

TRENNUNG DER SELTENEN ERDEN DURCH FLÜSSIGEN IONENAUSTAUSCH

V. DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG VON VIELKOMPONENTEN-GEMISCHEN DER SELTENEN ERDEN

H. HOLZAPFEL, LE VIET LAN UND G. WERNER

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

(Eingegangen den 15. Februar 1966)

In einer früheren Mitteilung¹ wurde gezeigt, dass es möglich ist, drei oder vier benachbarte Elemente der Seltenen Erden durch Dünnschichtchromatographie an mit Di-(2-äthylhexyl)-phosphorsäure (HDEHP) imprägniertem Kieselgel zu trennen. Mit der beschriebenen Methode war es nicht möglich, eine grössere Anzahl von Seltenerdkomponenten nebeneinander nachzuweisen. Deshalb wurde versucht, durch Erhöhung der Kapazität der Dünnschicht, Veränderung der Schichtdicke und zwei-dimensionale Elution eine Erweiterung der Methode zu erreichen. Wenn nicht anders vermerkt, entsprechen die experimentellen Einzelheiten unserer früheren Mitteilung.

ABHÄNGIGKEIT DER R_F -WERTE VON DER HNO_3 -KONZENTRATION IM ELUTIONSMITTEL

In Tabelle I sind die R_F -Werte bei verschiedener HNO_3 -Konzentration zusammengestellt. Fig. 1 zeigt die Abhängigkeit der R_M -Werte ($R_M = \lg(1/R_F - 1)$) von der Salpetersäurekonzentration.

TABELLE I

 R_F -WERTE DER SELTENEN ERDEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER HNO_3 -KONZENTRATION DES ELUTIONSMITTELSDünnschicht: 30 g Kieselgel D + 6 ml HDEHP in 40 ml *n*-Butanol. Schichtdicke: 500 μ .

	HNO_3 -Molarität								
	0.2	0.3	0.5	0.75	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0
La	0.26	0.51	0.81						
Ce	0.14	0.34	0.70						
Pr	0.11	0.29	0.62						
Nd	0.10	0.24	0.57	0.78					
Sm		0.06	0.22	0.44	0.67				
Eu			0.11	0.29	0.46	0.73			
Gd			0.06	0.20	0.36	0.62	0.79		
Tb				0.06	0.10	0.28	0.46	0.74	0.86
Dy					0.04	0.11	0.26	0.55	0.74
Ho						0.06	0.12	0.38	0.60
Y								0.26	0.44
Er								0.20	0.41

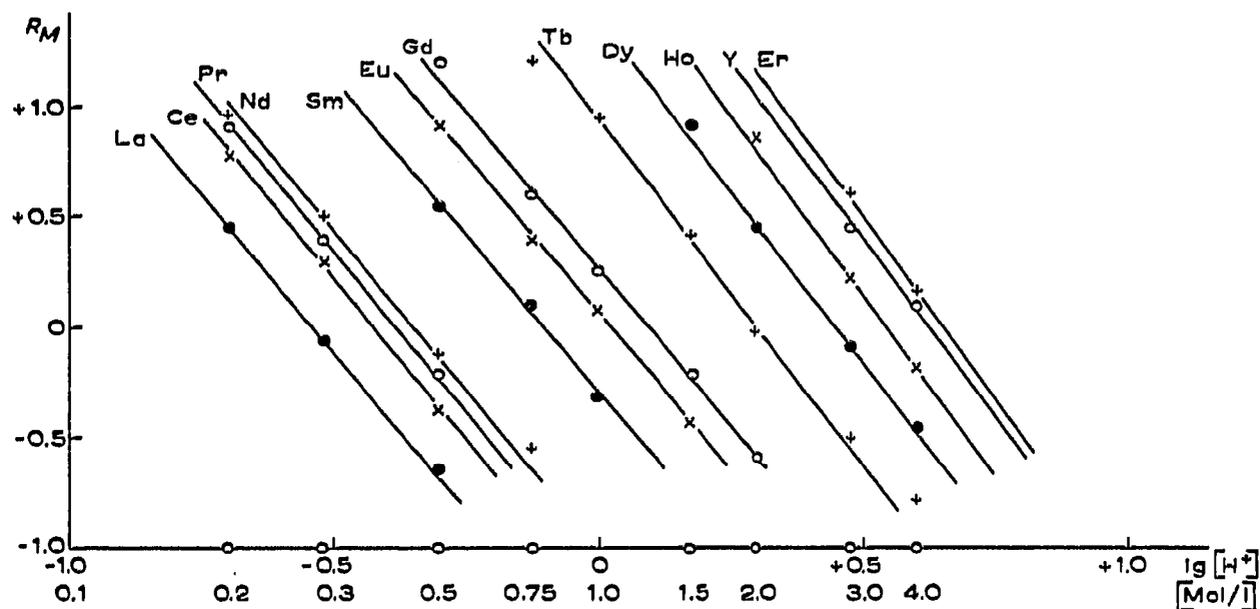


Fig. 1. Abhängigkeit der R_M -Werte verschiedener Seltener Erden von der Salpetersäurekonzentration.

Wie bei der papierchromatographischen Trennung der Seltenen Erden an HDEHP-Papier² haben die Geraden in Fig. 1 eine Neigung von nahezu -3 , wodurch der gleiche Austauschmechanismus bewiesen ist.

Zwischen dem R_F - bzw. R_M -Wert der Papier- oder Dünnschichtchromatographie und dem Verteilungskoeffizient VK der Extraktion bzw. des flüssigen Ionenaustausches besteht nach CERRAI UND TESTA² folgender Zusammenhang:

$$\lg VK = \lg \left(\frac{1}{R_F} - 1 \right) + \text{const.}$$

oder:

$$\lg VK = R_M + \text{const.} \quad VK = K \cdot 10^{R_M}$$

Da der Trennfaktor β_Z^{z+1} der Quotient der unter gleichen Bedingungen bestimmten Verteilungskoeffizienten ist, kann man für den Trennfaktor zwischen benachbarten Elementen schreiben:

$$\beta_Z^{z+1} = \frac{VK_{Z+1}}{VK_Z} = 10^{R_M(Z+1) - R_M(Z)}$$

wobei Z die Ordnungszahl bedeutet.

Tabelle II enthält die so berechneten Trennfaktoren (Spalte 3), denen die durch Extraktion mit HDEHP und Chromatographie an HDEHP-Säulen erhaltenen Werte³ gegenübergestellt sind.

ABHÄNGIGKEIT DER R_F -WERTE UND TRENNFAKTOREN VON DER HDEHP-KONZENTRATION

Mit der Änderung der HDEHP-Konzentration in der Imprägnierungslösung ändern sich sowohl die R_F -Werte als auch die Trennfaktoren, wie aus Tabelle III hervorgeht.

TABELLE II

TRENNFaktoren BENACHBARter SELTENER ERDEN

Seltenerd-Paar	HDEHP-Extraktion aus wässriger HCl	Säulenchromatographie an HDEHP-behandeltem Träger. Elution mit wässriger HCl	Dünnschichtchromatographie an HDEHP-behandeltem Kieselgel. Elution mit wässriger HNO ₃
Ce-La	2.4	2.4	2.1
Pr-Ce	2.8	1.5	1.5
Nd-Pr	1.7	1.4	1.3
Sm-Nd	5.0	4.4	4.5
Eu-Sm	2.2	2.0	2.0
Gd-Eu	1.6	1.4	1.6
Tb-Gd	3.2	3.3	4.2
Dy-Tb	2.0	1.9	2.3
Ho-Dy	2.1	1.9	2.0
Y-Ho			1.8
Er-Y			1.2
Er-Ho	2.1	2.7	2.2
Durchschnittlicher Trennfaktor benachbarter Elemente	2.2	2.1	2.1

TABELLE III

 R_F - UND R_M -WERTE SOWIE TRENNFaktoren VON DYSPROSIUM, HOLMIUM UND ERBIUM IN ABHÄNGIGKEIT VON DER HDEHP-BELADUNG DES KIESELGELSMaterial zur Herstellung der Dünnschicht: 30 g Kieselgel D + 46 ml Lösung (30·*a* ml HDEHP + (46 - 30·*a*) ml *n*-Butanol). Schichtdicke: 500 μ . Elutionsmittel: 4 N HNO₃.

Beladung <i>a</i> ml HDEHP/ g Kieselgel	Dy		Ho		Er		β_{Dy}^{Ho}	β_{Ho}^{Er}
	R_F	R_M	R_F	R_M	R_F	R_M		
0.1	0.84	—0.72	0.75	—0.48	0.59	—0.16	1.7	2.1
0.2	0.72	—0.41	0.57	—0.12	0.38	0.21	1.9	2.1
0.3	0.61	—0.21	0.45	0.09	0.27	0.43	2.0	2.2
0.4	0.55	—0.09	0.37	0.23	0.20	0.60	2.1	2.3

TABELLE IV

 R_F - UND R_M -WERTE SOWIE TRENNFaktoren VON SAMARIUM, EUROPIUM UND GADOLINIUM IN ABHÄNGIGKEIT VON DER SCHICHTDICKEDünnschicht: 30 g Kieselgel D + 46 ml Lösung (6 ml HDEHP + 40 ml *n*-Butanol). Elutionsmittel 0.75 N HCl.

Schichtdicke (mm)	Sm		Eu		Gd		β_{Sm}^{Eu}	β_{Eu}^{Gd}
	R_F	R_M	R_F	R_M	R_F	R_M		
0.25	0.39	0.19	0.24	0.50	0.16	0.72	2.0	1.7
0.50	0.42	0.14	0.27	0.43	0.19	0.63	2.0	1.6
0.75	0.45	0.09	0.30	0.37	0.21	0.57	1.9	1.6
1.00	0.48	0.04	0.33	0.31	0.24	0.50	1.9	1.5

Es erscheint folglich günstig, bei möglichst hoher HDEHP-Beladung des Kieselgels zu arbeiten. Dem wirkt jedoch die Zunahme der Elutionszeit entgegen. Die Elution der Yttererden mit 4 *N* HNO₃ dauert bei Verwendung einer Schicht von 0.4 ml HDEHP/g Kieselgel 6 Std. anstatt 4 Std., wenn nur bei halber Beladung gearbeitet wird. Ausserdem ist es unmöglich, mehr als 0.5 ml HDEHP pro Gramm Kieselgel zu verwenden, da so hergestellte Schichten uneben sind und feucht bleiben.

ABHÄNGIGKEIT DER R_M -WERTE UND TRENNFAKTOREN VON DER SCHICHTDICKE

Aus Mischungen von 30 g Kieselgel D mit 6 ml HDEHP in 40 ml *n*-Butanol wurden mit einem verstellbaren Streichgerät Schichten von 250, 500, 750 und 1000 μ Dicke hergestellt. Bei Elution mit 0.75 *N* HCl wurden die in Tabelle IV und Fig. 2 dargestellten Ergebnisse erhalten.

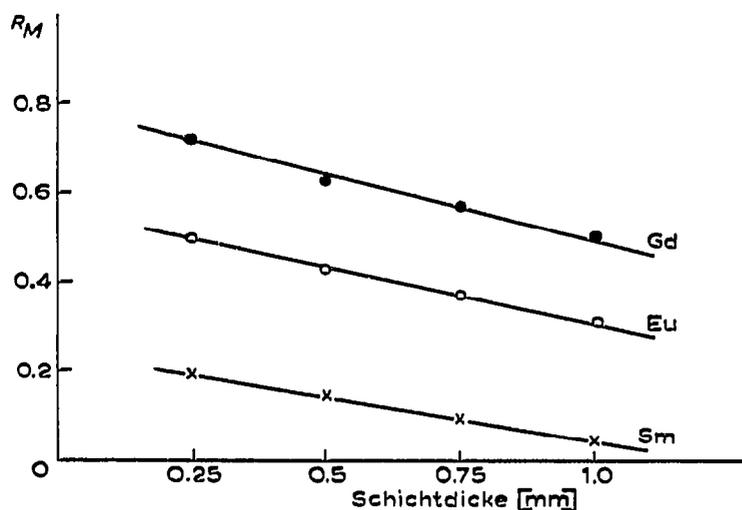


Fig. 2. Abhängigkeit der R_M -Werte von der Dicke der mit Di-(2-äthylhexyl)phosphorsäure behandelten Kieselgel-Schicht.

Mit steigender Schichtdicke nehmen die Trennfaktoren etwas ab. Dies ist erklärlich, da der Austausch im wesentlichen auf die Oberfläche der dünnen Schicht beschränkt ist.

TRENNUNG EINES VIELKOMONENTEN-GEMISCHES DURCH EINDIMENSIONALE DÜNN-SCHICHTCHROMATOGRAPHIE

Nach den vorhergehenden Untersuchungen ist festzustellen, dass man die Trennung der Seltenen Erden an möglichst dünnen Schichten mit hoher HDEHP-Beladung durchführen sollte. Da zu dünne Schichten (250 μ) nicht sehr bequem handhabbar sind, wurden die folgenden Untersuchungen mit Kieselgel-Schichten von 500 μ und einer HDEHP-Beladung von 12 ml HDEHP + 34 ml *n*-Butanol auf 30 g Kieselgel durchgeführt.

Die Fig. 3 und 4 zeigen die Ergebnisse der Trennungen von je 5 Elementen der Cerit- bzw. Yttererden mittels 0.50 *N* HCl bzw. 4 *N* HNO₃. Da kurz hinter der Lösungsmittelfront alle Verunreinigungen angereichert sind, die weniger als die

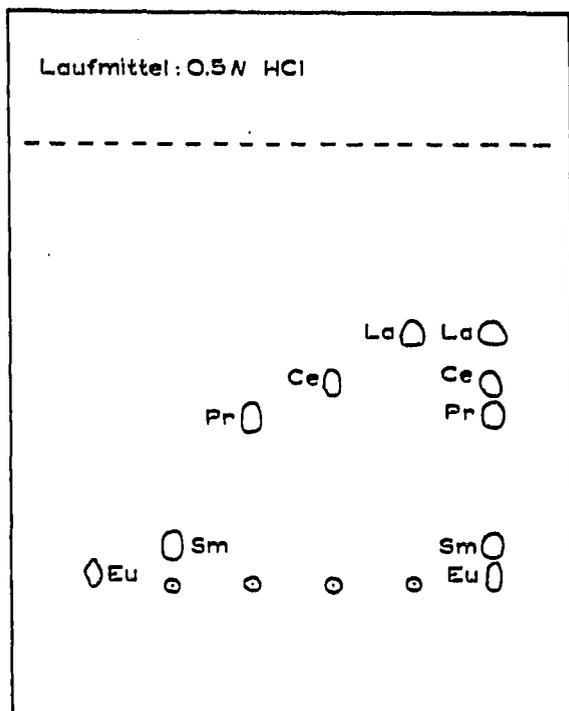


Fig. 3. Trennung der Ceriterden.

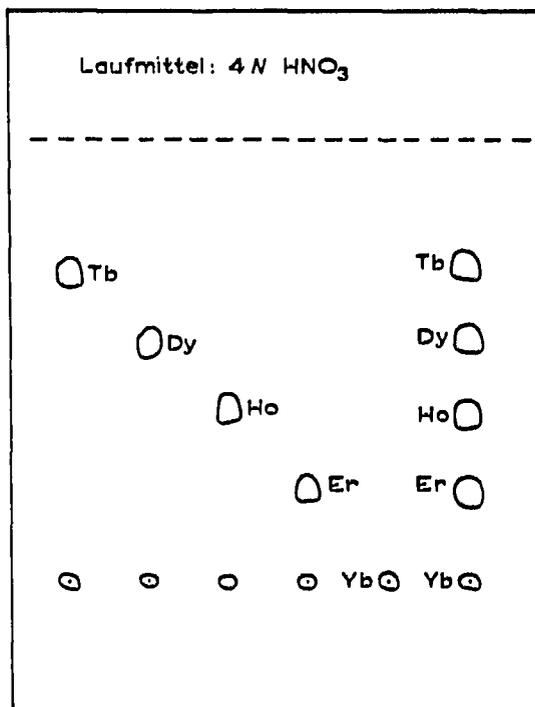


Fig. 4. Trennung der Yttererden.

Seltenen Erden von HDEHP zurückgehalten werden, müssen bei der Elution stets solche Bedingungen gewählt werden, dass die maximalen R_F -Werte bei 0.80 liegen. Nur dann sind die Flecke nach Besprühen mit Oxin im U.V. Licht exakt lokalisierbar.

Es ist ersichtlich, dass maximal 5 Elemente auf einem Chromatogramm zu erkennen sind.

TRENNUNG EINES VIELKOMPONENTEN-GEMISCHES DURCH ZWEIDIMENSIONALE DÜNN-SCHICHTCHROMATOGRAPHIE

Um eine Trennung eines Mehrkomponenten-Gemisches zu erzielen, wurde eine Reihe von Versuchen mit der üblichen Elution in zwei Laufrichtungen durchgeführt. Nachdem zunächst mit 0.50 N HNO₃ eine Elution der Ceriterden erfolgte, wurden die Platten im Trockenschrank bei 70° getrocknet und anschliessend senkrecht zur ursprünglichen Richtung mit 4 N HNO₃ behandelt. Nach Besprühen mit Oxinlösung liessen sich im U.V.-Licht nur die Yttererden erkennen. Ihre R_F -Werte stimmten mit denen in Fig. 4 überein. Die Flecke der Ceriterden an der Lösungsmittelfront sind aus den oben angeführten Gründen nicht zu erkennen. Um diese Schwierigkeiten zu überwinden, wurde in folgender Weise gearbeitet (Fig. 5): Die Substanzmischung (je 15 µg der zu trennenden Seltenen Erden) wird sowohl im Punkt A als auch im Punkt B aufgetragen. Nun wird zunächst mit 0.50 N HNO₃ bis zur Lösungsmittelfront F_1 eluiert. Dabei werden die Ceriterden aufgetrennt, die Yttererden verbleiben am Start. Nach dem Trocknen der Platte wird diese um 90° gedreht und mit 4 N HNO₃ vom Punkt B bis zur Lösungsmittelfront F_2 eluiert.

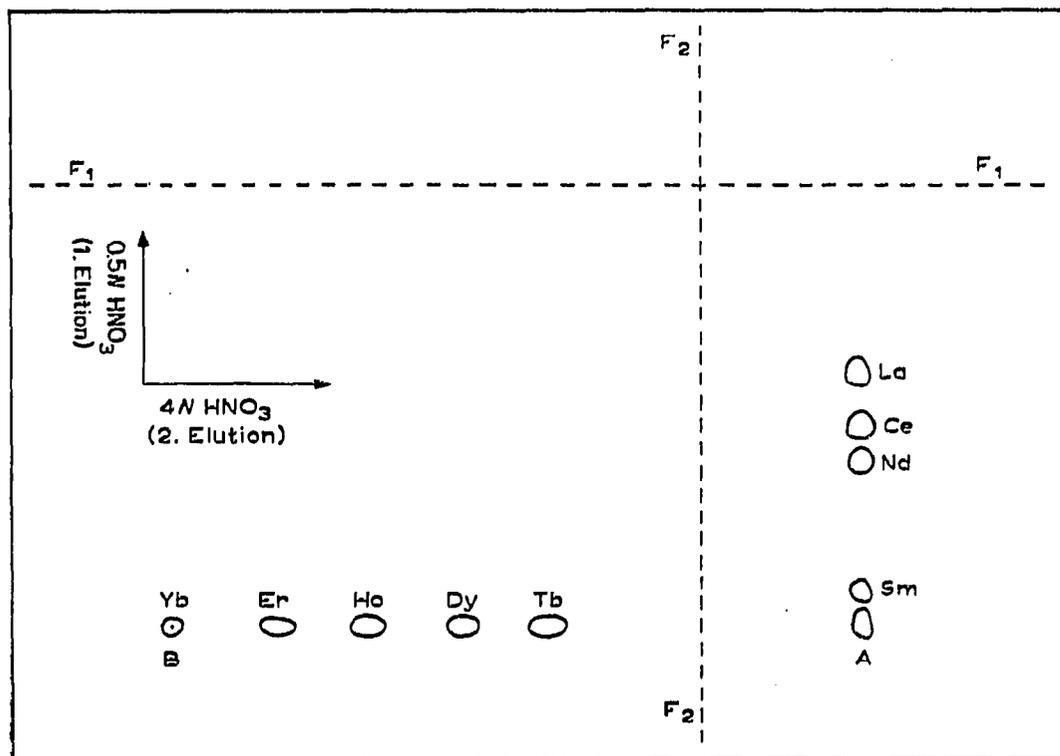


Fig. 5. Trennung der Seltenen Erden durch zweidimensionale Elution.

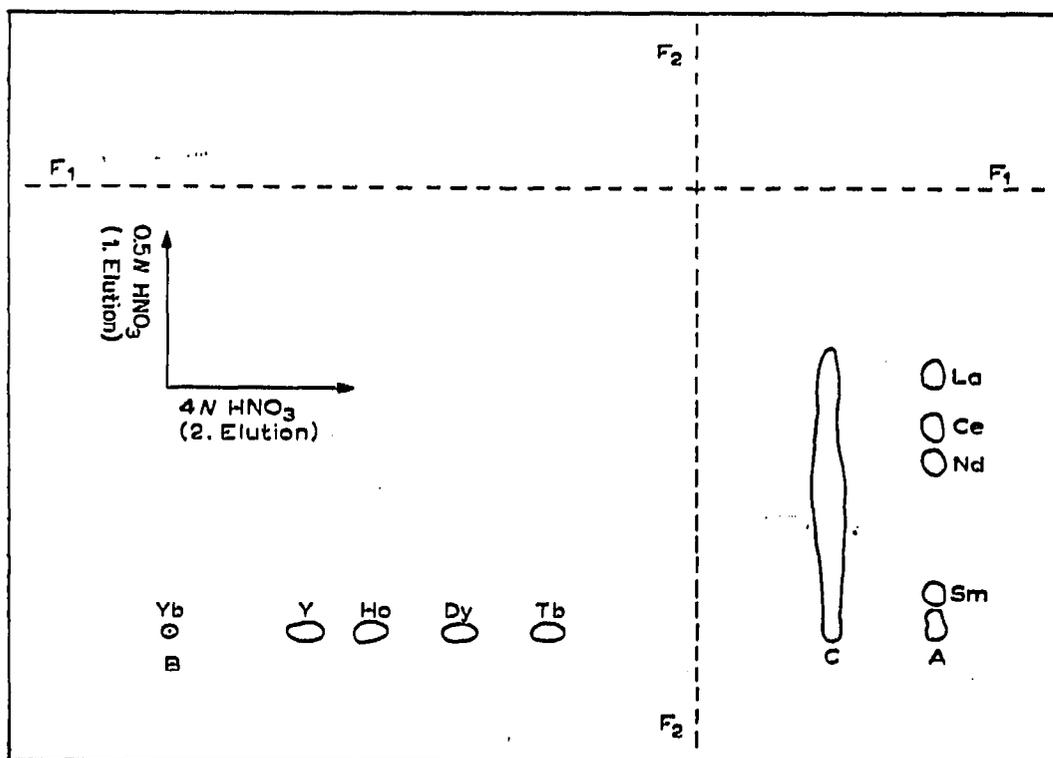


Fig. 6. Trennung der Seltenen Erden durch zweidimensionale Elution bei grossen Konzentrationsunterschieden von Cerit- und Yttererden.

Dabei werden die an Punkt B befindlichen Yttererden aufgetrennt. Die Ceriterden vom Punkt B sind nicht mehr nachweisbar.

Auch wenn die Konzentration der Ceriterden im Vergleich zu der der Yttererden grösser ist, kann man eine Trennung durchführen (Fig. 6). Bei B und C enthält die aufgetragene Probelösung je 7 μg von 5 Yttererden und je 35 μg von 4 Ceriterden. Bei A ist eine auf das Fünffache verdünnte Probelösung aufgegeben worden. Während in der ursprünglichen Lösung die Yttererden gut aufgetrennt wurden, die Ceriterden dagegen nicht, können nach der Verdünnung auch die Ceriterden deutlich getrennt werden.

TRENNUNG DER SELTENEN ERDEN AUS TECHNISCHEN PRODUKTEN

Die Trennung der Seltenen Erden wurde an technischem Ceritcarbonat (Fa. Auer-Remy, Hamburg) und an Seltenen Erden, die durch Tributylphosphat-Extraktion aus Kola-Apatit gewonnen wurden⁴, überprüft. Im Folgenden wird die Trennung der Seltenen Erden aus Kola-Apatit beschrieben.

600 mg des erhaltenen Rohoxid-Gemisches werden in HCl gelöst. Vorhandenes Cer(IV) wurde mit H_2O_2 reduziert, die Lösung zur Trockne eingedampft und 10 ml einer 0.1 N salzsauren Lösung hergestellt. 0.005 ml dieser Lösung dienten zur Trennung der Yttererden (B). Für die Trennung der Ceriterden wurden die Lösung fünf-fach verdünnt (Punkt A). Wie Fig. 7 zeigt, sind die Elemente Lanthan, Cer, Yttrium sowie die Summe von Praseodym und Neodym nachweisbar. Die übrigen Seltenen Erden sind wegen ihres geringen Anteils in der Mischung nicht zu erkennen.

Sie sind zu weniger als 10 % gegenüber der Hauptkomponente vorhanden.

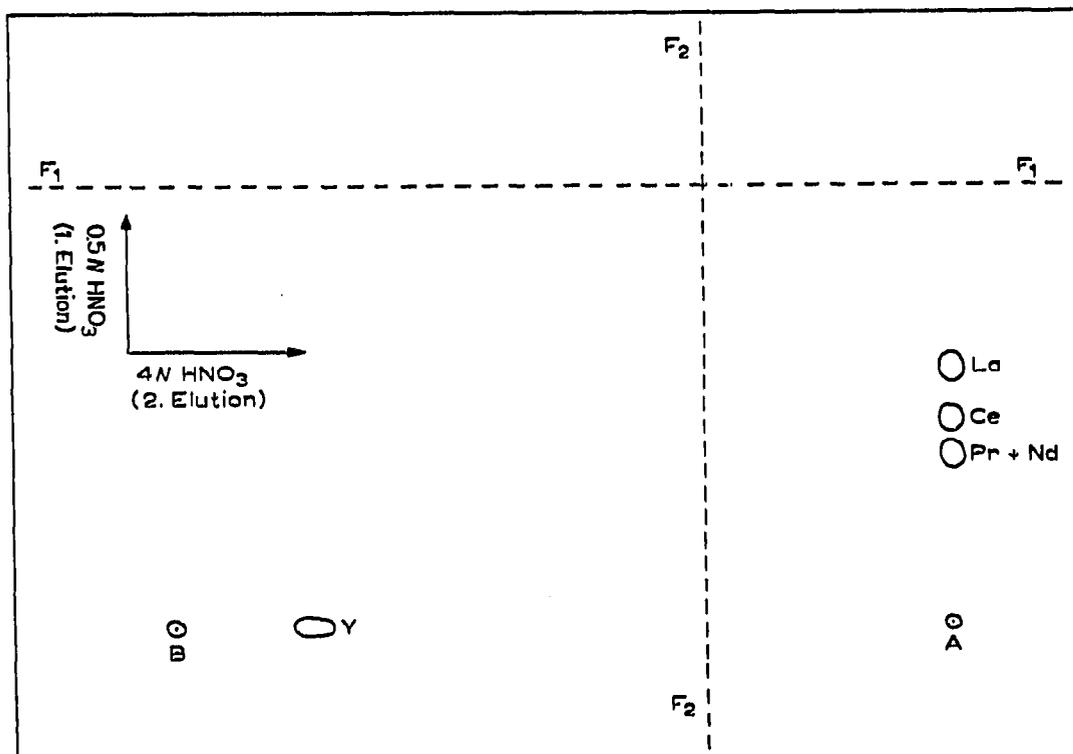


Fig. 7. Trennung der Seltenen Erden des Kola-Apatit.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden die Bedingungen für die Trennung eines Vielkomponenten-Gemisches der Seltenen Erden beschrieben. Die Trennfaktoren benachbarter Elemente wachsen mit steigender Beladung des Silikagel mit Di-2-äthylhexyl-phosphorsäure und abnehmender Schichtdicke. Durch zweidimensionale Elution ist eine Trennung von nahezu allen Seltenerd-Elementen möglich.

SUMMARY

The conditions for separation of a multi-component mixture of rare earths by thin-layer chromatography are described. The separation factor of adjacent elements is enhanced by increasing the loading of the silica gel with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid and decreasing the thickness of the layer. By two-dimensional elution the separation of nearly all rare earth elements is possible.

LITERATUR

- 1 H. HOLZAPFEL, LE VIET LAN UND G. WERNER, *J. Chromatog.*, 20 (1965) 580.
- 2 E. CERRAI UND C. TESTA, *J. Chromatog.*, 8 (1962) 232.
- 3 T. B. PIERCE, P. F. PECK UND R. S. HOBBS, *J. Chromatog.*, 12 (1963) 81.
- 4 G. WERNER, H. GISEKE UND H. HOLZAPFEL, unveröffentlichte Ergebnisse.

J. Chromatog., 24 (1966) 153-160