

TRENNUNG DER SELTENEN ERDEN DURCH FLÜSSIGEN IONENAUSTAUSCH

IV. SELTENERDTRENNUNG DURCH PAPIERCHROMATOGRAPHIE MIT UMGEKEHRTEN PHASEN UND KOMPLEXELUTION*

GERHARD WERNER

Institut für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität, Leipzig (D.D.R.)

(Eingegangen den 18. Oktober 1965)

Mit Dinonylnaphthalinsulfonsäure (DNNSS,HD) in Heptan imprägniertes Chromatographierpapier kann als stationäre Phase für eine Trennung von Metallionen verwendet werden¹. Auch die Ionen der Seltenen Erden werden von so behandeltem Papier zurückgehalten². Es finden Austauschreaktionen nach folgender Gleichung (1) statt:



Das Verhalten der Seltenen Erden gegenüber dem Austauscherpapier ist als echter Ionenaustausch zu beschreiben und zeigt weitgehende Analogie zum Ionenaustauschharzsystem³. Bei der Elution mit Salzsäure sind die R_F -Werte benachbarter Seltener Erden nahezu gleich, so dass eine Trennung praktisch nicht möglich ist. Dagegen kann durch Anwendung komplexbildender Elutionsmittel eine beträchtliche Verbesserung der Trennung erreicht werden. Hierüber wird im folgenden berichtet.

PRAKTISCHER TEIL

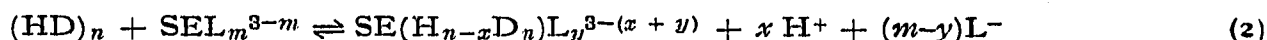
Dinonylnaphthalinsulfonsäure wurde durch Alkylierung von Naphthalin mit Nonen und anschließende Sulfonierung hergestellt⁴. Mit einer Heptanlösung von DNNSS wurde Chromatographierpapier Schleicher & Schüll 2043b 30 Sec. imprägniert und anschliessend an der Luft getrocknet. 5–10 μg der Seltenen Erden (VEB Stickstoffwerk Piesteritz) wurden am Startpunkt 5 cm vom Elutionsmittel entfernt aufgegeben. Die Chromatographie wurde absteigend durchgeführt. Als Elutionsmittel dienten Milchsäure bzw. α -Hydroxyisobuttersäure, die mit Ammoniak auf den gewünschten pH-Wert und damit die gewünschte Ligandkonzentration gebracht wurden. Die Chromatogramme wurden durch Besprühen mit einer 0.1%igen alkoholischen, ammoniakhaltigen Lösung von 1-(2-Pyridyl-azo)-2-naphthol entwickelt. Die Flecke müssen sofort markiert werden, da sie schnell verblassen.

* Auszugsweise zur Chemiedozententagung der DDR in Potsdam am 8. Juli 1965 vorge-tragen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei der papierchromatographischen Trennung der Seltenen Erden an mit DNNSS imprägniertem Chromatographierpapier besitzen die leichten Erden kleinere R_F -Werte als die schweren². Durch Komplexierung der wässrigen Phase können demnach zwei einander unterstützende Effekte zur Trennung ausgenutzt werden, nämlich (1) die unterschiedliche Affinität der Erden zum DNNSS-Papier ($La > Lu$) und (2) die unterschiedliche Stabilität der Komplexe in der wässrigen Phase ($Lu > La$).

Die Austauschreaktion lässt sich wie folgt formulieren:



Hierin bedeuten: n den Assoziationsgrad der Dinonylnaphthalinsulfonsäure, m die Ligandenzahl in der wässrigen Phase, y die Ligandenzahl in der organischen Phase, x die pro Seltenerdion ausgetauschte Zahl Wasserstoffionen, SE ein beliebiges Ion der Seltenen Erden, L den negativ einwertigen Rest des Komplexbildners.

In den Gleichungen (1) und (2) wurde zur Vereinfachung die teilweise Anwesenheit von DNNSS in einer Alkaliform nicht berücksichtigt. Solange bei niedrigem pH-Wert gearbeitet wird, nehmen Alkaliionen nicht am Austausch teil. Bei der Verwendung von DNNSS-Papier in der H^+ - und NH_4^+ -Form treten bei gleichen Elutionsbedingungen praktisch die gleichen R_F -Werte auf (Tabelle I).

TABELLE I

R_F -WERTE VON La, Ce, Pr, Nd BEI DER ELUTION MIT 0.2 M MILCHSÄURE (pH = 3.0) AN DNNSS-PAPIER

	La	Ce	Pr	Nd
DNNSS H^+ -Form	0.27	0.46	0.56	0.61
DNNSS NH_4^+ -Form*	0.27	0.43	0.58	0.62

* DNNSS-Papier in der H^+ -Form wurde 30 Sec. mit halbkonz. Ammoniak imprägniert.

Die Fig. 1 und 2 zeigen die Abhängigkeit der $\log R_M$ -Werte von der Ligandkonzentration im Elutionsmittel für α -Hydroxyisobuttersäure bzw. Milchsäure ($R_M = 1/R_F - 1$). Mit steigender Ligandkonzentration nehmen die $\log R_M$ -Werte ab. Bei diesen Versuchen wurde ohne Zusatz eines indifferenten Elektrolyten gearbeitet. Wegen der laufenden Änderung der Ionenstärke sind aus den Neigungen der Geraden der $\log R_M/pL$ -Darstellung keine Schlüsse über die Art der vorhandenen Teilchen zu ziehen. Bei Anwesenheit von $NaClO_4$ im Elutionsmittel steigen die R_F -Werte stark an, d.h. Gleichgewicht (2) wird nach der linken Seite verschoben (Tabelle II). DEELSTRA UND VERBEEK⁵ erhielten mit Ionenaustauscherharzen ähnliche Ergebnisse.

Fig. 3 zeigt die Abhängigkeit der $\log R_M$ -Werte von La, Sm und Ho von der Ligandenkonzentration bei Anwesenheit von 0.203 M $NaClO_4$ im Elutionsmittel.

Der R_M -Wert ist dem Verteilungskoeffizienten VK proportional und dieser lautet:

$$VK = \frac{\sum [SE]_{\text{Papier}}}{\sum [SE]_{\text{Lösung}}} = \frac{\{[SE^{3+}] + [SEL^{2+}] + [SEL_2^+]\}_{\text{Papier}}}{\{[SE^{3+}] + [SEL^{2+}] + [SEL_2^+] + [SEL_3] + [SEL_4^-]\}_{\text{Lösung}}} \quad (3)$$

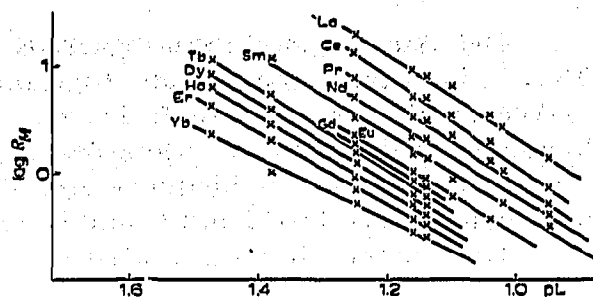
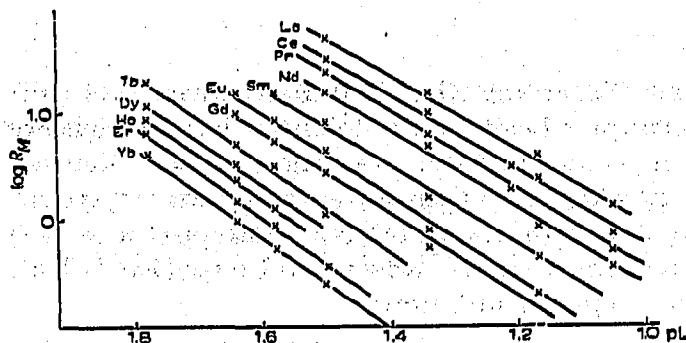


Fig. 1. Abhängigkeit der $\log R_M$ -Werte verschiedener Seltener Erden von pL der α -Hydroxyisobuttersäure. Papier: Schleicher & Schüll 2043 b mit 0.1 F DNNSS in Heptan getränkt.

Fig. 2. Abhängigkeit der $\log R_M$ -Werte verschiedener Seltener Erden von pL der Milchsäure. Papier: siehe Fig. 1.

Addiert man die Konzentrationen der einzelnen Teilchen in einer Phase:

$$\{[SE^{3+}] + [SEL^{2+}] + [SEL_2^+]\}_{\text{Papier}} = [SEL_y^{3-y}] \text{ und}$$

$$\{[SE^{3+}] + [SEL^{2+}] + [SEL_2^+] + [SEL_3] + [SEL_4^-]\}_{\text{Lösung}} = [SEL_m^{3-m}]$$

so wird aus Gl. (3):

$$VK = \frac{[SEL_y^{3-y}]_{\text{Papier}}}{[SEL_m^{3-m}]_{\text{Lösung}}} \quad (4)$$

Hierbei seien y und m als durchschnittliche Ligandenzahlen definiert, die für y zwischen 0 und 2 und für m zwischen 0 und 4 liegen können. Mit Hilfe der Konstanten:

$$K_y = \frac{[SEL_y^{3-y}]}{[SE^{3+}][L^-]^y} \text{ und } K_m = \frac{[SEL_m^{3-m}]}{[SE^{3+}][L^-]^m}$$

erhält man:

$$VK = \frac{K_y \{[SE^{3+}][L^-]^y\}_{\text{Papier}}}{K_m \{[SE^{3+}][L^-]^m\}_{\text{Lösung}}} \quad (5)$$

Die interessierende Neigung der Geraden in Fig. 3 ergibt sich dann zu:

$$\frac{d \log VK}{d pL} = \frac{d \log R_M}{d pL} = m - y \quad (6)$$

TABELLE II

ELUTION DES LANTHANS AN DNNSS-PAPIER (0.112 F DNNSS IN HEPTAN) MIT 0.206 M MILCHSÄURE BEI GEGENWART VON $NaClO_4$ IM ELUTIONSMITTEL

$NaClO_4$ -Konz. (Mol/l)	0	0.05	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0
pH-Wert	3.50	3.44	3.42	3.36	3.30	3.25	3.23
R_F -Wert	0.08	0.23	0.36	0.50	0.68	0.72	0.90

Die Neigungen der Geraden in den Fig. 1 und 2 liegen bei den verschiedenen Elementen zwischen 3.2 und 4.3 und können wegen der nicht konstanten Ionenstärke nicht zur Berechnung von y verwendet werden. Bei etwa konstanter Ionenstärke in Fig. 3 ergeben sich die in Tabelle III angeführten Neigungen $m-y$, die mit den nach Gl. (7) berechneten Werten für m verglichen werden.

$$m = \frac{K_1[L] + 2 K_1 \cdot K_2[L]^2 + 3 K_1 \cdot K_2 \cdot K_3[L]^3 + 4 K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4[L]^4}{1 + K_1[L] + K_1 \cdot K_2[L]^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3[L]^3 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4[L]^4} \quad (7)$$

Die Werte für m wurden mit Hilfe der von DEELSTRA UND VERBEEK angegebenen Stabilitätskonstanten berechnet⁶. Obwohl die Bestimmung von $\log R_M$ und damit auch die von $m-y$ mit gewissen Fehlern behaftet ist, zeigen die aus mehreren Versuchen erhaltenen Werte, dass die durchschnittliche Ligandenzahl in der organischen Phase zwischen 0.2 und 0.5 liegt. Auch an Sulfonsäureaustauschharzen werden partiell komplexierte Seltenerdionen zurückgehalten⁷.

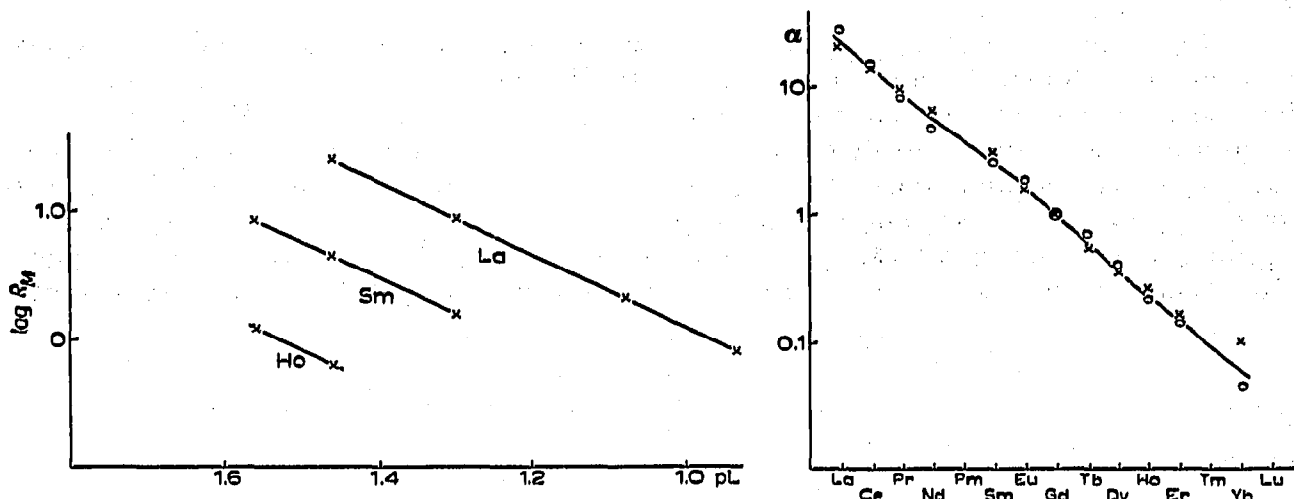


Fig. 3. Abhängigkeit der $\log R_M$ -Werte für La, Sm und Ho von pL der α -Hydroxyisobuttersäure bei Gegenwart von 0.2 M NaClO_4 .

Fig. 4. Vergleich der papierchromatographisch und rechnerisch ermittelten Trennfaktoren für α -Hydroxyisobuttersäure. \times = papierchromatographisch erhaltene Werte; \circ = berechnete Werte.

Die $\log R_M$ -Werte verschiedener Seltener Erden unterscheiden sich bei Abwesenheit eines Komplexbildners im Elutionsmittel nur wenig². Daher sind die grossen Unterschiede bei der Komplexelexution auf die Unterschiede der Komplexstabilitätskonstanten zurückzuführen. Die Fig. 4 und 5 zeigen die papierchromatographisch und rechnerisch⁶ erhaltenen Trennfaktoren in Bezug auf das Element Gadolinium. Für den Trennfaktoren α der Elemente A und B gilt:

$$\alpha_{A^B} = \frac{R_{M'}^B}{R_{M'}^A} = \frac{R_M^B}{R_M^A} \times \frac{1 + \beta_1^A[L] + \beta_2^A[L]^2 + \beta_3^A[L]^3 + \beta_4^A[L]^4}{1 + \beta_1^B[L] + \beta_2^B[L]^2 + \beta_3^B[L]^3 + \beta_4^B[L]^4}$$

mit $R_{M'}$ = R_M -Wert bei Anwesenheit des Komplexbildners, R_M = R_M -Wert bei

TABELLE III
DURCHSCHNITTliche LIGANDENZAHLEN

pL	La			Sm			Ho		
	$\log R_M$	m	$m-y$	$\log R_M$	m	$m-y$	$\log R_M$	m	$m-y$
0.93	-0.07	2.70	} 2.80	—	—	—	—	—	—
1.08	0.35	2.53		—	—	—	—	—	—
1.30	0.95	2.26	} 2.72	0.19	2.85	} 2.94	—	—	—
1.46	zu ungenau			0.66	2.52		} 2.90	-0.23	3.07
1.56	—	—	0.95	2.37	0.09	2.94			

Abwesenheit des Komplexbildners, $\beta_t =$ Produkt der Komplexstabilitätskonstanten $K_1 \cdot K_2 \dots K_t$.

Fig. 4 und 5 zeigen eine gute Übereinstimmung der berechneten und experimentell gefundenen Trennfaktoren. Die Abweichungen bei den letzten Elementen der Lanthanidenreihe liegen an der Schwierigkeit, sehr kleine R_M -Werte genau zu bestimmen bzw. an eventuellen Fehlern der Komplexkonstanten. Diese Betrachtungen setzen voraus, dass die Ligandenkonzentration gegenüber der Seltenerd-konzentration gross ist. Diese Bedingung ist durch die gewählte papierchromatographische Arbeitsweise erfüllt. In Fig. 6 sind die $\log R_M$ -Werte für drei verschiedene Elutionsmittel in Bezug auf das Element Gadolinium aufgeführt. Die durchschnitt-

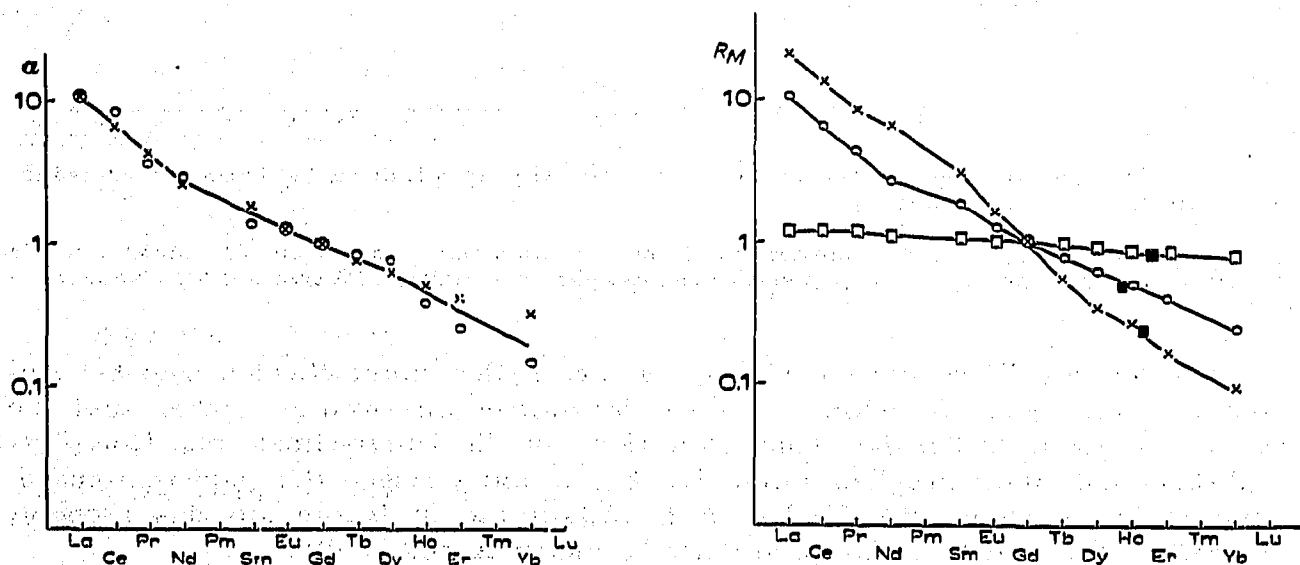


Fig. 5. Vergleich der papierchromatographisch und rechnerisch ermittelten Trennfaktoren für Milchsäure. \times = papierchromatographisch erhaltene Werte; \circ = berechnete Werte.

Fig. 6. R_M -Werte der Seltenern Erden bei der Verwendung verschiedener Elutionsmittel bezogen auf Gadolinium ($R_M 1$). \times = α -Hydroxyisobuttersäure; \circ = Milchsäure; \square = Salzsäure; \blacksquare = Werte für Yttrium.

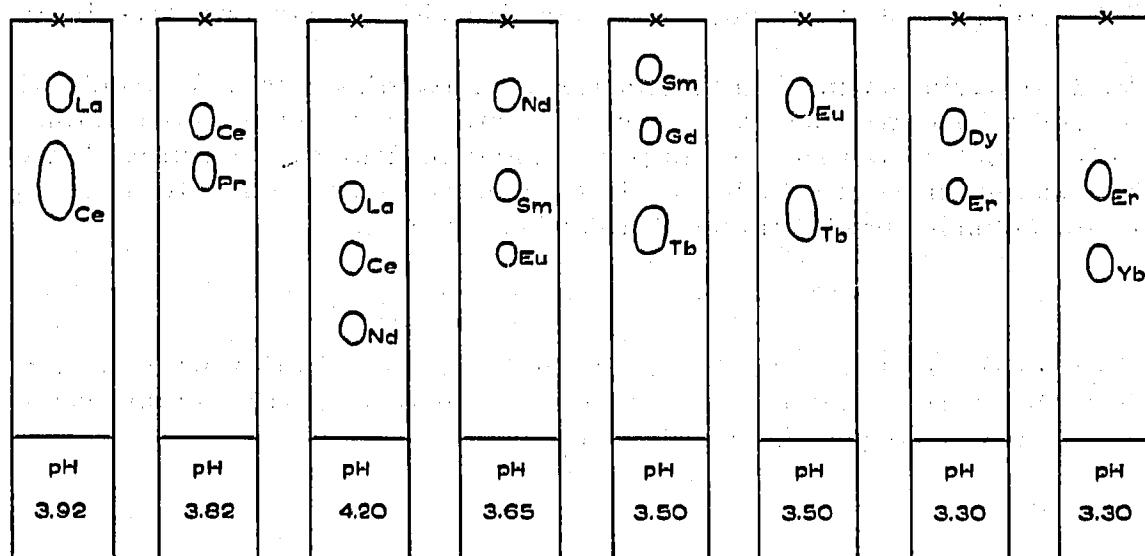


Fig. 7. Papierchromatographische Trennung einiger Seltener Erden bei Elution mit 0.12 M α -Hydroxyisobuttersäure.

lichen Trennfaktoren für benachbarte Elemente betragen 1.03 bei Salzsäure, 1.35 bei Milchsäure und 1.51 bei α -Hydroxyisobuttersäure. Wegen der grösseren Unterschiede der Komplexstabilitäten ist α -Hydroxyisobuttersäure am besten zur Trennung geeignet. Das Element Yttrium ordnet sich entsprechend seinem Ionenradius beim Holmium ein.

Die Fig. 7 und 8 zeigen einige masstabgetreue Chromatogramme, auf denen 2-4 Nachbarelemente getrennt wurden. Es ist möglich, unter den gewählten Elutionsbedingungen beliebige Kombinationen der Elemente Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium,

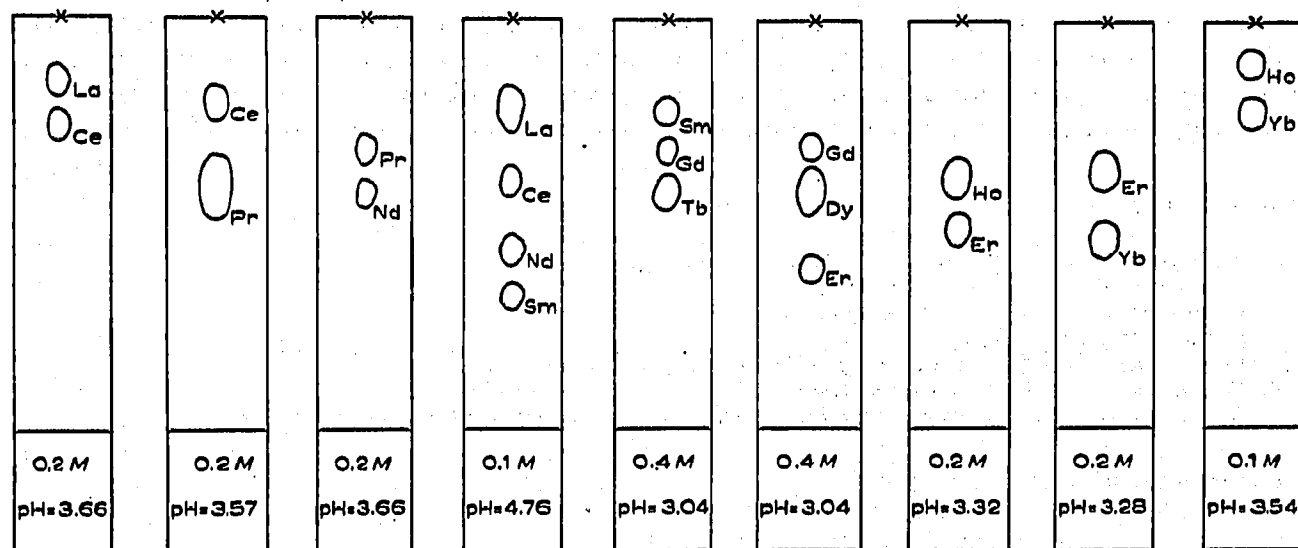


Fig. 8. Papierchromatographische Trennung einiger Seltener Erden bei Elution mit Milchsäure.

Erbium und Ytterbium mit Ausnahme der Paare Eu-Gd, Tb-Dy und Dy-Ho zu trennen.

Eine weitere Verbesserung der Trennung ist zweifellos durch Verwendung solcher Elutionsmittel zu erreichen, bei denen die Unterschiede der Komplexstabilitäten noch grösser sind. Dabei ist allerdings zu beachten, dass die absoluten Werte der Stabilitätskonstanten nicht sehr hoch sein dürfen. Bei sehr stabilen Komplexen besteht keine Möglichkeit der chemischen Indikation der Flecke.

DANK

Dem Direktor des Instituts für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität, Herrn Prof. Dr. H. HOLZAPFEL, danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit und seine stets gewährte Unterstützung.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Dinonylnaphthalinsulfonsäure imprägniertes Chromatographierpapier kann zur Trennung der Seltenen Erden verwendet werden. Bei der Verwendung von komplexbildenden Elutionsmitteln (Milchsäure, α -Hydroxyisobuttersäure) werden die Trennfaktoren durch die Stabilitäten der Seltenerdkomplexe bestimmt. Jeweils 2-4 benachbarte Elemente aus der Reihe Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium und Ytterbium können mit Ausnahme der Paare Eu-Gd, Tb-Dy und Dy-Ho auf einem Chromatogramm getrennt werden.

SUMMARY

Paper impregnated with dinonylnaphthalenesulphonic acid can be used for the chromatographic separation of the rare earths. When using complexing eluents (lactic acid, α -hydroxybutyric acid) the separation factors are determined by the stability of the rare earth complexes. With the exception of the Eu-Gd, Tb-Dy and Dy-Ho pairs, any 2-4 adjacent elements in the series lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, and ytterbium can be separated on one paper chromatogram.

LITERATUR

- 1 M. N. SASTRI UND A. P. RAO, *Z. Anal. Chem.*, 196 (1963) 166.
- 2 G. WERNER, *Z. Chem.*, 5 (1965) 147.
- 3 G. WERNER, *Z. Chem.*, 5 (1965) 311.
- 4 *Brit. Pat.*, 812,131 (1956).
- 5 H. DEELSTRA UND F. VERBEEK, *J. Chromatog.*, 17 (1965) 558.
- 6 H. DEELSTRA UND F. VERBEEK, *Anal. Chim. Acta*, 31 (1965) 251.
- 7 L. W. HOLM, G. R. CHOPPIN UND D. MOY, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 19 (1961) 251.

J. Chromatog., 22 (1966) 400-406