wird. Sie wird aber durch zahlreiche Diaphragmen im wesentlichen auf Richtungen senkrecht zur Feldrichtung beschränkt. Dadurch erreicht man einen raschen Konzentrationsausgleich innerhalb des Elektrolyten, eine gute Abfuhr der Stromwärme, einen geringen *Ohm'schen* Widerstand, den Wegfall jeder Kanalbildung und die leichte Entfernbarkeit aller während der Elektrolyse auftretenden Gasblasen.

Die zweite Änderung betrifft die automatische Steuerung des Flüssigkeitsstromes, die durch Ausnutzung der Leitfähigkeitsverhältnisse im Kathodenraum der Trennvorrichtung über eine elektrolytische Knallgaszelle erfolgt. Diese Einrichtung erwies sich als anpassungsfähig an die Schwankungen der Netzspannung und war nicht zuletzt wegen ihrer Einfachheit betriebssicherer als elektronische und mechanische Geräte.

Experimentelles.

1. Fig. 1 zeigt schematisch den Aufbau der Anordnung. Das 40 bis 100 cm lange Trennröhr *T* von 20 mm Durchmesser ist axial von einem 5 mm weiten Rohr für das Kühlwasser durchsetzt. Auf dieses sind in 2,5 bis 5 mm Abstand die Diaphragmen aus Dialysenpapier aufgereiht. Sie sind fein gelocht und zur Distanzierung der Länge nach mit 4 Fäden zusammengenäht. Etwa alle 10 cm ist an *T* ein Glasrohr *G* angeschmolzen, durch das Gasblasen entweichen können.

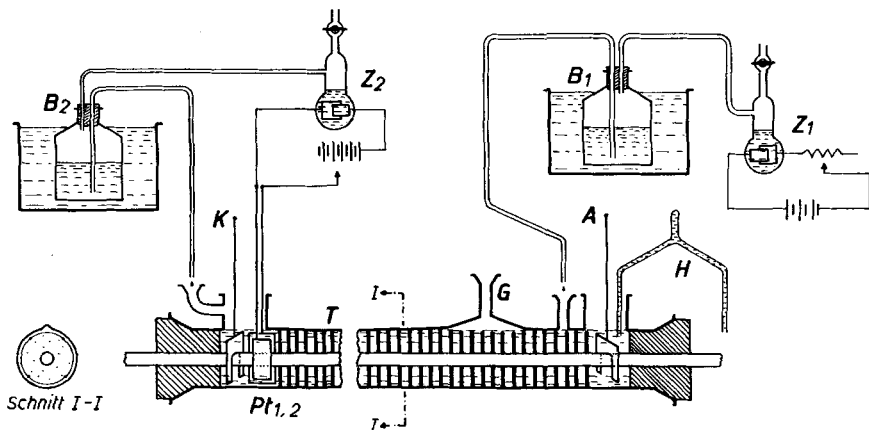


Fig. 1.

Vorrichtung zur Trennung der seltenen Erden durch Ionenwanderung mit selbsttätiger Steuerung des Flüssigkeitsgegenstroms.

Auf der Anodenseite *A* werden die Anfangsbedingungen möglichst dadurch aufrecht erhalten, dass dauernd Ausgangslösung aus dem Behälter *B*₁ zugetropft wird. Der Überschuss dieser Waschflüssigkeit tropft durch den Heber *H* ab. Ein elektrischer Schluss

der auf 600 bis 2300 Volt gegen Erde befindlichen Anode mit der Umgebung ist durch diesen Tropf-Mechanismus verhindert. Die Geschwindigkeit des spülenden Flüssigkeitsstromes auf der Anodenseite ist nicht kritisch und kann innerhalb weiter Grenzen durch die in der Zelle Z_1 entwickelte Knallgasmenge geregelt werden.

Auf der Kathodenseite K muss dagegen die Flüssigkeitsmenge genau gesteuert werden. Denn diese Zufuhr bewirkt den Gegenstrom, der sich der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen anzupassen hat. Richtige Dosierung des Gegenstroms ist nahezu gleichbedeutend mit der Forderung der Aufrechterhaltung konstanter Konzentrationsverhältnisse an jeder Stelle des Rohres, also auch im Kathodenraum. Dies wird in guter Näherung dadurch erreicht, dass eine Zuwanderung von Kationen die Leitfähigkeit im Kathodenraum erhöht, worauf zwischen den beiden Platinblechen $Pt_{1,2}$ ein stärkerer Strom fließt, der mehr Knallgas als zuvor in der Zelle Z_2 entwickelt. Dann tropft auch mehr Dosierflüssigkeit aus dem Behälter B_2 in den Kathodenraum, worauf dort die Leitfähigkeit usw. wieder zurückgeht. Die Dosierflüssigkeit ist für das jeweilige Problem geeignet zu wählen; stets muss jedoch die Bedingung erfüllt sein, dass ihre Leitfähigkeit kleiner als die der Kathodenflüssigkeit ist. Damit Schwankungen der Zimmertemperatur abgepuffert werden, stehen die Behälter B_1 und B_2 in fließendem Wasser. Diese Steuervorrichtung zeichnet sich wegen ihres kontinuierlichen Arbeitens durch grosse Elastizität aus. Die Stromstärke in der Druckzelle Z_2 muss gelegentlich so nachreguliert werden, dass die Stromstärke im Trennrohr den gewünschten Wert beibehält. Sonst würde das Gleichgewicht in der Anordnung durch schneller wandernde Verunreinigungen, die sich im Kathodenraum anhäufen, zerstört werden.

2. Die beschriebene Vorrichtung liefert offenbar nur das schnellere Kation. Man kann aber die Anodenseite, an der immer verdünnter Elektrolyt auftritt, leicht so abändern, dass dort das langsamere Kation angereichert wird. Fig. 2. gibt davon eine

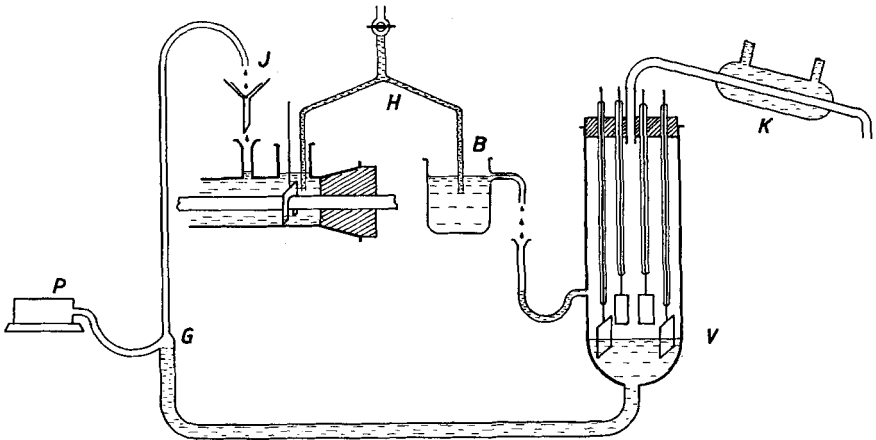


Fig. 2.

Vorrichtung zur Aufkonzentration des verdünnten Elektrolyten der Anodenseite.

Vorstellung. Die Anodenflüssigkeit wird dazu über den Heber H und den Zwischenbehälter B tropfenweise einem Verdampfer V zugeführt. Er enthält vier Platinelektroden, von denen 1 Paar höher, das zweite Paar tiefer angeordnet ist. An ihnen liegt eine solche Wechselspannung, dass der durch das untere Elektrodenpaar gehende Strom den Elektrolyten eben zum Sieden erhitzt, während er erst kräftig kocht, wenn auch die oberen Bleche noch eintauchen. Im letzteren Falle steht die Flüssigkeit im kommunizierenden Rohr bei G so hoch, dass der aus der Aquariumpumpe P geförderte Luftstrom ruckweise den aufkonzentrierten Elektrolyten in den Trichter J wirft, aus dem er durch ein Filter tropfen-

weise in das Trennrohr zurückfliesst. Verdampft zu viel Elektrolyt, so sinkt das Niveau in V so lange, bis die oberen Elektroden nicht mehr eintauchen; bei stärkerer Flüssigkeitszufuhr in den Verdampfer beschleunigen sich die Verdampfung und der Umlauf. Letzterer bewirkt eine zusätzliche Verdampfung des noch warmen Elektrolyten durch den von P her eingeblasenen Luftstrom.

Auch diese einfache Vorrichtung arbeitet Tag und Nacht ohne Wartung. Voraussetzung ist dabei, dass die in den Verdampfer eintretende Lösung das Anion einer flüchtigen Säure enthält. Bei den seltenen Erden erfüllten die Acetate diese Bedingung. Am Kühler K tritt dann laufend verdünnte Essigsäure aus.

3. Es liegt nahe, die unter 1) und 2) beschriebenen Vorrichtungen zu kombinieren. Man erhält dann Anordnungen, die kontinuierlich ein polynäres Elektrolytgemisch in die schneller und die langsamer wandernden Komponenten aufzuspalten gestatten. Solche Apparaturen sind mutatis mutandis auch zur Trennung von Anionen brauchbar. Schliesslich muss erwähnt werden, dass die Berührung eines empfindlichen Elektrolyten mit der Anode und der Kathode nötigenfalls verhindert werden kann, indem man an diese eine Schicht eines Hilfselektrolyten geeigneter Wanderungsgeschwindigkeit grenzen lässt. Die Zerlegung von Gemischen von Aminosäuren u. dergl. dürfte auf diesem Wege möglich sein.

4. Als Stromquelle diente ausser einem 2-Phasen-Röhrengleichrichter für 500 Volt von 100 Watt Leistung noch ein 3-Phasen-Röhrengleichrichter für 2500 Volt von 1 KW Leistung, der vom 500 Volt-Drehstromnetz gespeist wurde. Die Wechselspannung wurde ausgiesicht und die Abhängigkeit der Sekundärspannung von den längerperiodischen Netzschwankungen in Kauf genommen. Letztere waren bei der oben beschriebenen Steuerung weitgehend unwirksam, wenn die Steuerspannung auch dem Netz entnommen wurde und somit entsprechende Schwankungen wie der Hauptstrom erfuhr.

Versuchsmaterial und Analysen.

1. Neben grösseren Mengen verschiedener Oxydgemische der Ceriterden standen uns einige Gramm reines Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 und Sm_2O_3 zur Verfügung, welche letztere als Vergleichsproben nützlich waren. Dieses Material verdanken wir den Herren Prof. Dr. P. Quasebarth † und Prof. Dr. N. Riehl von der Wissenschaftlichen Hauptstelle der *Aergesellschaft*, Berlin, die es schon vor Jahren dem einen von uns (Cl) in freigeigester Weise zukommen liessen. Ausserdem bekamen wir durch die Vermittlung von Herrn Dr. P. Hoernes von den *Chemischen Werken* in Treibach, Kärnten, ein Carbonatgemisch, das vorzugsweise die Elemente von Samarium bis Dysprosium, jedoch auch Lanthan und Alkalien enthielt. Allen beteiligten Stellen danken wir herzlich für die Überlassung des wertvollen Materials.

2. Für die Analysen wurden die Proben stets erst durch eine Oxalatfällung gereinigt. Durch Aufnahme der sichtbaren und ultravioletten Absorptionsspektren in verschiedener Schichtdicke von Lösungen bekannter Normalität mit einem E 2 *Hilger*-Spektrographen liess sich die Extinktion bestimmen¹⁾. Zum Vergleich dienten 2-n. Lösungen der Chloride von Pr^{+++} , Nd^{+++} und Sm^{+++} bei 20 mm Schichtdicke.

Beim Praseodym benutzten wir meist die starke Bande bei 4440 Å, bei Neodym die UV.-Banden bei 3500 Å und für Samarium die kräftige Bande bei 4016 Å. Die fortschreitende Reinheit des Lanthans konnte am Verschwinden der Banden der gefärbten Erden verfolgt werden. Cer war in keiner Fraktion nachzuweisen, weder durch seine chemischen Reaktionen noch durch seine starke UV.-Absorption.

Viel schwieriger gestaltete sich der Nachweis von Europium, das stets nur in der Grössenordnung von Prozenten vorlag, und von Gadolinium, bei dem erst unterhalb von 3000 Å eine stärkere Absorption einsetzt. Hier mussten wir uns mit Schätzungen begnügen. Die Anwesenheit und Konzentrierung des seltenen Terbioms konnte qualitativ wenigstens aus der Farbvertiefung der geglühten Oxyde von Hellgelb nach Chamois hin festgestellt werden. Um einen weiteren Anhaltspunkt für die Konzentrierung der

¹⁾ S. z. B. *Fresenius-Jander*, Handbuch der analytischen Chemie, Berlin 1944, Bd. III.

Erden in der Gegend von Gd, Tb und Dy zu gewinnen, wurde die magnetische Suszeptibilität in Lösungen bekannter Konzentration ermittelt. Dazu genügten 0,5 cm³, die in einem Glas-Röhrchen von 2 mm lichtem Durchmesser an dem Arm einer Waage aufgehängt waren und nach der „Zylindermethode“ gemessen wurden¹⁾.

Versuchsergebnisse und Diskussion.

1. Da an der Kathode bei der Elektrolyse pH-Werte auftreten, die grösser als 6 sind, fallen dort die Hydroxyde der seltenen Erden aus, wenn nicht genügend H⁺-Ionen mit der Gegenstromflüssigkeit zugeführt werden. Dabei muss bei ausreichender Pufferkapazität die aktuelle Acidität möglichst niedrig bleiben. Sonst übernehmen die schnellen H⁺-Ionen einen zu grossen Anteil des Stromtransports im Trennrohr. Nach einigen Vorversuchen wählten wir Essigsäure, die auch die Bedingung eines genügend flüchtigen Anions erfüllt, und arbeiteten etwa bei einem pH von 4 im Kathodenraum. Die Acetationenkonzentration war dann im Trennrohr rund 3mal grösser als die der seltenen Erdionen, und Niederschläge traten im Kathodenraum nicht auf.

2. Tab. 1 zeigt, dass in einem Rohr von 40 cm Länge bei 600 Volt Lanthan von Neodym und Samarium, sowie Praseodym von Samarium praktisch quantitativ getrennt werden. Dagegen ist eine ausreichende Trennung von Praseodym und Neodym nicht möglich. Diese gelingt aber nach Tab. 2 in einem 100 cm langen Rohr bei 2300 Volt Spannung.

Tabelle 1.

Trennung seltener Erden im Kathodenraum.

Trennrohrlänge 40 cm; 105 Diaphragmen; 0,15—0,18-n. Lösung für Me⁺⁺⁺; 600 Volt; 130 ± 10 Milli-Amp; t = 40 ± 5^h; Gegenstrom 55 cm³/Std.

Atom-% im Anodenraum	Versuchsdauer	Atom-% im Kathodenraum
48% La, 52% Nd	120 Std.	99% La
27% La, 25% Sm, 25% Gd, Rest Eu, Tb, Dy	105 Std.	99% La
82% Pr, 18% Nd	150 Std.	94% Pr, 6% Nd
48% Pr, 18% Sm, 17% Gd, Rest Eu, Tb, Dy	160 Std.	98% Pr (18 mg/Tag) (Rest La?)

Tabelle 2.

Trennung von Praseodym/Neodym im Kathodenraum.

Trennrohrlänge 100 cm; 245 Diaphragmen; 0,09-n. Lösung für Me⁺⁺⁺; 2300 Volt; 105 Milli-Amp; t = 60^h; Gegenstrom 85 cm³/Std.

Atom-% im Anodenraum	Versuchsdauer	Atom-% im Kathodenraum
82% Pr, 18% Nd	150 Std.	98% Pr (kein Nd, Rest La?)

3. Im 100 cm langen Rohr wurden in einem 6-wöchigen Dauer-versuch (Bedingungen wie Tab. 2) 4,5 g einer Erdmischung folgender Zusammensetzung verarbeitet:

¹⁾ S. z. B. W. Klemm, Magnetochemie, 1936, S. 49 ff.

7 % La, 40 % Sm, 3 % Eu, 32 % Gd, 18 % (Tb und Dy).

Im Kathodenraum erschien bald reines Lanthan, dessen Menge bei Entzug von Material allmählich abnahm, während die Samariumkonzentration anstieg und maximal 93 % erreichte. Doch waren gadoliniumfreie Fraktionen nicht zu erhalten.

4. Ein Gramm der gleichen Mischung wurde in einem Rohr von 110 cm Länge mit 260 Diaphragmen bei 90 Mill. Amp. Stromstärke und 37° in 0,06-n. Lösung 18 Tage lang behandelt. 57 cm³ 0,3-n. Essigsäure verdampften stündlich auf der Anodenseite und ebensoviel wurde von der Kathode her zugeführt. Am Ende des Versuchs war im Anodenraum die Samariumkonzentration von anfänglich 40 % unter 15 % gesunken, während gleichzeitig das Oxyd eine viel dunklere Färbung angenommen hatte, was auf die Anreicherung von Tb zurückzuführen ist.

Während das ursprüngliche, bei 3) und 4) gebrauchte Oxydgemisch eine durchschnittliche magnetische Suszeptibilität aufwies, die 5,0 Bohr'schen Magnetonen entsprach, zeigte das nach 4) erhaltene Gemisch im Kathodenteil eine solche von 3,1 und im Anodenteil eine solche von 7,3 Magnetonen. Dieser Befund beweist ebenfalls die Anreicherung der Elemente Gd, Tb und Dy im Anodenraum.

5. *Spedding* hat mit seinen Mitarbeitern das Äquivalentleitvermögen der dreiwertigen Ionen der seltenen Erden gemessen und festgestellt, dass die Beweglichkeit mit fallendem Atomgewicht zunimmt¹⁾. In Übereinstimmung damit werden die leichteren Elemente im Kathodenraum und die schwereren im Anodenraum angereichert, wobei in einzelnen Fällen eine Reindarstellung gelingt.

Die Herstellung der Rohrfüllung ist gegenwärtig noch recht mühsam. Sollte dafür eine bessere Lösung gefunden werden, so ist das Verfahren für analytische und präparative Zwecke in der Chemie der seltenen Erden durchaus brauchbar.

Zusammenfassung.

Es wird eine Anordnung beschrieben, um die seltenen Erden durch die geringen Unterschiede der Wanderungsgeschwindigkeit ihrer Ionen zu trennen. Es gelingen quantitative Trennungen des La von Nd und Sm, des Pr von Nd und Sm, sowie starke Konzentrationsverschiebungen des Sm in einem Gemisch der Terbinerden. Im Kathodenraum erscheinen die Elemente in der Reihenfolge ihrer Ionenbeweglichkeit, die am grössten beim Lanthan ist und mit steigendem Atomgewicht monoton abnimmt. Die Analysen werden mit Hilfe der Absorptionsspektren durchgeführt.

Physikalisch-Chemisches Institut der
Universität Zürich.

¹⁾ S. z. B. *F. H. Spedding & I. S. Yaffe*, Am. Soc. **74**, 475 (1952).