

Beiträge zur Trennung der Seltenen Erden. I

Die Trennung Seltener Erden durch Komplexelektion vom Kationenaustauscher mit β -Oxyäthyliminodiessigsäure

Von LEOPOLD WOLF und JOACHIM MASSONNE

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Unter Hinweis auf die Bedeutung der Komplexelektion für die Trennung der Seltenen Erden bei Anwendung von Kationenaustauscher-Säulen wird auf die β -Oxyäthyliminodiessigsäure als Komplexon aufmerksam gemacht. Die an sich bekannte, synthetisch leicht zugängliche Verbindung bringt einige Vorteile gegenüber anderen Komplexonen wie z. B. Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA).

Die Löslichkeitsverhältnisse der β -Oxyäthyliminodiessigsäure bzw. auch ihrer Salze gestatten im Zweisäulen-Verfahren die Verwendung der zweiten Säule in der Wasserstoffionen-Form. Auch hinsichtlich der Rückgewinnung der Säure bieten sich anderen Komplexonen gegenüber Vorteile.

Die Trennung Seltener Erden durch Komplexelektion vom Kationenaustauscher wurde mit Citronensäure als Komplexelektionsmittel entwickelt¹⁾. In jüngerer Zeit werden vielfach Iminodiessigsäuren bzw. N-Polyessigsäuren benutzt, die sich durch höhere Komplexitätskonstanten und größere Differenzierung derselben in der Reihe der Seltenen Erden auszeichnen.

So eluieren FITCH und RUSSEL²⁾ ³⁾ mit Nitrilotriessigsäure, Hydrazinodiessigsäure, Benzyliminodiessigsäure und o-Carboxyanilin N-N-diessigsäure, SPEDDING und Mitarbeiter⁴⁾ ⁵⁾ trennen mit Äthylendiamintetraessigsäure und HOLLECK und HARTINGER⁶⁾ untersuchten die Trenn-

1) Zusammenfassende Arbeit: R. BOCK, *Angew. Chem.* **62**, 375 (1950)

2) F. T. FITCH u. D. S. RUSSEL, *Canad. J. Chem.* **29**, 363 (1950).

3) F. T. FITCH u. D. S. RUSSEL, *Analytic. Chem.* **23**, 1469 (1951).

4) F. H. SPEDDING, J. E. POWELL u. E. J. WHEELWRIGHT, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 612 (1954).

5) F. H. SPEDDING, J. E. POWELL u. E. J. WHEELWRIGHT, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 2557 (1954).

6) L. HOLLECK u. L. HARTINGER, *Angew. Chem.* **66**, 586 (1954).

wirkung von *o*-Cyclohexandiaminotetraessigsäure β, β' -Diaminoäthyläther-tetraessigsäure und Äthylenglycol-bis- β -aminoäthyläther-tetraessigsäure. Alle diese Säuren sind in Wasser schwerlöslich.

Die überaus wirksame Trennung, welche durch die Komplexelution der Seltenen Erden vom Kationenaustauscher erreicht werden kann, beruht auf der Gesetzmäßigkeit, daß mit absinkenden Ionenradius der Seltenen Erden die Affinität zum Austauscher sinkt, die Stabilität der Komplexe dagegen ansteigt. Es findet während des Durchganges der Erden durch die Austauschersäule eine Folge von Adsorptions- und Desorptionsvorgängen statt, die Erden ordnen sich im allgemeinen nach ihren Ionenradien; die schweren Erden verlassen die Säule zuerst, so daß beim fraktionierten Auffangen des Eluats die Erden in der Reihenfolge zunehmender Ionenradien in den Fraktionen auftreten.

Bei der anfänglich verwendeten Citratmethode wurde dieses Prinzip wie folgt verwirklicht. Eine Kationenaustauschersäule ist mit dem zu trennenden SE-Gemisch beladen, eine zweite Säule liegt in der H^+ -Ionenform vor. Das Elutionsmittel, in diesem Fall Ammoniumcitratlösung durchströmt nacheinander die SE- und die H^+ -Säule. Die in der ersten Säule gebildeten SE-Citratkomplexe werden in der zweiten Säule zerlegt, die Erden werden adsorbiert und die zur Komplexbildung unfähige freie Citronensäure fließt ab. Nachfolgendes Elutionsmittel löst die Erden wieder vom Austauscher ab und der Vorgang wiederholt sich bis zum Durchbruch der Erden durch die zweite Säule.

Verwendet man die schwerlöslichen Iminodiessigsäuren bzw. sehr schwerlöslichen N-Polyessigsäuren zur Elution, so läßt sich der Vorteil, welcher in der bequemen Verwendung der nachfolgenden H^+ -Säule besteht, nicht mehr wahrnehmen.

Zwar würden die in der ersten Säule gebildeten Komplexe in der zweiten Säule gleichfalls zerlegt werden, doch fiele hierbei die schwerlösliche freie Säure in der Säule aus. Da die Säure durch nachfolgendes Elutionsmittel keineswegs rasch und zügig wieder in Lösung geht, stauen sich die Erden vor dieser Front. Die Folge ist ein sehr geringer Trenneffekt. Außerdem kann durch die ausfallende Säure die Säule verstopft werden. Daher beladen FITCH und RUSSEL und auch HOLLECK und HARTINGER die zweite Säule mit NH_4^+ -Ionen. Nun sind aber die SE-Komplexe auch in der zweiten Säule stabil. Zwar ist die Affinität der SE-Ionen zum Austauscher auch noch wesentlich größer als die der NH_4^+ -Ionen, doch sind die SE-Komplexe mit Iminodiessigsäuren so stabil, daß Austauschvorgänge wiederum nur in geringem Maße stattfinden. Das wird auch durch die Tatsache bestätigt, daß der Durchbruch der Seltenen Erden durch die zweite Säule meist un-

mittelbar nach Beginn des Elutionsvorganges erfolgt. Die Erden wandern nicht in Form einer bandenartigen Differenzierung bzw. einer bandenartigen Folge von Lokalisierung und Delokalisierung durch die Säule, sondern bleiben am Kopf der Säule adsorbiert und werden dort fraktioniert desorbiert und herausgewaschen. Um bei diesem Verfahren trotzdem gute Trennerfolge zu erzielen, muß die Länge der zweiten Säule gegenüber der ersten groß gewählt werden, d. h. aber, daß bei gegebenen Säulendimensionen nur verhältnismäßig geringe Mengen an Erden getrennt werden können.

SPEDDING und Mitarbeiter beladen die zweite Säule mit Kationen, die mit dem Komplexelutionsmittel festere Komplexe bilden als die Seltenen Erden, wie z. B. Kupfer. Hinzu kommt noch, daß die Affinität der Kupferionen zum Austauschgeringer ist als die der SE-Ionen. Die bei der Elution mit Äthylendiamintetraessigsäure in der ersten Säule gebildeten Komplexe tauschen in der zweiten Säule das SE-Kation gegen das Cu-Kation ein, der Kupferkomplex fließt ab. Nachfolgendes Elutionsmittel löst die Erden wieder vom Austauscher ab, der Vorgang wiederholt sich bis zum Durchbruch der Erden. Das Verhältnis der Länge der SE-Säule zur Cu-Säule beträgt 1:1, in relativ kleinen Säulen können erhebliche Mengen an Erden getrennt werden.

Es lag nahe, löslichere Iminodiessigsäuren zur Elution zu verwenden. In der vorliegenden Arbeit untersuchten wir die Trennung der Ceritgruppe unter Verwendung von β -Oxyäthyliminodiessigsäure, kurz 2-HIMDA genannt, als Komplexelutionsmittel. Die aus Monoäthanolamin leicht zugängliche Säure⁷⁾⁸⁾ ist bei 20° C zu etwa 2% in Wasser löslich und gestattet bis zu dieser Konzentration die Verwendung der nachfolgenden Säule in der H⁺-Ionenform. Die Stabilitäten der Komplexe dieser Säure sind geringer als die der entsprechenden Komplexe mit Äthylendiamintetraessigsäure⁹⁾.

Die Abbildung zeigt die Elution von 16 g eines Ceriterdenoxydgemisches der Zusammensetzung 1% Schwere Erden, 3% Samarium, 24% Neodym, 8% Praseodym und 64% Lanthan. Die mit dem SE-Gemisch beladene Säule hatte eine Länge von 40 cm und einen Durchmesser von 2,2 cm, die nachfolgende H⁺-Ionensäule eine Länge von 70 cm und einen Durchmesser von 2,2 cm. Als Austauscher wurde Wofatit KPS-200 in einer Korngröße von 0,2–0,4 mm verwendet. Die

⁷⁾ P. VIÉLES u. J. SÉGUIN, C. R. Acad. Sci. Paris **238**, 1819 (1954).

⁸⁾ L. W. ZIEMLACK, J. L. BULLOCK, F. C. BERSWORTH u. A. E. MARTELL, J. org. Chem. **15**, 255 (1950).

⁹⁾ S. CHABEREK, R. C. COUTNEY u. A. E. MARTELL, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5057 (1952).

Fließgeschwindigkeit des Elutionsmittels war 0,5 cm/min. Die Elution wurde mit einer 1proz. Lösung von 2-HIMDA, die mit Ammoniak auf einen p_H -Wert von 7,5 eingestellt wurde, begonnen; um die Trennung zu beschleunigen, wurde im Verlauf des Versuches Konzentration und p_H -Wert erhöht.

Betrachtet man die Komplexverbindungen der Seltener Erden mit der β -Oxyäthyliminodiessigsäure hinsichtlich ihrer Löslichkeit unter den Verfahrensbedingungen, so fällt die Schwerlöslichkeit des Lanthankomplexes gegenüber den übrigen Komplexen der Seltener Erden auf. Dies kann dazu führen, daß der Lanthankomplex kristallisiert in der ersten Säule ausfällt, wobei sich folgendes beobachten läßt: Im Zuge der Vorgänge in der ersten Säule wandert das Kristallisat des Lanthankomplexes während der Elution langsam auf das untere Ende der Säule zu. Wenn die Front des Kristallisats bis dahin vorgedrungen ist, sind alle anderen SE-Ionen fast quantitativ aus der Säule eluiert (während ihre Differenzierung in der H^+ -Säule noch im Gange ist). Unterbricht man in diesem Augenblick die Verbindung zwischen der ersten und der zweiten Säule, dann läßt sich aus der ersten Säule mit Elutionsmittel höherer Konzentration und höherem p_H -Wert das Lanthan getrennt eluieren; man gelangt hierdurch zur Abtrennung des Lanthans in beträchtlichem Ausmaß von vorzüglicher Reinheit.

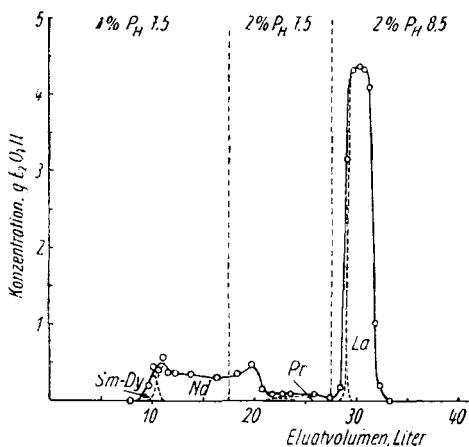


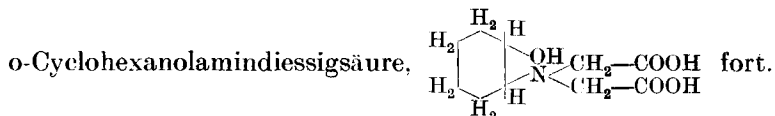
Abb. 1. Elution eines Ceriterdengemischs mittels β -Oxyäthyliminodiessigsäure

In dem in Abb. 1 dargestellten Beispiel wurden die Komponenten in den Eluaten als Oxalate gefällt, zu den Oxyden verglöhrt und Samarium, Neodym sowie Praseodym spektralphotometrisch bestimmt. Wir isolierten 85% des Neodyms und 90% des Lanthans in einer Reinheit von mehr als 99,5%. Praseodym fand sich unter insgesamt 25 Fraktionen in stark angereichertem Zustand zusammengedrängt auf 4 Fraktionen.

Es ist für die technische Anwendung der β -Oxyäthyliminodiessigsäure von Bedeutung, daß sich die Säure aus den Filtraten der Oxalatfällung durch Eindampfen leicht zurückgewinnen läßt; durch einmaliges

Umkristallisieren aus Wasser wird sie von der Oxalsäure befreit. Es gelingt so 90% des eingesetzten Elutionsmittels zurückzugewinnen. Bei Verwendung der schwerlöslichen Iminodiessigsäuren oder z. B. auch der Äthylendiamintetraessigsäure ist eine Rückgewinnung sehr schwierig, da diese Säuren größtenteils mit den SE-Oxalaten zusammen ausfallen.

Wir setzen die Untersuchungen mit β -Oxyäthyliminodiessigsäure sowie mit einer Variante:



Leipzig, Institut für anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. November 1955.