

Beiträge zur Trennung der Seltenen Erden. IV

**Weitere Untersuchungen
über die Trennung Seltener Erden
durch Komplexelution vom Kationenaustauscher
mittels β -Oxyäthyliminodiessigsäure**

Von LEOPOLD WOLF und JOACHIM MASSONNE

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Mittels einer 2,0proz. Lösung von β -Oxyäthyliminodiessigsäure als Elutionsmittel werden bei p_H -Werten von 7–8 lanthanreiche Ceriterdengemische getrennt. Die zweite Austauschersäule läßt sich hierbei in der H^+ -Form verwenden. Das gegen Ende der Elution noch ausschließlich am Austauscher befindliche Lanthan kann durch Elutionsmittel höherer Konzentration rasch eluiert werden.

Zum Zwecke der Trennung von Didymgemischen kann die zweite Austauschersäule anstatt mit Wasserstoffionen vorteilhaft auch mit Ionen der Yttererden beladen werden, wodurch neben der Trennung der Didym-Komponenten eine bemerkenswerte Fraktionierung des in der zweiten Säule eingesetzten Yttererdengemischs erzielt werden kann.

Mit Austauschersäulen von 2,2 cm Durchmesser und 130 cm Länge lassen sich etwa 20 g Seltenerdoxyde in 4 bis 5 Tagen trennen, so daß größere Anteile reiner Oxyde oder doch Fraktionen binärer Gemische anfallen, welche durch Wiederholung des Verfahrens in die reinen Komponenten aufgespalten werden.

In einer früheren Veröffentlichung¹⁾ teilten wir unsere ersten Ergebnisse über die Trennung von Ceriterden mittels β -Oxyäthyliminodiessigsäure (2-HIMDA) mit, wobei die Komplexelution eines Ceriterdengemisches vom Kationenaustauscher KPS 200 mittels einer 1proz. Lösung des Komplexons bei Zimmertemperatur vorgenommen wurde. Die Löslichkeitsverhältnisse der β -Oxyäthyliminodiessigsäure gestatteten es, die zweite Säule des Austauschersystems in der H^+ -Form zu verwenden; auch war die Wiedergewinnung des Komplexons mit guter Ausbeute möglich.

Aus dem Versuchsbeispiel war jedoch zu ersehen, daß die Elution mit einer nur 1proz. Lösung des Elutionsmittels infolge der geringen Erdenkonzentration im Eluat sich (insbesondere für technische Ansprüche) noch zu zeitraubend gestalten würde.

Insbesondere war bei Verwendung der β -Oxyäthyliminodiessigsäure auf die auffällige Schwerlöslichkeit eines Lanthancomplexes hingewiesen worden.

1) L. WOLF u. J. MASSONNE, J. prakt. Chem. 4; 3, 178 (1956).

In der vorliegenden Untersuchung wurde die β -Oxyäthyliminodiessigsäure in 2proz. Lösung gleichfalls für Komplexelution von Cerit-erdengemischen, ferner aber auch zur Trennung lanthanreicher Didymgemische verwendet, wobei die übrigen Verfahrensdaten im wesentlichen beibehalten wurden. Einer etwaigen Niederschlagsbildung in den Säulen im Laufe der Elution wurde besonderes Augenmerk geschenkt. Die Seltenen Erden wurden in den Eluatfraktionen als Oxalate gefällt und zu den Oxyden verglüht. Praseodym, Neodym und Samarium wurden in 5proz. HCl-Lösung spektralphotometrisch bestimmt, geringe Mengen der schwereren Erden wurden aus den Bogenspektren qualitativ ermittelt.

Elutionsversuche

Zunächst wurde die Trennwirkung einer 2proz. Lösung des Komplexons an mit Lanthan angereicherten Gemischen ähnlicher Zusammensetzung wie in Mitteilung 1²⁾ bei verschiedenen p_H -Werten untersucht. Abb. 1 zeigt den Elutionsverlauf von 4 Trennversuchen, die unter folgenden Bedingungen durchgeführt wurden:

Versuch 1

Elutionsmittel 2%-HIMDA, $p_H = 8,55$.

1. Säule: Länge = 46 cm, beladen mit 20,5 g Oxyde; 1,2% schw. Erden, 4% Sm_2O_3 , 30,3% Nd_2O_3 , 10% Pr_6O_{11} , 54,5% La_2O_3 .

2. Säule: Länge = 65 cm, H^+ -Form.

Versuchsdauer 4 Tage.

Versuch 2

Elutionsmittel 2%-2-HIMDA, $p_H = 8,0$.

1. Säule: Länge = 46 cm, beladen mit 17,8 g Oxyde; Zusammensetzung wie Versuch 2.

2. Säule: Länge = 67cm H^+ -Form.

Versuchsdauer 4 Tage.

Versuch 3

Elutionsmittel 2%-2-HIMDA, $p_H = 7,5$.

1. Säule: Länge = 45,5 cm, beladen mit 20,5 g Oxyde; 1,1% schw. Erden, 3% Sm_2O_3 , 25,7% Nd, 11,7% Pr, 58,5% La_2O_3 .

2. Säule: Länge = 75,5 cm, H^+ -Form.

Versuchsdauer 5 Tage.

Versuch 4

Elutionsmittel 2%-2-HIMDA, $p_H = 7,0$.

1. Säule: Länge = 62,5 cm, beladen mit 22 g Oxyde; 0,7% schw. Erden, 2% Sm_2O_3 , 13,1% Nd_2O_3 , 10,9% Pr_6O_{11} , 73,3% La_2O_3 .

2. Säule: Länge = 63,5 cm, H^+ -Form.

Versuchsdauer 4 Tage.

²⁾ l. c. 1).

Wie aus Abb. 1, Versuche 2, 3 und 4 ersichtlich ist, wurde das gegen Ende der Elution von Samarium, Neodym und Praseodym (einschließlich geringer Mengen schwerer Erden) ausschließlich auf der Säule befindliche Lanthan mit Elutionslösungen höherer Konzentration in Kürze eluiert.

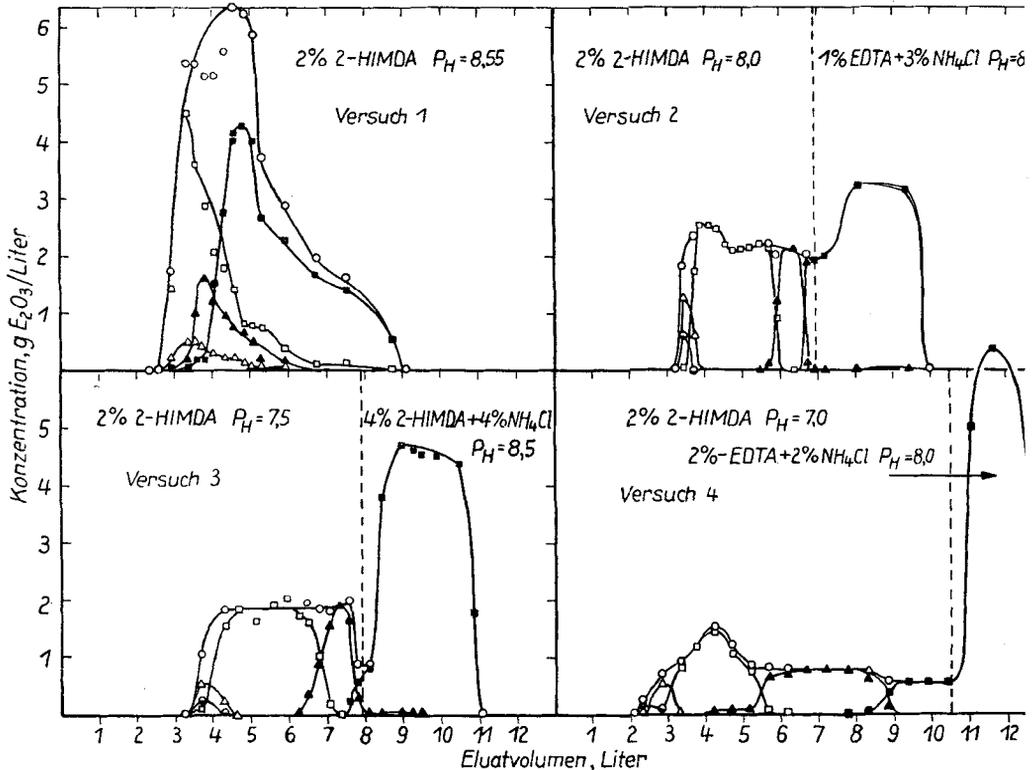


Abb. 1. Elutionsversuche von Ceriterdengemischen mittels β -Oxyäthyliminodiessigsäure.

● Yttererden, \triangle Sm_2O_3 , \square Nd_2O_3 , \blacktriangle Pr_6O_{11} , \blacksquare La_2O_3 , \circ Gesamt- E_2O_3

Hierbei erwies sich, wie das Diagramm zu Versuch 4 (Abb. 1) zeigt, die Verwendung einer Lösung von 2% EDTA + 2% NH_4Cl , $p_{\text{H}} = 8,0$ besonders vorteilhaft. Von einer solchen Lösung werden alle während der Elution etwa auftretenden Niederschläge (schwerlöslicher Komplexe) rasch wieder in Lösung geführt. In der Regel tritt unter diesen Elutionsbedingungen eine Niederschlagsbildung überhaupt nicht in Erscheinung. Dagegen werden Niederschläge besonders in den Versuchen 1, 2 und 3 beobachtet, und zwar enthielten diese in Versuch 2 und 3 lediglich Lanthan, während das bei monotoner Elution durch.

die 2proz. β -Oxyäthyliminodiessigsäure unter den Bedingungen in Versuch 1 ($p_H = 8,55!$) ausfallende Kristallinat außer Lanthan auch die übrigen Erden des Gemisches enthielt.

Des weiteren wurde der Verlauf der Komplexelution eines Didymgemisches von der Zusammensetzung 57% Nd_2O_3 und 37% Pr_6O_{11} neben La_2O_3 mit einer 2proz. Lösung des Komplexons bei $p_H = 8,0$ (2. Säule wiederum in der H^+ -Form) untersucht. Bei der Elution fiel überraschend in der 2. Säule freie Säure 2-HIMDA aus, welche die Säule verstopfte. Durch Ansaugen von Ammoniaklösung am Fuß der Säule konnte zwar die Säure gelöst und die Elution fortgesetzt werden, doch ergibt ein solches Verfahren keine wesentliche Trennung.

Nach unseren Erfahrungen erweist es sich als unmöglich mittels 2proz. 2-HIMDA-Lösung lanthanarme Ceriterdengemische über eine H^+ -Säule ohne Abscheidung von freier β -Oxyäthyliminodiessigsäure zu eluieren. Auch dann, wenn bei der Elution lanthanreicher Gemische die Abscheidung eines schwer löslichen La-Komplexes unterbleibt, ist gelegentlich noch Kristallisation des freien Komplexons in der H^+ -Säule zu beobachten. Offensichtlich kann die Abscheidung freier Säure 2-HIMDA gerade durch ihren Verbrauch zur Komplexbildung hintan gehalten werden: Die Konzentration des Elutionsmittels kann dierdurch soweit herabgesetzt werden, daß die in der H^+ -Säule freigesetzte Säure ihre Sättigungskonzentration nicht mehr erreicht.

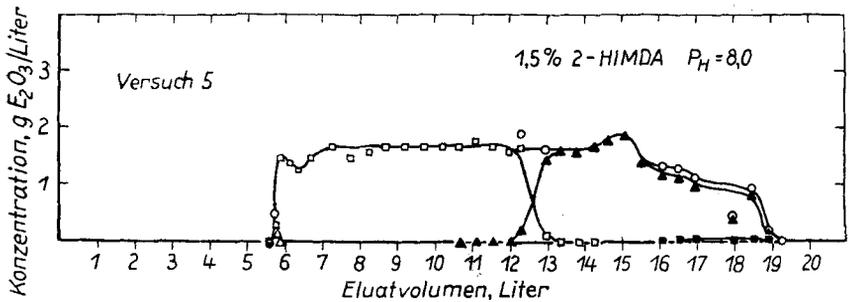


Abb. 2. Elution eines Didymgemisches. ● Yttererden, \triangle Sm_2O_3 , \square Nd_2O_3 , \blacktriangle Pr_6O_{11} , \blacksquare La_2O_3

Um das Ausfallen freier Säure in der 2. Säule zu verhindern, wurde deshalb versuchsweise die Elution eines Didymgemisches mit nur 1,5proz. 2-HIMDA-Lösung $p_H = 8,0$ durchgeführt. Abb. 2 zeigt den Elutionsverlauf von Versuch 5.

Versuch 5

1. Säule: Länge = 44 cm, beladen mit 19,4 g Oxyde; 0,2% schw. Erden + Sm_2O_3 , 59,7% Nd_2O_3 , 39% Pr_6O_{11} , 1,1% La_2O_3 .

2. Säule: Länge = 68 cm, H^+ -Form.

Versuchsdauer 9 Tage.

Während der Elution fiel in der ersten Säule ein Niederschlag aus, welcher am Ende der Elutionsbande abwärts wanderte. Das Kristallisat bestand aus Praseodym und Lanthan in komplexer Bindung, so daß diese beiden Erden hierdurch nicht sonderlich getrennt werden können. Freie Säure fiel nicht aus.

Nach den Ergebnissen der im vorstehenden geschilderten Versuche darf unter Beibehaltung der 2. Säule des Austauschersystems in der H^+ -Form und unter Anwendung einer 2proz. Lösung unseres Komplexons zur Elution lediglich das Verfahren gemäß Versuch 4 empfohlen werden, sofern es sich nicht um stark angereicherte Didymgemische handelt. Die bisherigen Ergebnisse insgesamt (einschließlich der in Mitteilung I³⁾ mitgeteilten) zeigen aber, daß die wesentlichen Vorteile, welche sich durch die Verwendung der 2. Säule in der H^+ -Form bieten, unter den von uns bisher gewählten Versuchsbedingungen in der Abstimmung bezüglich Konzentration und p_H -Wert der Elutionslösungen an ziemlich enge Toleranzen geknüpft sind.

Da nun, wie wir beobachteten, die Löslichkeit der β -Oxyäthyliminodiessigsäure nach höheren Temperaturen in einer für ein derartiges Komplexon recht beachtlichen Weise ansteigt⁴⁾, liegt es nahe, das bisherige Verfahren in zweierlei Richtung zu erweitern:

1. Beibehaltung der 2. Säule in der H^+ -Form, verknüpft mit einer höheren Arbeitstemperatur⁵⁾;

2. Abkehr von der H^+ -Form der Säule 2, ohne hierbei jedoch auf die insbesondere von SPEDDING und Mitarbeitern vorgeschlagene Beladung mit stark komplexbildenden Ionen wie Cu^{++} oder Fe^{+++} und ähnliche zurückzugreifen, deren Anwendung durch die von uns geübte H^+ -Beladung der 2. Säule möglichst vermieden werden sollte.

Wir beluden die 2. Säule des Austauschersystems mit Seltenen Erden selbst und zwar mit Yttererden, welche erwartungsgemäß mit 2-HIMDA stabilere Komplexe als die Ceriterden bilden sollten. Es wurde ein Gemisch der schwereren Erden in Säule 2 aufgebracht, welches einen Gehalt von etwa 70% Yttrium aufwies; die übrigen Bestandteile verteilen sich im wesentlichen auf Gd, Dy, Ho, Er und Yb.

³⁾ l. c. 1).

⁴⁾ Untersuchungen hierüber sind im Gange.

⁵⁾ Hierüber unterrichtet die folgende Mitteilung V.

Wir beabsichtigten hierbei zugleich einen Hinweis zu erhalten, ob bzw. inwieweit bei der Elution eine Fraktionierung eines solchen Ytter-erdengemisches mit einer Trennung von Ceriterden in einem Zuge erzielt werden könnte. Eine Abscheidung des freien Komplexons war bei einer solchen Arbeitsweise bei $p_H = 8,0$ nicht zu befürchten.

Die Ergebnisse zweier Elutionsversuche dieser Art sind in der Abb. 3 dargestellt.

Versuch 6

Elutionsmittel 2% 2-HIMDA, $p_H = 8,0$.

1. Säule: Länge = 48 cm, beladen mit 18,4 g Oxyde; 0,3% schwere Erden, 0,4% Sm_2O_3 , 60,5% Nd_2O_3 , 33,9% Pr_6O_{11} , 4,9% La_2O_3 .

2. Säule: Länge = 66 cm, beladen mit 23 g Yttererden etwa 70% Y_2O_3 .

Versuchsdauer $5\frac{1}{2}$ Tage.

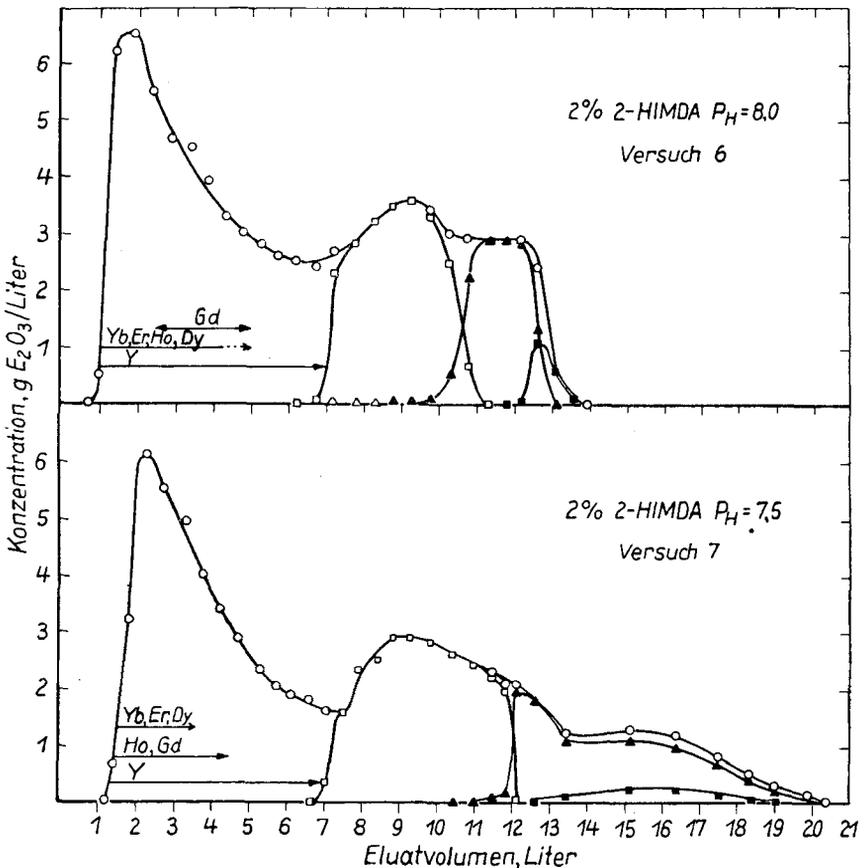


Abb. 3. Trennung von Ceriterden unter gleichzeitiger Fraktionierung von Ytter-erden. ○ Gesamt-SE-Oxyd, △ Sm_2O_3 , □ Nd_2O_3 , ▲ Pr_6O_{11} , ■ La_2O_3

Versuch 7

Elutionsmittel 2% 2-HIMDA, $p_H = 7,5$.

1. Säule: Länge = 48 cm, beladen mit 19,6 g Oxyde; Erdengemisch wie bei Versuch 1.

2. Säule: Länge = 66 cm, beladen mit 20 g Yttererden etwa 70% Y_2O_3 .

Versuchsdauer 9 Tage.

Wie aus Abb. 3 zu ersehen ist, wurde bei diesen Versuchen tatsächlich eine beträchtliche Anreicherung der vorauslaufenden Yttererden erreicht, was durch die im Diagramm eingezeichneten Pfeile für die Begrenzung der Fraktionen zum Ausdruck gebracht ist. Im Verlauf von Versuch 7 ($p_H = 7,5$ gegenüber $p_H = 8,0$ im Versuch 6) fiel eine beträchtliche Menge Kristallinat am Ende der Elutionsbande aus (Praseodym- und Lanthankomplex), wodurch die Elutionsgeschwindigkeit 0,5 cm pro Sekunde beträchtlich herabgesetzt und die Versuchsdauer auf 9 Tage erhöht wurde.

Daneben ist auch der Trenneffekt für die Ceriterden offensichtlich. Wir setzen die Untersuchungen über dieses hier nur ange-deutete erfolgsversprechende Verfahren, aus denen zwei charakteristische Beispiele ausgewählt wurden, fort.

Abschließend möchten wir eine Beobachtung mitteilen, welche für die Elutionsverfahren mit Komplexonen vielleicht allgemeinere Beachtung verdient. Verbindungen, wie β -Oxyäthyliminodiessigsäure und deren Komplexe neigen unter Umständen zur Bildung ziemlich stabiler übersättigter Lösungen, aus welchen die Kristallisation von freier Säure bzw. Komplex während der Elution besonders dann verzögert werden kann, wenn das Komplexon in sehr hohem Reinheitsgrade zur Elution gelangt, während Verunreinigungen (welche auch von der für das Komplexon gewählten Synthese abhängen können) die Kristallisation begünstigen. Es empfiehlt sich, ausschließlich durch Carboxymethylierung hergestellte und mehrfach umkristallisierte β -Oxyäthyliminodiessigsäure zu verwenden.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Januar 1957.