

Trennung der Seltenen Erden durch flüssigen Ionenaustausch. VI*)

Die Extraktion einiger Seltener Erden mit Trioctylamin aus komplexierter wäßriger Phase

VON GERHARD WERNER, ROLF ALTENDORF und HEINZ HOLZAPFEL

Mit 11 Abbildungen

Herrn Professor Dr. Leopold Wolf zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Seltene Erden können mit Trioctylamin in Benzol aus wäßrigen, Lithiumnitrat-haltigen Lösungen extrahiert werden. Die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von der Ordnungszahl erlaubt eine Anwendung von Komplexbildnern in der wäßrigen Phase zur Verbesserung der Trennung. Durch CRAIG-Verteilung gelingt die Herstellung von neodymfreien Praseodym-Fractionen. Eine vollständige Trennung ist wegen der kleinen Trennfaktoren bzw. zu geringen Zahl von durchgeführten Verteilungsschritten nicht möglich.

Einleitung

Neben der Methode des Ionenaustauschs hat in letzter Zeit auch die Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen für die Trennung der Seltenen Erden (SE) eine große Bedeutung erlangt. Als Extraktionsmittel dienen vor allem phosphororganische Verbindungen, es werden aber auch langkettige Amine verwendet, die als flüssige Anionenaustauscher wirken. Diese wurden z. B. von BROWN^{1) 2)}, MOORE³⁾, ICHIKAWA⁴⁾ sowie WOLF u. Mitarb.⁵⁾ untersucht.

*) V. Mitteilung: H. HOLZAPFEL, LE VIET LAN u. G. WERNER, J. Chromatogr. [Amsterdam], (im Druck).

¹⁾ K. B. BROWN, C. F. COLEMAN, D. J. CROUSE u. A. D. RYON, US Atomic Energy Comm. Report ORNL — 2346 (1957); ORNL — 2306 (1957).

²⁾ D. J. CROUSE u. K. B. BROWN, Ind. Engng. Chem. **51**, 1461 (1959).

³⁾ F. L. MOORE, Analytic. Chem. **33**, 748 (1961).

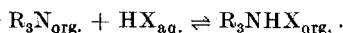
⁴⁾ F. ICHIKAWA, Bull. chem. Soc. Japan **34**, 183 (1961).

⁵⁾ H. SCHREIBER, Dissertation, Leipzig 1962. W. MATZEL, Dissertation, Leipzig 1962. L. WOLF, W. MATZEL u. H. SCHREIBER, Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig, math.-naturwiss. R., **14**, 551 (1965).

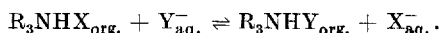
Letztere untersuchten die Extraktionseigenschaften tertiärer Amine und gaben die Grundlage für diese Untersuchung.

1. Seltenerd-Extraktion mit Aminen (flüssiger Anionenaustausch)

Langkettige Amine in einem organischen Lösungsmittel sind in der Lage, Säuren zu extrahieren und bilden bei entsprechender Kettenlänge wasserunlösliche Ammoniumsalze:



Entsprechend verschiedener Assoziationstendenzen der Anionen können diese gegeneinander ausgetauscht werden:



Dieses Austauschverhalten tritt auch bei den Anionen komplexer Metallsäuren auf. So werden die Seltenen Erden aus Chlorid-³⁾, Sulfat-^{6) 8)} und Nitrat-Lösungen^{1) 4) 5) 7)} extrahiert. Die Extraktion aus Nitratlösungen ist im Falle der Anwendung tertiärer Amine durch Gl. (1) zu beschreiben:



In verdünnter wäßriger Lösung liegen die Ionen der Seltenen Erden in hydratisierter Form vor. Aus solchen Lösungen erfolgt praktisch keine Extraktion. Bei Anwendung von Nitraten, besonders geeignet sind die von kleinen bzw. mehrwertigen Kationen, die selbst nicht zur Nitratkomplexbildung und damit zur Extraktion befähigt sind, nehmen die Verteilungskoeffizienten für Seltene Erden beträchtlich zu

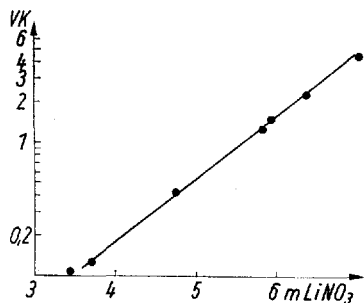


Abb. 1. Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten für Praseodym von der Lithiumnitrat-Konzentration der wäßrigen Phase

in der Erhöhung der Nitratkonzentration, die die Bildung von Teilchen der Art $[SE(NO_3)_{3+n}]^{n-}$ fördert, als auch in der Abnahme der Konzentration des „freien Wassers“, das durch Hydratbildung mit dem Aussalzer verbraucht wird. Durch Verteilungsmessungen und präparative Untersuchungen wurde gezeigt⁵⁾, daß beim flüssigen Anionenaustausch Teilchen der Art $[SE(NO_3)_6]^{3-}$ ausgetauscht werden.

Bei konstanter Lithiumnitratkonzentration sind die Verteilungskoeffizienten

⁶⁾ C. F. COLEMAN, K. B. BROWN, J. G. MOORE u. K. A. ALLAN, Proc. 2nd UN Internat. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf 1958, Bd. 28, S. 278–288.

⁷⁾ W. G. GRUZENSKI u. G. T. ENGEL, Trans. metallurg. Soc. AIME, **215**, 738 (1959).

⁸⁾ A. C. RICE u. C. A. STONE, US Bureau of Mines, Rept. of Inv. **5923** (1961).

der Seltenen Erden etwas von der Salpetersäurekonzentration der wäßrigen Phase abhängig. Abb. 2 zeigt, daß die Verteilungskoeffizienten mit steigender HNO_3 -Konzentration abnehmen, weil bei höherem Gehalt an Salpetersäure diese mit den Nitratokomplexen um das Amin konkurriert.

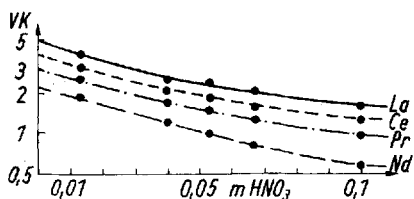


Abb. 2. Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten für Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym von der Salpetersäurekonzentration der wäßrigen Phase

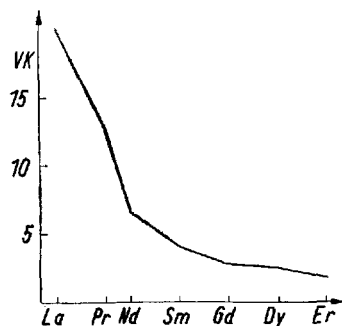


Abb. 3. Verteilungskoeffizienten einiger Seltener Erden bei der Extraktion mit Trioctylamin (0,3 m in Benzol) aus Lithiumnitratlösungen⁵⁾

Bei der Extraktion mit tertiären Aminen wurde gefunden⁵⁾, daß die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von der Ordnungszahl des Seltenerdmetalls im allgemeinen unregelmäßig ist, bei Trioctylamin dagegen mit steigender Ordnungszahl ein Abfall der Verteilungskoeffizienten eintritt (Abb. 3).

2. Extraktion aus komplexierter wäßriger Phase

Bei der Trennung der Seltenen Erden durch Kationenaustausch mit Komplexelution nutzt man die einander unterstützenden Effekte der unterschiedlichen Affinität zum Harz und der Komplexstabilität in der Lösung aus. Eine ähnliche Arbeitsweise ist bei der Extraktion im allgemeinen nicht möglich, da Extrahierbarkeit und Komplexstabilität meist parallel verlaufen. Nur bei solchen Extraktionsmitteln, bei denen die Verteilungskoeffizienten mit steigender Ordnungszahl abnehmen, kann durch Komplexierung der wäßrigen Phase eine Verbesserung der Trennung erzielt werden. Dies ist z. B. der Fall bei Dinonylnaphthalinsulfonsäure⁹⁾ und primären Aminen im Sulfat-System¹⁰⁾. Für die Yttererden tritt bei niedriger Azidität auch bei der Tributylphosphat-Extraktion eine Verbesserung der Trennung ein¹¹⁾. Aus

⁹⁾ G. WERNER, J. Chromatogr. [Amsterdam], im Druck.

¹⁰⁾ D. J. BAUER u. A. C. RICE, US Bureau of Mines, Rept. of Inv. 6242 (1963).

¹¹⁾ W. A. MICHAILOW, W. G. TORGOW u. N. F. MELECHINA, Z. neorg. Chem. 6, 1457 (1961).

der erhaltenen Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von der Ordnungszahl bei der Extraktion mit Trioctylamin kann eine Erhöhung der Trennfaktoren durch Komplexbildung in der wäßrigen Phase erwartet werden.

Nimmt man an, daß in der organischen Phase die Teilchen $SE(NO_3)_4^-$, $SE(NO_3)_5^{2-}$ und $SE(NO_3)_6^{3-}$ vorliegen können, so ergibt sich für den Verteilungskoeffizienten bei Abwesenheit eines Komplexbildners

$$VK = \frac{\sum_{m=1}^{m=3} [SE(NO_3)_{3+m}^{m-}]_{org.}}{\sum_{n=0}^{n=6} [SE(NO_3)_n^{3-n}]_{aq.}} = \frac{[SE]_{org.}}{[SE]_{aq.}} \quad (2)$$

Ein Zusatz eines Komplexbildners vom Typ der Äthylendiamintetraessigsäure (H_4Y) bewirkt, daß der Verteilungskoeffizient absinkt¹¹⁾

$$VK' = \frac{\sum_{m=1}^{m=3} [SE(NO_3)_{3+m}^{m-}]_{org.}}{\sum_{n=0}^{n=6} [SE(NO_3)_n^{3-n}]_{aq.} + [SEY^-]_{aq.}} = \frac{[SE]_{org.}}{[SE]_{aq.} (1 + K_K \cdot [Y^{4-}] Q^{-1})} \quad (3)$$

$$= \frac{VK}{1 + K_K [Y^{4-}] Q^{-1}}$$

Hierin bedeuten:

$$K_K = \frac{[SEY^-]}{[SE^{3+}][Y^{4-}]}, \quad Q = 1 + \sum_{n=1}^{n=6} \eta_n [NO_3^-]^n, \quad \eta_n = \frac{[SE(NO_3)_n^{3-n}]}{[SE^{3+}][NO_3^-]^n}$$

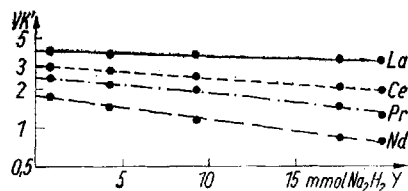


Abb. 4. Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten für Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym von der Konzentration an Äthylendiamintetraessigsäure in der wäßrigen Phase

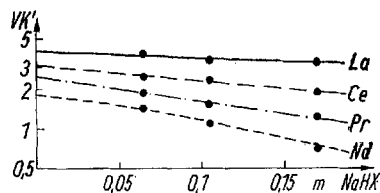


Abb. 5. Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten für Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym von der Konzentration an Hydroxyäthyliminodiacetic acid in der wäßrigen Phase

In den Abb. 4 und 5 ist diese Abnahme der Verteilungskoeffizienten mit steigender Komplexbildnerkonzentration für die Elemente Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym gezeigt. Als Komplexbildner dienten Äthylendiamintetraessigsäure bzw. Hydroxyäthyliminodiacetic acid, nachdem vorher bewiesen wurde, daß weder die Anionen dieser Komplexbildner noch die Komplexe selbst von Trioctylamin in meßbarer Menge extrahiert werden.

Für die Trennfaktoren zwischen zwei benachbarten Elementen der Seltenerd-Reihe ergibt sich

bei Komplexbildnerabwesenheit $\alpha_B^A = \frac{VK^A}{VK^B}$

bei Komplexbildneranwesenheit $\alpha_B^A = \frac{VK'^A}{VK'^B} = \frac{VK^A}{VK^B} \cdot \frac{1 + K_K^B [Y^{4-}] (Q^B)^{-1}}{1 + K_K^A [Y^{4-}] (Q^A)^{-1}}$ (4)

und bei hoher Ligandkonzentration $\alpha_B^A \approx \frac{VK^A}{VK^B} \cdot \frac{K_K^B}{K_K^A}$ (für $Q^A \approx Q^B$).

Diese Beziehungen sind für die Ionenaustauschtrennung bereits mehrfach überprüft worden¹²⁾.

Ist im Falle der Seltenen Erden das Element A das leichtere, so bildet es im allgemeinen die instabileren Komplexe. Ist der Trennfaktor bei Komplexbildnerabwesenheit $\alpha_B^A > 1$, so resultiert durch die Komplexierung der wäßrigen Phase eine Vergrößerung von α_B^A . Der Zusammenhang zwischen α_B^A und der Ligandkonzentration ist in Abb. 6 dargestellt. In Abb. 7 sind die ex-

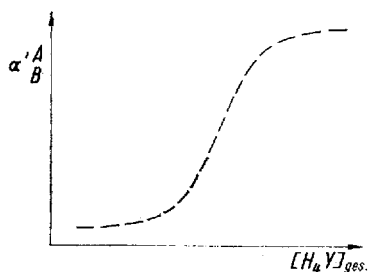


Abb. 6. Änderung des Trennfaktors mit steigender Komplexbildnerkonzentration (Gl. 4)

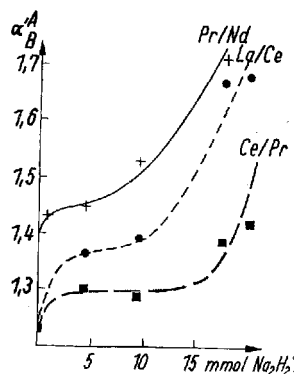


Abb. 7. Änderung der Trennfaktoren für Pr/Nd, La/Ce und Ce/Pr mit steigender Konzentration an Äthylendiamintetraessigsäure in der wäßrigen Phase

perimentell erhaltenen Trennfaktoren in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration für Äthylendiamintetraessigsäure wiedergegeben. Es ist ersichtlich, daß unter unseren Arbeitsbedingungen der maximal mögliche Trennfaktor noch nicht erreicht wurde. Dies ist aus zwei Gründen erklärlich. Einmal nehmen bei sehr großen Ligandkonzentrationen die Verteilungskoeffi-

¹²⁾ J. MASSONNE, Oesterr. Chemiker-Ztg. 60, 16 (1959).

zienten zu sehr ab und zweitens ist die Löslichkeit der Komplexbildner bzw. der Komplexe begrenzt. Bei der Verwendung von Hydroxyäthyliminodisessigsäure als Komplexbildner wurden ähnliche Ergebnisse erhalten.

Wegen der hohen Lithiumnitratkonzentration in der wäßrigen Phase war eine exakte Bestimmung der pH-Werte und damit eine Vorausberechnung der Verteilungskoeffizienten und Trennfaktoren nicht möglich.

3. Multiplikative Verteilung

Die Trennung eines Mehrkomponentengemischs ist mit Hilfe der CRAIG-Verteilung möglich. Bei bekannten Verteilungskoeffizienten kann man im Falle idealer Verteilung nach HECKER¹³⁾ die Verteilungskurven konstruieren.

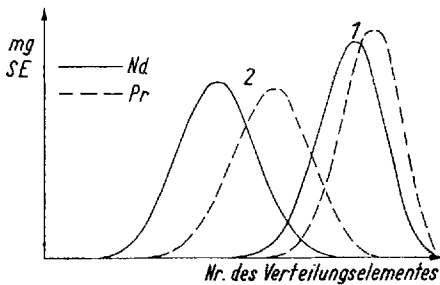


Abb. 8. Verteilungskurven nach HECKER¹³⁾ bei vorgegebenem Verteilungskoeffizient

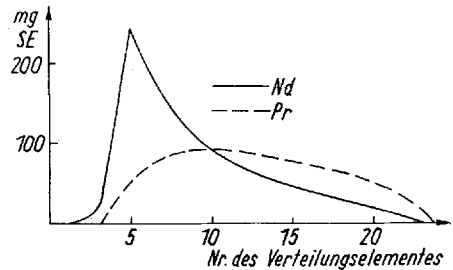


Abb. 9. CRAIG-Verteilung von Praseodym und Neodym mit Trioctylamin aus Calciumnitrat-Lösung⁵⁾

In Abb. 8 sind hierfür die Kurven bei Komplexbildnerabwesenheit mit $VK^{Pr} = 5,3$ und $VK^{Nd} = 3,8$ (1) und für Komplexbildneranwesenheit mit $VK^{Pr} = 1,45$ und $VK^{Nd} = 0,82$ (2) dargestellt. Die Verbesserung des Trennergebnisses ist zwar gering,

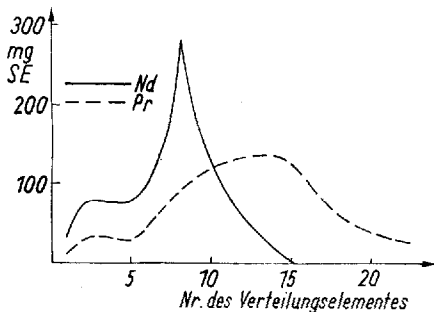


Abb. 10. CRAIG-Verteilung von Praseodym und Neodym mit Trioctylamin aus Lithiumnitrat-Lösung unter Zusatz von Äthylendiamintetraessigsäure zur wäßrigen Phase

aber erkennbar. Demgegenüber zeigen die experimentell erhaltenen Kurven einen anderen Verlauf [Abb. 9 bei Abwesenheit⁵⁾, Abb. 10 bei Anwesenheit von Äthylendiamintetraessigsäure].

Dieses von den idealen Kurven abweichende Verhalten ist auf folgende Weise zu erklären:

¹³⁾ E. HECKER, „Verteilungsverfahren in Laboratorien“, Verlag Chemie, GMBH, Weinheim/Bergstraße 1955.

1. Im ersten Element ist zu Beginn der Verteilung ein großer Überschuß an Seltenen Erden gegenüber der überhaupt möglichen extrahierbaren Menge vorhanden. Die Verteilungskoeffizienten werden folglich in den ersten Verteilungsschritten bedeutend kleiner als bei den Einzelversuchen sein und erst allmählich ansteigen.

2. Bei Komplexbildneranwesenheit ist die Menge an freiem und gebundenem Ligand in jedem Element und nach jedem Verteilungsschritt verschieden.

3. In den ersten fünf Verteilungselementen sinkt bei Komplexbildneranwesenheit durch die Komplexbildung der pH-Wert der wäßrigen Lösung, wodurch Komplexe des Typs $H[SEY]$ ausfallen. Entsprechend dem Dissoziationsgleichgewicht löst sich der Niederschlag nach einigen Verteilungsschritten allmählich auf.

Berücksichtigt man, daß bei Komplexbildneranwesenheit in den ersten fünf Elementen die Verteilung durch Niederschlagsbildung gestört ist und eine vergleichbare Extraktion erst ab sechstem Element erfolgt, stellt man fest, daß durch die Komplexbildung die Maxima der Substanzmengen in vordere Verteilungselemente verschoben werden und die Trennung verbessert wird. Allerdings ist auch hier für das Paar Praseodym—Neodym keine vollständige Trennung möglich; es gelang aber, einen bestimmten Teil des Praseodyms in reiner Form zu erhalten.

4. Praktischer Teil

a) Einzelversuche

Zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten wurden je 15 ml wäßrige und organische Phase 20 Minuten geschüttelt und nach der Phasentrennung der Seltenerd-Gehalt bestimmt. Die organische Phase bestand aus einer Trioctylaminlösung in Benzol (10 Vol.%), die vorher mit Salpetersäure so ins Gleichgewicht gesetzt wurde, daß bei der Extraktion die Azidität der wäßrigen Phase konstant blieb. Die wäßrige Phase war 10^{-2} m an HNO_3 , 6,35 m an $LiNO_3$, $0-2 \cdot 10^{-2}$ m an Äthylendiamintetraacetat (Na_2H_2Y) bzw. $0-1,5 \cdot 10^{-3}$ m an Hydroxyäthyliminodiacetat ($NaHX$) und $1,8 \cdot 10^{-2}$ m an dem betreffenden Seltenerdion. Aus der organischen Phase wurden die Seltenen Erden durch mehrmaliges Schütteln mit 2 n HNO_3 reextrahiert und komplexometrisch gegen Xylenorange titriert¹⁴). Der Seltenerdgehalt der wäßrigen Phase wurde im allgemeinen durch Differenzbildung ermittelt, nachdem in ausgewählten Fällen die Zulässigkeit dieser Methode durch photometrische SE-Bestimmung in der wäßrigen Phase gesichert wurde.

b) CRAIG-Verteilung

Die verwendete Apparatur bestand aus 22 Verteilungselementen (Abb. 11). Die Gleichgewichtseinstellung erfolgte durch 20minütiges Schwenken des Verteilungsrohrs um $\pm 30^\circ$.

¹⁴) R. PRĚBIL, „Komplexometrie“ VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1960.

Die wäßrige Phase bestand aus 5 ml 0,2 m Äthylendiamintetraacetat ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) und 20 ml 7,9 m LiNO_3 -Lösung. Im ersten Verteilungselement befanden sich außerdem 1,37 g Nd und 1,60 g Pr als Nitrats gelöst. Als organische Phase diente 0,3 m benzolische Trioctylaminlösung, die vorher mit HNO_3 ins Gleichgewicht gesetzt wurde. Nach jeder Gleichgewichtseinstellung wurde durch Schwenken der Verteilungsbatterie die organische Phase ins nächste Verteilungselement überführt und in das erste Element frische organische Phase eingeführt.

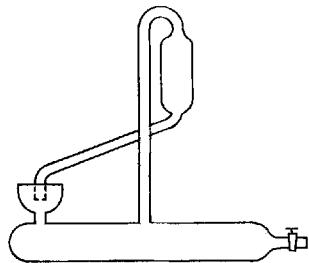


Abb. 11. Verteilungselement in Schüttelstellung

Die Seltenen Erden in jedem Element wurden nach Beendigung der Verteilung gemeinsam bestimmt. Aus der organischen Phase wurden sie, wie oben beschrieben, entfernt und aus der wäßrigen Phase als Hydroxide nach oxydativer Zerstörung der Äthylendiamintetraessigsäure mit Perhydrol gefällt¹⁵⁾. Nach Auflösung in HNO_3 und Vereinigung mit dem Anteil der organischen Phase wurden Praseodym und Neodym mit dem Universalspektralphotometer VSU-1 des VEB Carl Zeiss, Jena, bestimmt⁵⁾.

¹⁵⁾ P. N. PALEI, u. N. I. UDALTSOWA, Z. analitičeskoj Chim. **16**, 649 (1961).

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

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Januar 1966.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, 705 Leipzig, Permoserstraße 15; für den Anzeigenteil DEWAG-Werbung Leipzig, 701 Leipzig, Brühl 34-40, Ruf 29740. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 4; Verlag Johann Ambrosius Barth, 701 Leipzig, Salomonstraße 18B; Fernruf 27681 und 27682. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 1395 des Presseamtes beim Vorsitzenden des Ministerrates der DDR

Printed in Germany



Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 199/66