

Beiträge zur Trennung der Seltenen Erden. V

**Weitere Untersuchungen  
über die Trennung Seltener Erden durch  
Komplexelution vom Kationenharzaustauscher  
(Die Elution mittels 4proz.  
 $\beta$ -Oxyäthyliminodiessigsäurelösung bei 70° C)**

VON LEOPOLD WOLF und JOACHIM MASSONNE

Mit 5 Abbildungen

**Inhaltsübersicht**

Es wird über die Trennung der Seltenen Erden durch Komplexelution bei 70° C mittels einer 4proz. Lösung von  $\beta$ -Oxyäthyliminodiessigsäure berichtet. Die zweite Austauschersäule bzw. bei dem hier gewählten Einsäulenverfahren der untere Säulenteil enthält den Austauscher in der  $H^+$ -Form. Eine Verwendung in der  $Cu^{++}$ -Form bringt keine Vorteile. Die Trennwirkung des Elutionsmittels in der Reihe der Seltenen Erden ist sehr unterschiedlich: eine Graduierung des Trenneffekts in drei Bereiche ist festzustellen:

I Ceriterden: La bis Sm,

II Übergangserden zwischen Ceriterden und Yttererden: Sm bis Tb,

III Yttererden Dy bis Lu.

In Reihe I ist die Trennung gut, in Reihe II sehr gering, in Reihe III wird die Trennung wiederzunehmend besser. Yttrium wird zwischen Gadolinium und Samarium eluiert. Die Elution verläuft in sehr charakteristischen und von den bisher untersuchten Komplexonen stark abweichenden Phasen, welche an einem Reaktionsschema erläutert werden, in welchem kationische und anionische Komplexe  $[SEY]^+$  bzw.  $[SEY_2]^-$  eine Rolle spielen<sup>1)</sup>. Bisher wurden die kationischen Komplexe  $[LaY]Cl \cdot 4 H_2O$  und  $[LaY]NO_3 \cdot 3 H_2O$  dargestellt.

---

In der vorstehenden Veröffentlichung<sup>2)</sup> berichteten wir über die Trennung Seltener Erden durch Komplexelution mittels einer 2proz.  $\beta$ -Oxyäthyliminodiessigsäure (2-HIMDA) bei Zimmertemperatur. Bei diesen Trennversuchen kam es vielfach zur Abscheidung schwerlöslicher Niederschläge in den Trennsäulen. Zwar kann das Auftreten solcher Niederschläge von Vorteil bei der Abtrennung des Lanthan aus lanthanreichen Gemischen sein, in anderen Fällen kann die Niederschlagsbildung jedoch zur völligen Verstopfung der Säulen führen oder zumindest die Elutionsgeschwindigkeit beträchtlich herabsetzen.

<sup>1)</sup> Y bedeutet das bivalente Anion der  $\beta$ -Oxyäthyliminodiessigsäure.

<sup>2)</sup> L. WOLF u. J. MASSONNE, J. prakt. Chem. 5, 14 (1957).

Es konnte nun in weiteren Untersuchungen festgestellt werden, daß die aus Komplexverbindungen bestehenden Niederschläge, mit einer 4proz. Lösung von 2-HIMDA glatt in Lösung gebracht werden können, und es lag daher nahe, den Elutionsprozeß auf 4proz. Lösungen des Komplexions umzustellen. Allerdings kann das Verfahren bei Anwendung der 2. Säule in der  $H^+$ -Form alsdann nicht mehr bei Zimmertemperatur durchgeführt werden, da die in der  $H^+$ -Säule gebildete 2-HIMDA ausfallen und ihrerseits die Säule verstopfen würde. Wir führten deshalb die Elution unter Verwendung der 4proz. Komplexionlösung bei der Temperatur von  $70^\circ C$  durch. Bei dieser erhöhten Temperatur ist die  $\beta$ -Oxyäthyliminodiessigsäure beträchtlich löslich, der

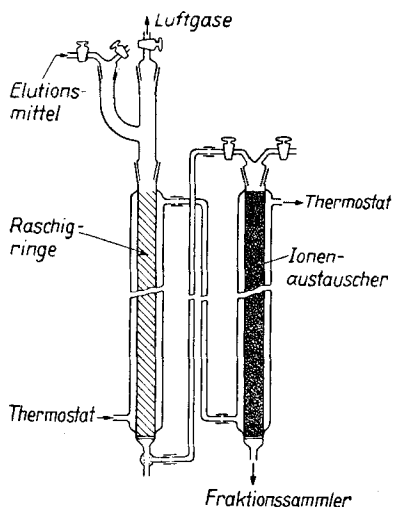


Abb. 1. Trennapparatur mit Heizmantel für die Komplexelution bei  $70^\circ C$

zusätzliche apparative Aufwand ist gering, und überdies bewirkt eine Elution bei höherer Temperatur, wie zuerst KETELLE und BOYD<sup>3)</sup> zeigten, eine Erhöhung des Trenneffektes: Die Elutionsbanden der einzelnen Komponenten werden infolge einer rascheren Gleichgewichtseinstellung schärfer.

Als Austauschharz wurde wiederum Wofatit KPS-200 in einer Korngröße von 0,2–0,4 mm verwendet. Die Trennapparatur zeigt Abb. 1.

Da die Entbindung von Luftbläschen aus der Elutionsflüssigkeit im Kontakt mit dem Austauschermaterial sich sehr störend auswirken kann, wurde der Austauschersäule eine mit RASCHIG-Ringen besetzte und ebenfalls mit einem Heizmantel versehene Säule zur Entlüftung der Elutionsflüssigkeit vorgeschaltet. Am Thermostat entsprechend vorgeheiztes Wasser wird durch die Heizmäntel beider Säulen gepumpt; am Auslauf der Austauschersäule kann die Temperaturkontrolle erfolgen.

Der untere Teil der Trennsäule enthält den Austauscher KPS 200 in der  $H^+$ -Form bzw. in der  $Cu^{++}$ -Form, während der obere Teil den darübergeschichteten mit seltenen Erdionen beladenen Austauscher enthält. Die Höhe bzw. Länge des unteren und des oberen Teiles können von Versuch zu Versuch variiert werden, so daß der Einfluß

<sup>3)</sup> B. H. KETELLE u. G. E. BOYD, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2800 (1947).

des Längenverhältnisses beider Teile der Trennsäule vom Querschnitt 2 cm auf den Trenneffekt untersucht werden kann. Die Elutionsgeschwindigkeit wurde zu 0,5 cm/min gewählt. Abtrennung und Analyse der Fraktionen erfolgten wie früher<sup>4</sup>).

## Elutionsversuche

### Versuch 1

Elutionsmittel 4% 2-HIMDA,  $p_H = 7,0$ .

Trennsäule, oberer Teil: Länge 55 cm, beladen mit 18 g Oxyde 0,2% schwere Erden +  $Sm_2O_3$ , 52,1%  $Nd_2O_3$ , 39,6%  $Pr_6O_{11}$ , 8,1%  $La_2O_3$ .

Trennsäule unterer Teil: Länge 55 cm,  $H^+$ -Form.

Versuchsdauer  $3\frac{1}{2}$  Tage.

Die untere Kante der Elutionsbande war (besonders bei Beleuchtung mit blauem Licht) gut zu beobachten: Nach 800 ml Durchlauf war die Grenzfläche 4 cm, nach 1,56 l 27 cm und nach 2,06 l 48 cm gewandert. Aus den ersten 1,17 l Eluat fiel beim Abkühlen bemerkenswerterweise keine Säure aus; die Untersuchung ergab, daß die Fraktionen bis zu diesem Umfang aus nahezu reinem Wasser bestanden. Aus den folgenden Fraktionen von insgesamt 890 ml fielen beim Abkühlen 40 g Säure aus, deren Konzentration somit durchschnittlich 6,2% betrug! In den Säulen trat eine Niederschlagsbildung nicht auf. Den Elutionsverlauf zeigt Abb. 2, Versuch 1.

### Versuch 2

Elutionsmittel 4% 2-HIMDA,  $p_H = 5,0$ .

Trennsäule, oberer Teil: Länge 59 cm, beladen mit 19 g Oxyde: 0,4% schwere Erden, 0,3%  $Sm_2O_3$ , 55,4%  $Nd_2O_3$ , 38%  $Pr_6O_{11}$  und 5,9%  $La_2O_3$ .

Trennsäule, unterer Teil: Länge 64 cm  $H^+$ -Form.

Versuchsdauer 4 Tage.

Die Elution verlief ähnlich derjenigen von Versuch 1: die Eluatfraktionen bis insgesamt 1,19 l enthielten keine Säure, in den folgenden 0,8 l fiel eine größere Menge freier Säure beim Erkalten aus. Den Elutionsverlauf zeigt Abb. 2, Versuch 2.

### Versuch 3

Elutionsmittel 4% 2-HIMDA,  $p_H = 5,0$ .

Trennsäule, oberer Teil: Länge 51 cm, beladen mit 20,5 g Oxyde: 1% schwere Erden +  $Sm_2O_3$ , 63,1%  $Nd_2O_3$ , 33,4%  $Pr_6O_{11}$ , 2,5%  $La_2O_3$ .

Trennsäule, unterer Teil: Länge 77 cm,  $H^+$ -Form.

Versuchsdauer 4 Tage.

Gegenüber Versuch 2 ist hier das Verhältnis des oberen Teils zum unteren der Trennsäule nicht mehr 1:1 sondern 1:1,5. Der Trenneffekt

<sup>4</sup>) Siehe Mitteilung I und IV.

ist durch diese Maßnahme merklich verbessert worden. Während der Elution wurde auch der Verlauf des  $p_H$ -Werts im Eluat gemessen. Das Diagramm zu Versuch 3 zeigt Abb. 2, Versuch 3.

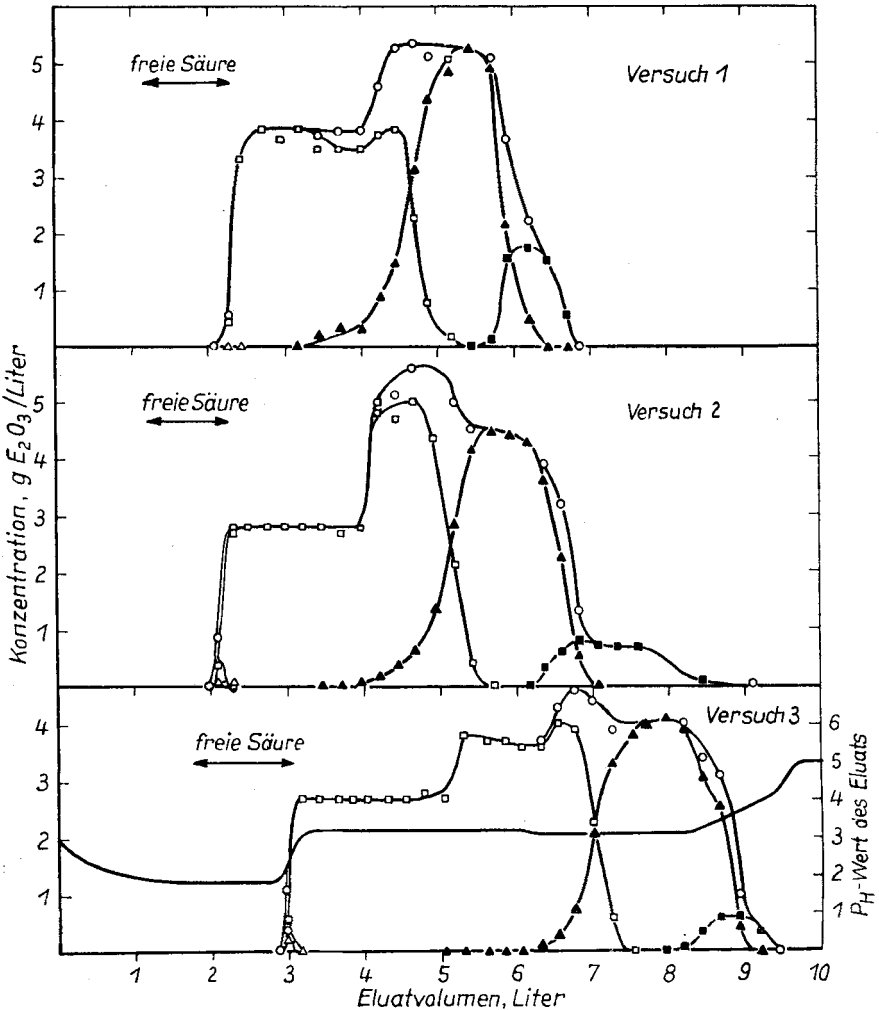


Abb. 2. Komplexelution bei  $70^\circ C$  (Ceriterden.  $\bullet$  Yttererden,  $\triangle$   $Sm_2O_3$ ,  $\square$   $Nd_2O_3$ ,  $\blacktriangle$   $Pr_6O_{11}$ ,  $\blacksquare$   $La_2O_3$ )

#### Versuch 4

Elutionsmittel 4%, 2-HIMDA,  $p_H = 5,0$ .

Trennsäule, oberer Teil: Länge 36,5 cm, beladen mit 16 g Oxyden. Die Zusammensetzung wurde aus den spektrographischen Befunden geschätzt zu:

2% (Ho, Lu, Y, Dy) $_2O_3$ , 10%  $Tm_2O_3$ , 28%  $Yb_2O_3$ , 60%  $Er_2O_3$ .

Trennsäule, unterer Teil: Länge 82,5 cm, H<sup>+</sup>-Form.

Versuchsdauer 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Tage.

Den Elutionsverlauf zeigt Abb. 3, Versuch 4.

Den Elutionsverlauf zeigt Abb. 3, Versuch 5.

Abb. 4 zeigt einen Ausschnitt aus den Bogenspektren für 10 Fraktionen.

### Versuch 5

Elutionsmittel 4% 2-HIMDA, p<sub>H</sub> = 5,0.

Trennsäule, oberer Teil: Länge 40 cm, beladen mit 16,5 g Oxyde: Die Säule wurde mit einem kompletten Erdengemisch beladen, das Gemisch enthielt in größeren Mengen Yttrium, Gadolinium und Samarium.

Trennsäule, unterer Teil: Länge 60 cm, H<sup>+</sup>-Form.

Anschließend hieran wurde, um den Temperatureinfluß bei Verwendung einer 4proz. Komplexonlösung kennen zu lernen, in dem folgenden Versuch 6 eine Trennung bei 20°C, p<sub>H</sub> = 5,0 vorgenommen,

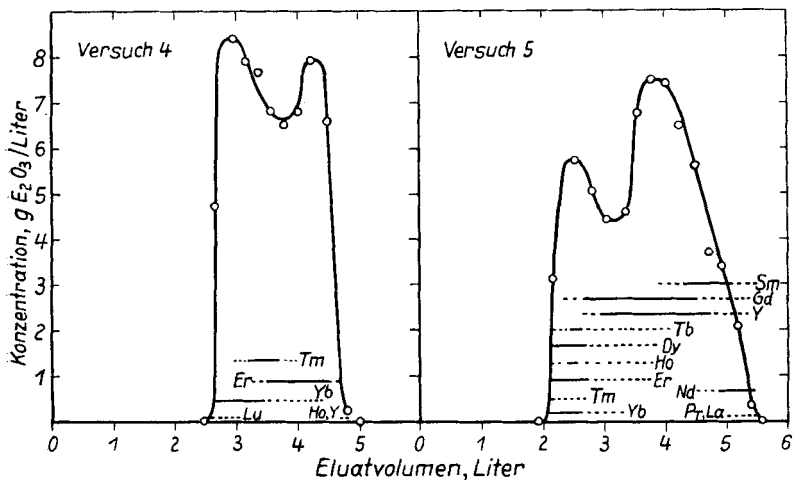


Abb. 3. Komplexelution bei 70°C (Yttererden bzw. Gesamterden)

wobei nach unseren bisherigen Erfahrungen der untere Teil der Trennsäule jedoch nicht mehr in H<sup>+</sup>-Form zur Anwendung gelangen konnte, wenn die Kristallisation freier  $\beta$ -Oxyäthyliminodiessigsäure verhindert werden sollte. Der untere Teil der Trennsäule wurde deshalb mit dem Austauscher in der Cu<sup>++</sup>-Form beschickt (wie man auch bei der Elution mit dem schwerer löslichen Komplexon EDTA verfährt<sup>5</sup>).

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

### Versuch 6

Elutionsmittel 4% 2-HIMDA,  $p_H = 5,0$ .

Versuchstemperatur 20° C.

Trennsäule, oberer Teil: Länge 51 cm, beladen mit 18,5 g Oxyde: 1,0% schwere Erden +  $Sm_2O_3$ , 56  $Nd_2O_3$ , 38,5%  $Pr_6O_{11}$  und 4,5  $La_2O_3$ .

Trennsäule, unterer Teil: Länge 52 cm, beladen mit  $Cu^{++}$ -Ionen.

Versuchsdauer 4 Tage.

Das Versuchsergebnis ist recht lehrreich. Nach Durchgang von 1,52 l Eluat war das Kupfer fast völlig aus der Säule entfernt. Überraschenderweise folgten anschließend jedoch nicht — wie es bei Ver-

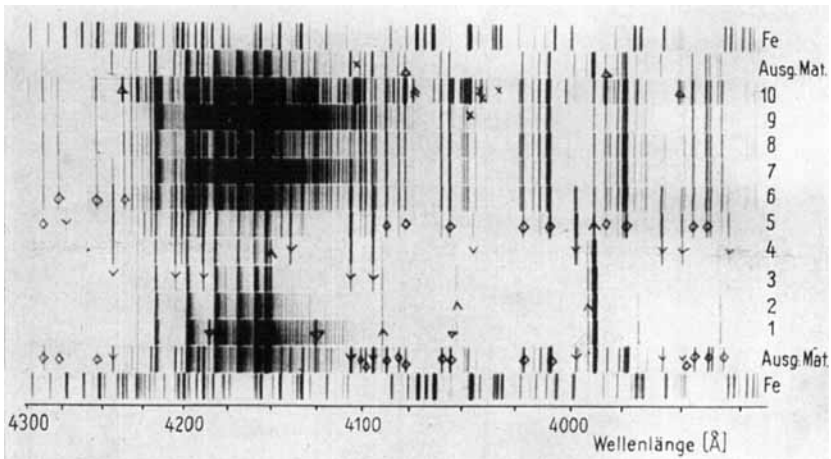


Abb. 4. Ausschnitt aus den Bogenspektren für 10 Fraktionen (aufgenommen mit dem Prismenspektrograph ROW 3).  $\nabla$  Lu,  $\triangle$  Yb,  $\nabla$  Tm,  $\square$  Er,  $\times$  Ho,  $\triangle$  Y,  $\triangle$  Dy

wendung von EDTA der Fall ist — die Seltenerd-Komplexe unmittelbar dem Kupferkomplex, sondern es trat zunächst eine Lösung freier  $\beta$ -Oxyäthyliminodiessigsäure aus der Trennsäule aus, welche zum Teil auch am Fuß der Trennsäule auskristallisierte. Durch Einsaugen von Ammoniak wurde das Kristallinat in Lösung gebracht und die Fortführung der Elution ermöglicht. Erst hiernach traten die Seltenerd-Komplexe im Eluat auf. Den Elutionsverlauf zeigt Abb. 5, Versuch 6.

### Versuch 7

Elutionsmittel 4% 2-HIMDA,  $p_H = 5,0$ .

Versuchstemperatur 70° C.

Trennsäule, oberer Teil: Länge 46 cm, beladen mit 17,5 g Oxyde: 1% schwere Erden +  $Sm_2O_3$ , 60%  $Nd_2O_3$ , 36%  $Pr_6O_{11}$  und 3%  $La_2O_3$ .

Trennsäule, unterer Teil: Länge 48 cm, beladen mit  $Cu^{++}$ -Ionen.

Versuchsdauer 4 Tage.

Die Elution verläuft ähnlich derjenigen von Versuch 6. Unter den Bedingungen bei der hier wieder auf  $70^\circ\text{C}$  erhöhten Versuchstemperatur wurde die Niederschlagsbildung in der Säule ausgeschaltet. Die Reihenfolge der Elution war dieselbe wie in Versuch 6

Kupferkomplex,  
 $\beta$ -Oxyäthyliminodiessigsäure,  
Seltenerd-Komplexe.

Die untere Grenze der SE-Elutionsbande zeigte sich nach 0,33 l Eluat noch unverändert. Die  $p_{\text{H}}$ -Werte der Fraktionen wurden gemessen; sie sind in das Versuchsdiagramm Abb. 5, Versuch 7, mit eingezeichnet.

Abschließend wurde noch ein Trennversuch mit einem Yttererdengemisch durchgeführt, dessen Verlauf in Abb. 5, Versuch 8, wiedergegeben ist.

#### Versuch 8

Elutionsmittel 4% 2-HIMDA,  $p_{\text{H}} = 5,0$ .

Trennsäule, oberer Teil: Länge 40 cm, beladen mit 13,2 g Oxyde. Es lag ein Yttererdengemisch vor mit etwa 70%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , der Rest war Yb, Tm, Er, Ho, Dy und etwas Lanthan.

Trennsäule, unterer Teil: Länge 79,5 cm, beladen mit  $\text{Cu}^{++}$ -Ionen.

Versuchstemperatur  $70^\circ\text{C}$ .

Versuchsdauer 3 Tage.

Die vorstehend mitgeteilten Elutionsversuche gestatten es, bereits wesentliche Aussagen über die Trennwirkung der 2-HIMDA in der Reihe der Seltenen Erden zu machen. Die Trennung der Elemente Lanthan bis Samarium ist gut; zwischen den Elementen von Samarium bis Terbium ist nahezu keine Trennwirkung festzustellen; für die folgenden Elemente Dysprosium bis Lutetium wird die Trennung wieder merklich besser. Diese Graduierung der Trennwirkung der  $\beta$ -Oxyäthyliminodiessigsäure in die drei verschiedenen Wirkungsbereiche

1. Ceriterden: Ce bis Sm,
2. Übergangserden zwischen Cerit- und Yttererden: Sm bis Tb,
3. Yttererden: Dy bis Lu

ist auch hier wesentlich durch den Verlauf der Komplexstabilitäten in der Reihe der Seltenen Erden bestimmt.

Kürzlich beschrieben SPEDDING, POWELL und WHEELWRIGHT<sup>6)</sup> die Trennung der Seltenen Erden durch Elution mit N- $\beta$ -Oxyäthyläthylendiamin N, N', N'-triessigsäure „HEDTA“ und gaben Werte

<sup>6)</sup> F. H. SPEDDING, J. E. POWELL u. E. J. WHEELWRIGHT, J. Amer. chem. Soc. **78**, 34 (1956).

für die Komplexstabilitäten an. Auch bei diesem Komplexon erscheinen bei der Elution die Elemente Samarium bis Erbium nicht getrennt. Der Verlauf der Komplexstabilitäten entspricht diesem Befund, die Werte

sind für die Elemente Samarium bis Erbium nahezu gleich. Aus dem Elutionsverhalten der 2-HIMDA darf geschlossen werden, daß die Komplexstabilitäten der Elemente Samarium bis Terbium auch bei Verwendung dieses Komplexons nahezu gleiche Werte aufweisen.

Bemerkenswert ist, daß Yttrium mit 2-HIMDA zwischen Gadolinium und Samarium eluiert wird. Für das ähnliche Verhalten der „HEDTA“ spricht es, daß bei der Elution mittels dieser Säure das Yttrium zwischen Samarium und Neodym eluiert wird. Bei der Elution mit Äthylen-diamintetraessigsäure wird das Yttrium bekanntlich zwischen Dysprosium und Terbium eluiert.

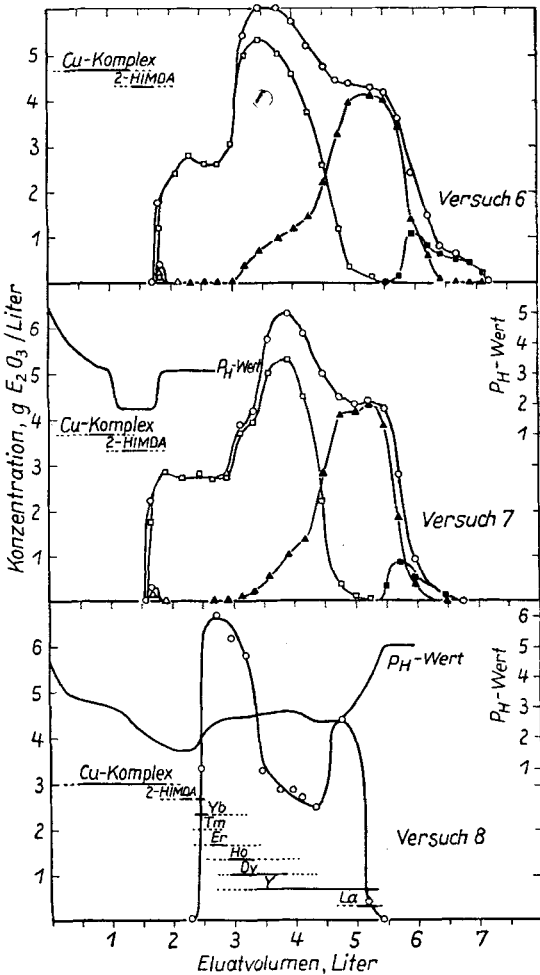


Abb. 5. Komplexelution über Cu-Komplex. ● Yttererden, △  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , □  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , ▲  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , ■  $\text{La}_2\text{O}_3$

2-HIMDA in anderer Beziehung einen völlig andersartigen Verlauf nimmt, als die Elution mittels der bisher untersuchten übrigen Komplexone. So beginnen die Elutionsbanden der Seltenen Erden erst dann zu wandern, nachdem eine größere Menge Elutionslösung die Trennsäule durchlaufen hat; die ersten Fraktionen enthalten nur sehr

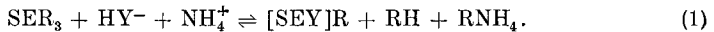
Auffallend und bemerkenswert ist es aber, daß die Elution mittels



wenig freie Säure, alsdann folgen Fraktionen, welche einen größeren Gehalt an freier Säure aufweisen als das Elutionsmittel. Ferner folgen die Seltener Erden beim Passieren des in der  $\text{Cu}^{++}$ -Form vorliegenden Säulenteils den Kupferionen nicht unmittelbar, sondern von diesen getrennt durch eine zunächst stattfindende Elution von freiem Komplexon. Die  $p_{\text{H}}$ -Werte der Eluatfraktionen stehen mit diesen Befunden in Einklang.

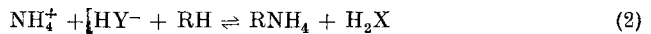
Das folgende im einzelnen noch erweiterungsfähige und unter Vernachlässigung der heterogenen Natur der beteiligten Gleichgewichte aufgestellte Reaktionsschema dürfte unsere bisherigen, an der  $\beta$ -Oxyäthyliminodiessigsäure erhaltenen Ergebnisse gut wiedergeben. (Hierin bedeutet Y = Anion der 2-HIMDA, R = aktive anionische Ladung am Festionengerüst des Austauschers.)

Zwischen  $p_{\text{H}}$  4–8 liegt die 2-HIMDA vorherrschend als  $\text{HY}^-$  in Lösung vor. Bei der Elution werden in der SE-Säule zunächst kationische Komplexe, die salzartig am Austauscher gebunden bleiben, gebildet:

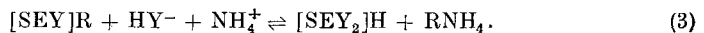


Dies erklärt die Tatsache, daß bei der Elution zunächst nahezu reines Wasser aus der Säule fließt und die 2-HIMDA praktisch völlig zurückgehalten wird. Gleichzeitig wandert die untere Erdenfront nur in sehr geringem Ausmaß, während die Erden von der Spitze der Säule entsprechend wenig nach unten nachwandern. Das „Erdenspektrum“ wird also zunächst etwas zusammengedrängt. Als dann steigt die Säurekonzentration im Eluat an, wie die Änderung des  $p_{\text{H}}$ -Wertes während der Elution andeutet.

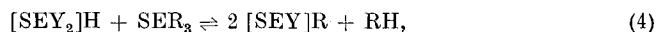
In diesem Stadium kommt das Gleichgewicht



zum Ausdruck. Nebenher setzen sich die am Kopf der Säule nach Gl. (1) gebildeten Komplexe mit weiterem Elutionsmittel zu anionischen Komplexen um



$[\text{SEY}_2]_3\text{H}$  reagiert beim Abwärtswandern in der Säule mit Austauscher in der  $\text{SE}^{+++}$ -Form

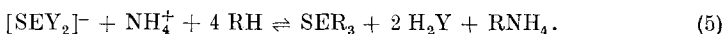


wonach sich RH wieder in das Gleichgewicht (2) einschalten kann.

Es ist unwahrscheinlich, daß sich während der Elution größere Belegungsdichten an RH bilden. Vielmehr dient ein Teil des Elutions-

mittels einfach als Puffersubstanz, was auch erklärt, daß der Durchbruch der Erden erst dann erfolgt, wenn der gesamte Austauscher in die  $\text{NH}_4^+$ -Form übergeführt ist.

Weiterhin stellt der Austauscher für den kationischen Komplex  $[\text{SEY}]^+$  wahrscheinlich eine wesentlich größere Kapazität zur Verfügung als für die einfachen hydratisierten Seltenerd-Ionen, so daß ein Zusammendrängen des Erdenspektrums zu Beginn der Elution erklärbar wird. Erst wenn nahezu alle Komponenten in der Form des kationischen Komplexes vorliegen, wandert dieses Erdenspektrum unter allmählicher Auflösung in einzelne SE-Banden durch die Säule. Dann vollzieht sich die Trennung im wesentlichen in der Reihenfolge der Ionenradien und nach Maßgabe der Komplexstabilitäten. Gelangt der nach Gl. (3) gebildete anionische Komplex mit Austauscher in der  $\text{H}^+$ -Form in Kontakt (unterer Säulentheil), so wird er zerlegt nach:

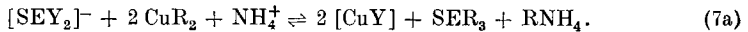
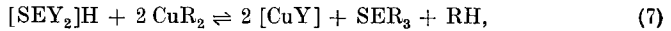
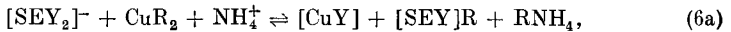
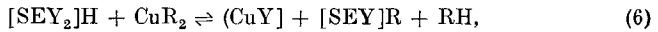


(5) wird dem experimentellen Befund gerecht, daß bei der Elution der Erden durch den in der  $\text{H}^+$ -Form vorliegenden Austauscherteil nach den ersten Fraktionen (die aus fast reinem Wasser bestehen), plötzlich Säure im Eluat auftritt, und zwar in viel höherer Konzentration, als ursprünglich im Elutionsmittel eingesetzt wurde.

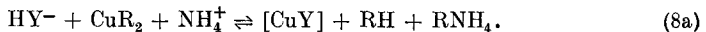
Die im Austauscher nach (1) und (4) entstandene Austauscherdichte in der  $\text{H}^+$ -Form (RH) werden nach (2) durch weiteres Elutionsmittel in Austauscher in  $\text{NH}_4^+$ -Form umgewandelt. Ist auch diese Umwandlung schließlich praktisch vollzogen, dann steigt die Erdenkonzentration im Eluat sprunghaft an, denn nunmehr steht eine höhere  $\text{HY}^-$ -Konzentration zur Komplexbildung zur Verfügung. Dieser sprunghafte Anstieg der Erdenkonzentration tritt je nach Länge der  $\text{H}^+$ -Säule früher oder später auf (Versuch 2 und 3). Damit steht im Einklang, daß der  $\text{p}_\text{H}$ -Wert in den Eluaten viel niedriger ist, als der  $\text{p}_\text{H}$ -Wert des Elutionsmittels. Bemerkenswert ist überdies, daß der Konzentrationsanstieg der Erden im Eluat von keiner nennenswerten  $\text{p}_\text{H}$ -Änderung begleitet ist; dies ist offenbar bedingt durch die starke Pufferwirkung des Systems, denn bei  $\text{p}_\text{H}$ -Werten von 3–3,5 liegen etwa gleiche Anteile  $\text{HY}^-$  und  $\text{H}_2\text{Y}$  vor.

Eluiert man die Erden durch eine nachfolgende Säule in der  $\text{Cu}^{++}$ -Form, so ist folgendes zu beachten: Zunächst wird nach Gl. (1) und (3) dem Elutionsmittel  $\text{HY}^-$  entzogen, Wasser fließt ab und die Trennfläche Austauscher in  $\text{SE}^{+++}$ -Form gegen Austauscher in  $\text{Cu}^{++}$ -Form wandert nicht. Später beginnen die Erden zu wandern und schieben

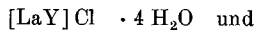
die  $\text{Cu}^{++}$ -Ionen, indem diese vom Austauschverdrängt werden, vor sich her, der Cu-Komplex der 2-HIMDA verläßt die Säule. Ist alles Kupfer aus der Säule eluiert, so folgen alsdann nicht — wie es bei Verwendung der EDTA als Elutionsmittel geschieht — die Erden, sondern es tritt eine Eluatfraktion mit freier Säure auf, erst dann folgen die SE-Komplexe, und der  $p_{\text{H}}$ -Wert, der vorübergehend gesunken war, erreicht wieder seinen normalen Wert von 3–3,5. Dies bedeutet offenbar: Beim Austausch SE-Komplex—Cu-Komplex werden Wasserstoffionen aus den an sich schwach sauren  $[\text{SEY}_2]\text{H}$ -Komplexen abgespalten unter teilweiser Bindung an den Austauscher und Bildung von RH. Diese Vorgänge können etwa wie folgt beschrieben werden:



Alle diese Vorgänge überlagern sich einander. Die  $\text{H}^+$ -Konzentration wird hierdurch aber niemals hinreichend werden, um jene Mengen an freier Säure zu bilden, welche im Anschluß an den Cu-Komplex aus der Säule austreten. Hinzu kommt noch, daß Kupfer viel stabilere Komplexe als die SE-Elemente, und zwar schon in stark saurer Lösung mit 2-HIMDA zu bilden vermag. Dieser Sachverhalt kommt auch in dem Verhältnis der Volumina der Eluate, welche Cu- bzw. SE-Komplex enthalten, zum Ausdruck. Dieses Verhältnis beträgt bei gleichen Äquivalenten  $\text{Cu}^{++}$  und  $\text{SE}^{+++}$  (gleiche Längen der damit beladenen Säulen) etwa 1:2,5; d. h. der an die Erden gebundene 2-HIMDA-Anteil würde zur Bildung der Cu-Komplexe nach Gl. (7) bzw. (7a) nicht ausreichen. Es darf deshalb gefolgert werden, daß die in Lösung befindlichen Anteile an  $\text{H}_2\text{Y}$  und  $\text{HY}^-$  zusätzlich zur Cu-Komplexbildung beitragen, so daß an die Gleichgewichte (6), (6a), (7), (7a) die folgenden Gleichgewichte (8) und (8a) angeschlossen werden können, woraus sich zwanglos die Bildung von  $\text{H}^+$ -Ionen ergibt:

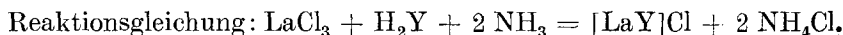


Die im vorstehenden kurz umrissene Darstellung des Elutionsvorganges konnte einstweilen durch die Darstellung der kationischen Komplexe



(Y = Anion der 2-HIMDA) wesentlich gestützt werden. Auch für die Existenz der anionischen Komplexe haben wir durch ihr Verhalten an Anionenaustauschern bereits experimentelle Hinweise erlangen können.

### Darstellung der Verbindung $[\text{LaY}]\text{Cl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$



0,1 Mol  $\text{LaCl}_3$ , 0,1 Mol 2-HIMDA und 0,2 Mol  $\text{NH}_3$  werden zu 100 ml gelöst und auf dem Wasserbad zur Hälfte eingedampft. Es fällt ein weißer, schwer filtrierbarer Niederschlag aus. Die Analyse ergab eine Zusammensetzung  $[\text{LaY}]\text{Cl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .

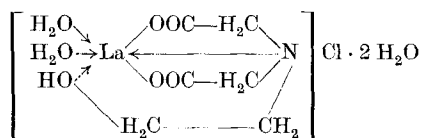
Analyse		
	ber.	gef.
$\text{H}_2\text{O}$	16,9%	17,1%
$\text{La}_2\text{O}_3$	38,6%	38,1%
Cl	8,4%	8,6%

### Darstellung der Verbindung $[\text{LaY}]\text{NO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Die Darstellung erfolgt wie bei  $[\text{LaY}]\text{Cl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  unter Verwendung von  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ .

Analyse		
	ber.	gef.
$\text{H}_2\text{O}$	12,6%	12,6%
$\text{La}_2\text{O}_3$	37,4%	37,5%

Die Komplexnatur beider Verbindungen ist als schwach ausgeprägt zu kennzeichnen.  $[\text{LaY}]\text{NO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  wird bei  $120^\circ\text{C}$  in einer Stufe entwässert, während  $[\text{LaY}]\text{Cl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  bei  $70^\circ\text{C}$  bzw. bei  $120^\circ\text{C}$  je 2 der 4 Wassermoleküle verliert. Für das Tetrahydrat  $[\text{LaY}]\text{Cl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  möchten wir folgende Konstitution vorschlagen:



Ein Eingreifen der OH-Gruppe der 2-HIMDA in die Koordinationssphäre des Zentralatoms wurde bereits von CHABEREK und Mitarbeitern<sup>7)</sup> sowie von SCHWARZENBACH und Mitarbeitern<sup>8)</sup> auf Grund potentiometrischer Messungen festgestellt.

<sup>7)</sup> S. CHABEREK, R. C. COUTNEA u. A. E. MARTELL, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5057 (1952).

<sup>8)</sup> G. SCHWARZENBACH, G. ANDEREGG, W. SCHMEIDER u. H. SENN, Helv. chim. Acta **38**, 1147 (1955).

metrischer Titrationsen von Chelatkomplexen zweiwertiger Kationen mit 2-HIMDA festgestellt<sup>9)</sup>.

<sup>9)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen wurden von uns zahlreiche weitere kationische und auch anionische Komplexe der Seltenen Erden in kristallisierter Form dargestellt.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Januar 1957.