

Untersuchungen zur Trennung der Seltenerdelemente durch Ionenaustausch

Ammoniumacetat als Elutionsmittel, 1. Mitt.

Von

Helga Auer-Welsbach, K. Knotik, J. Mikler und A. Brukl

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 8. Oktober 1962)

Es wird über die Trennung von Seltenerdelementen an stark sauren Kationenaustauschern unter Verwendung von Ammoniumacetat als Elutionsmittel berichtet. Das Reagens eignet sich zur Trennung der leichten Ceriterden: La, Ce, Pr und Nd und ermöglicht eine selektive Abtrennung des Yttriums von den Yttererden, wobei dieses Element in überraschend hoher Reinheit anfällt.

Die Ionenaustauschtrennung der Seltenerdelemente (SE) wird vorzugsweise mit Hilfe der Komplexelution durchgeführt. Bei diesem Verfahren wird das Ausgangsgemisch am oberen Ende eines Ionenaustauscherbettes sorbiert und anschließend mit Lösungen von Komplexbildnern durch das Harzbett eluiert. Gemäß der unterschiedlichen Stabilität der gebildeten Komplexe wandern die Gemischkomponenten verschieden schnell, wodurch eine Aufspaltung der ursprünglichen Mischbande in solche der Reinstoffe erreicht wird. Als Komplexbildner fanden bisher fast ausschließlich mehrzählige Liganden Verwendung, wie z. B. Citronensäure¹, Polyaminopolyessigsäuren (Nitrilotriessigsäure², Äthylendiamin-

¹ F. H. Spedding, E. I. Fulmer, T. A. Butler und J. E. Powell, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2349 (1950); F. H. Spedding, J. E. Powell und T. A. Butler, l. c. **72**, 2354 (1950); F. H. Spedding, E. I. Fulmer, J. E. Powell, T. A. Butler und I. S. Yaffe, l. c. **73**, 4840 (1951).

² F. T. Fitch und D. S. Russel, Canad. J. Chem. **29**, 363 (1951); L. Holleck und L. Hartinger, Angew. Chem. **68**, 411 (1956); L. Wolf und J. Massonne, Chem. Techn. **10**, 290 (1958).

tetraessigsäure³ usw.) und Hydroxycarbonsäuren (Glycolsäure⁴, Milchsäure⁵, α -Hydroxyisobuttersäure⁶). Die Stabilitätskonstanten der entsprechenden SE-Komplexe zeichnen sich alle — soweit bekannt — durch hohe Werte aus, die z. B. im Falle der ÄDTE-Komplexe zwischen 10^{15} und 10^{20} liegen. Dies mag wohl mit einer der Gründe für die Ansicht sein, daß eine Weiterentwicklung auf dem Gebiete der SE-Trennung an die Auffindung von Substanzen mit noch stärkerer Komplexbildungstendenz gebunden ist, wie z. B. *Vickery*⁷ ausdrücklich feststellt. Unter diesem Aspekt verglich genannter Autor insgesamt sieben organische Säuren im Hinblick auf ihre Eignung als Elutionsmittel zur Trennung der SE an Dowex 50⁸. Es sind dies Essigsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Glykokoll, Nitrilotriessigsäure und Äthylendiamintetraessigsäure. Als Vergleichsstandard diente die Elution mit 0,1proz. Citronensäure bei pH 4,2 bzw. 6,8. In Übereinstimmung mit der von ihm entwickelten Vorstellung beurteilt *Vickery* die Ergebnisse mit Essigsäure am schlechtesten. Unter geeigneten Bedingungen kann jedoch auch die „Ammoniumacetat-Elution“ an stark sauren Kationenaustauschern (Dowex 50) zu ausgezeichneten Trennergebnissen in der Reihe der Seltenen Erden führen, wie nachstehend gezeigt wird.

Versuchsergebnisse

Die besten Trennungen in der Reihe der Ceriterden wurden mit anfänglichen Reagenskonzentrationen von 0,45 n und deren schrittweiser Erhöhung bis auf 1,0 n erzielt. Die SE-Elemente La, Ce, Pr, Nd konnten in hoher Reinheit dargestellt werden. Für die Versuche diente ein Erdenmisch der aus Tab. 1 ersichtlichen Zusammensetzung.

Darüber hinaus hat sich Ammoniumacetat als selektives Elutionsmittel für die Abtrennung des Yttriums von den Yttererden erwiesen; mit Eluenskonzentrationen von 0,25 bis 0,45 n läßt sich Yttrium nahezu quantitativ von den Yttererden sowie von Samarium, Europium und

³ R. C. *Vickery*, J. Chem. Soc. [London] **1952**, 4357; L. *Holleck* und L. *Hartinger*, Angew. Chem. **66**, 586 (1954); J. *Loriers* und J. *Quesney*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **239**, 1643 (1954); J. *Loriers*, l. c. **242**, 261 (1956); F. H. *Spedding*, J. E. *Powell* und E. J. *Wheelwright*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2557 (1954).

⁴ S. W. *Mayer* und E. C. *Freiling*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5647 (1953); D. C. *Stewart*, Anal. Chem. **27**, 1279 (1955).

⁵ S. W. *Mayer* und E. C. *Freiling*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5647 (1953); E. C. *Freiling* und L. R. *Bunney*, l. c. **76**, 1021 (1954); J. G. *Cunninghame*, M. L. *Sizeland*, H. H. *Willis*, J. *Eakins* und E. R. *Mercer*, J. Inorg. Nucl. Chem. **1**, 163 (1955).

⁶ C. R. *Choppin* und R. J. *Silva*, J. Inorg. Nucl. Chem. **3**, 153 (1956).

⁷ R. C. *Vickery*, Chemistry of the Lanthanons, S. 81, New York (1953).

⁸ R. C. *Vickery*, J. Chem. Soc. [London] **1952**, 4357.

Tabelle 1. (Ceriterdentrennung) Zusammensetzung des Ausgangsgemisches (in %)

Nd ₂ O ₃	48
Sm ₂ O ₃	20,4
Pr ₆ O ₁₁	12,4
La ₂ O ₃	10,0
Y ₂ O ₃	2,4
CeO ₂	0,2
Rest (Yttererden).....	5,8

Gadolinium abtrennen, wobei im Konzentrationsmaximum der Yttriumbande Produkte von hoher Reinheit (ca. 99,99%) anfallen. Enthält das Rohmaterial nennenswerte Anteile Nd₂O₃, so tritt Neodym — bei glatter Abtrennung der schweren Erden — als Hauptverunreinigung des Yttriums auf. Die überraschende Selektivität des Reagens für Yttrium und die Tatsache, daß im gereinigten Produkt Spuren von Neodym als Verunreinigung auftreten, wird durch die Stellung des Yttriums in der Elutionssequenz bedingt. Letztere ist auf Grund unserer Beobachtungen durch die Reihe Eu—(Gd, Dy, Tb, Ho, Er, Sm, Yb)—Y—Nd—Pr—Ce—La wiederzugeben. Innerhalb der in Klammer stehenden Elemente kann keine eindeutige Reihung vorgenommen werden, da unter den noch zu besprechenden Versuchsbedingungen die Konzentrationsverschiebungen zu gering und überdies manche der angeführten Elemente nur in äußerst kleinen Mengen vorhanden waren, wie aus Tab. 2 hervorgeht. Lutetium und Thulium konnten im Ausgangsgemisch nicht nachgewiesen werden und scheinen daher in obiger Reihe nicht auf.

Tabelle 2. (Yttrium—Yttererdentrennung) Zusammensetzung des Ausgangsgemisches (in %)

Y ₂ O ₃	50,0
Dy ₂ O ₃	15,0
Gd ₂ O ₃	14,0
Tb ₄ O ₇	7,0
Sm ₂ O ₃	5,0
Er ₂ O ₃	3,5
Ho ₂ O ₃	3,0
Eu ₂ O ₃	1,0
Yb ₂ O ₃	1,0
Nd ₂ O ₃	0,5

Aus den gleichen Gründen muß auch offenbleiben, ob die Nachbarstellung zum Yttrium auf der Seite der leichter eluierbaren Elemente von Samarium oder Ytterbium eingenommen wird, da letzteres Element nur zu 1% im Ausgangsgemisch enthalten war. Gerade deswegen konnte aber das Auftreten von Ytterbium im Eluat, da es als Spurenelement nur in einem engbegrenzten Ablaufvolumen erscheint, als sicheres Kriterium für die unmittelbar bevorstehende Elution der Yttriumbande

herangezogen werden. Es soll noch die ungewöhnliche Position des Europiums erwähnt werden, welches unter der Einschränkung, daß Thulium und Lutetium abwesend sind, am leichtesten eluierbar ist.

Da von anderen in der Literatur⁹ beschriebenen Verfahren und aus eigenen Untersuchungen mit Polyaminopolyessigsäuren bekannt war, daß die Beladung des nach Übergabe des Ausgangsgemisches unbeanspruchten Teiles der Austauschpackung („Entwicklungszone“) mit „retardierenden Ionen“ unter Umständen von Vorteil auf das Trennergebnis ist, wurde dieser Teil der Packung anfänglich in der Zinkform vorgegeben. In der Folge erwies sich jedoch die Elution der SE durch ein Bett in der Ammoniumform als gleichwertig. Durch die Verwendung der Ammoniumform erübrigt sich auch die Regenerierung des Austauscherbettes nach Beendigung eines Arbeitszyklus; außerdem sind die Eluatlösungen nach Fällung der SE durch geeignete Behandlung wieder verwendungsfähig. Der Vorlauf erwies sich im Falle der Ammoniumpackungen als kleiner als bei den Elutionen durch die Zinkform.

Da bei den genannten Eluenskonzentrationen im Bereiche 0,25 bis 0,45 n (Yttrium—Yttererden) bzw. 0,45 bis ca. 0,7 n (Ceriterden) jeweils der Typ einer Elutionschromatographie vorliegt, ist das Auffinden eines geeigneten Verhältnisses der Länge der Beladungszone zu der der Entwicklungszone von großem Einfluß auf die Trennung wie auch auf die Konzentrationen der einzelnen Elemente im Ablauf, welche ihrerseits bei guter Trennqualität möglichst groß sein sollten. Diesbezügliche Versuche lassen einen Wert von $1:3 = 0,33$ für die Ceriterden- und $1:5 = 0,20$ für die Yttrium—Yttererdentrennung noch tragbar erscheinen. Die Herstellung des schon erwähnten Y_2O_3 mit 99,99% Reinheit gelang für ein Längenverhältnis: Beladungs- zu Entwicklungszone von $1:7 = 0,16$. Das Ergebnis dieses Versuches ist in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Trennergebnisse an einem Yttererdengemisch der Zusammensetzung aus Tab. 2

Erdoxyd	Menge (g)	Reinheit (%)	Verunreinigung
Y_2O_3	4,0	99,99	Dy
Y_2O_3	19,5	99,9	Dy, Sm, Yb
Y_2O_3	4,5	99,9	Sm, Yb, Dy, Er
Y_2O_3	2,6	99,5	Nd
Y_2O_3	2,6	81,0	Sm, Dy, Er

In analoger Weise zeigt Tab. 4 die Trennergebnisse an einem Ceriterdengemisch, dessen Zusammensetzung in Tab. 1 angegeben ist. Tab. 5 kennzeichnet den Elutionsverlauf des gleichen Versuches.

⁹ Vgl. etwa: *L. Wolf* und *J. Massonne*².

Tabelle 4. Trennergebnisse an einem Ceriterdengemisch der Zusammensetzung aus Tab. 1

Ausgangsgemisch: 130 g R₂O₃; Entwicklungszone (NH₄-Form: 470 cm; Seltenerd-Mischbande: 160 cm; Eluens: Ammoniumacetatlösung (pH = 6,8); progressive Konzentrationserhöhung:

von 0,0 bis 35 l Eluat	0,32 n
von 35 bis 60 l Eluat	0,45 n
von 60 bis 75 l Eluat	0,65 n
von 75 bis 83 l Eluat	1,04 n

Fließgeschwindigkeit: 0,4 cm/min

Erdoxyd	Menge (g)	Reinheit
Nd ₂ O ₃	24,15	spektralrein
Nd ₂ O ₃	23,50	99%
Nd ₂ O ₃	13,89	82%
Pr ₆ O ₁₁	14,98	spektralrein
CeO ₂	0,26	33%
La ₂ O ₃	12,53	spektralrein

Tabelle 5. Elutionsverlauf bei der Ceriterdentrennung (Versuchsbedingungen der Tab. 4)

Volumen (l)	c _{max} (g R ₂ O ₃ /l)	Elu- tions- volumen (l)	% eluiert							
			Eu ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃ + Ytter- erden	Y ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pt ₆ O ₁₁	CeO ₂	La ₂ O ₃	
2,9	6,5	38,3	100	42,6						
4,8	1,0	43,1		55,2						
2,4	4,3	45,5		2,2	92,3	2,9				
6,1	4,3	51,6			7,7	37,0				
9,4	3,7	61,0				38,1				
5,9	4,7	66,9				22,0	19,0			
5,3	2,8	72,2					80,5			
4,8	0,5	77,0					0,4	100		3,6
5,5	3,6	82,5								96,4

Ähnlich wie Ammoniumacetat wirkt auch Natriumacetat als Elutionsmittel; der Ammoniumacetat-elution ist jedoch der Vorzug zu geben, da sowohl Hydroxyd- als auch Oxalatfällungen von SE aus alkalihaltigen Lösungen Schwierigkeiten bereiten.

Experimentelles

Als Trennapparatur dienten mehrere in Reihe geschaltete Glassäulen, deren Zahl je nach Bedarf zwischen vier und acht variierte. Ihr Innendurchmesser betrug 2,8 cm, die Länge 120 cm. Für Trennungen in größerem Maßstab standen Säulen mit 10 cm lichter Weite zur Verfügung. Die Beschikung bestand aus dem Kationenaustauscher Dowex 50 × 8 (8% nomineller Divinylbenzolgehalt) der Siebfraktion 20—50 mesh (0,85—0,29 mm Korndurchmesser). Der Austauscher ruhte auf eingeschmolzenen Jenaer Glas-sinterplatten vom Typ G 1. Die Verbindung der Zu- und Ableitungen mit

den Säulenenden erfolgte über Schliffstücke, die mit einem Zweiweghahn versehen waren, so daß von jeder Säule Probenahmen möglich waren, ohne den laufenden Prozeß zu unterbrechen.

Das Beladen der Trägersäulen mit SE-Gemisch erfolgte sowohl auf die H^+ - als auch auf die NH_4^+ -Form des Austauschers. Im erstgenannten Fall wird — der günstigeren Gleichgewichtslage wegen — der Zustand vollständiger Sättigung schneller erreicht. Die Roherdengemische, z. B. solche aus Tab. 1 und 2, wurden als Acetat- bzw. Nitratlösungen aufgebracht (Certerden; ca. 30 g R_2O_3/l ; Yttererden ca. 50 g R_2O_3/l).

Die Elutionslösungen wurden durch Lösen entsprechender Mengen kristallisierten Ammoniumacetats in destill. H_2O hergestellt. Der pH-Wert lag meist zwischen 6,8 und 7; allenfalls wurde durch Zugabe von NH_3 ein Wert in diesem Intervall eingestellt. Die Konzentration der Lösungen wurde stichprobenartig durch Übergabe eines gemessenen Lösungsvolumens auf eine kleine Dowex-50-Packung in der H^+ -Form und Titration der in Freiheit gesetzten Essigsäure überprüft¹⁰.

Die Gewinnung der SE aus den Eluatfraktionen erfolgte durch Fällung mit NH_3 . Nach Filtrieren, Trocknen und Verglühen wurden die Produkte durch Emissionsspektalanalyse, Röntgenemissions- und Röntgenfluoreszenzanalyse untersucht.

Diskussion

In Abb. 1 (Kurve 1) sind die den Untersuchungen von *Sonesson*¹¹ entnommenen Werte für die mittleren Stabilitätskonstanten

$$(\bar{k}_n = \sqrt[3]{\beta_3}; \beta_n = [SEAc_n^{(3-n)+}] / [SE^{3+}] \cdot [Ac^-]^n)$$

für die SE-Acetat-Systeme gegen die Ordnungszahl aufgetragen. Es ist zu erkennen, daß in der Gegend von Sm eine Umkehr im Gang der Komplexstabilitäten stattfindet. Das Yttrium reiht sich zwischen Praseodym und Cer. Stärker ausgeprägt ist diese Stabilitätsumkehr bei den 1:1-Komplexen der SE mit der Diäthylentriamin- N,N,N',N',N'' -pentaessigsäure (DTPE)¹² und der Bis-(2-aminoäthyl)-äther- N,N,N',N' -tetraessigsäure (ME)¹³. Bei Verwendung dieser Reagentien zur Elution der SE treten Änderungen gegenüber der normalerweise beobachteten Elutionssequenz auf. Z. B. wurde bei Elution mit 0,03 m ME bei pH = 8,9 folgende Elutionssequenz beobachtet:

(Dy, Tb), (Ho, Gd), (Sm, Er), Tm, Yb, Lu, Y, Nd, Pr, Ce, La¹⁴.

Läßt man Lu und Tm, welche bei unseren Versuchen abwesend waren, außer Betracht, dann ergibt sich für Yttrium die gleiche Position in der Elu-

¹⁰ R. Djurfeldt, J. Hansen und O. Samuelson, Svensk kem. Tidskr. **59**, 14 (1947); Chem. Abstr. **41**, 3009 (1947).

¹¹ A. Sonesson, Acta Chem. Scand. **12**, 165, 1437 (1958); **13**, 1437 (1959); **14**, 1495 (1960).

¹² R. Harder und S. Chaberek, J. Inorg. Nucl. Chem. **11**, 197 (1959).

¹³ M. A. Hiller, Dissertation, Iowa State University, Ames (Iowa) 1959; s. Lit.¹⁴.

¹⁴ J. E. Powell in „The Rare Earths“, S. 79 (F. H. Spedding und A. H. Daane, Hrsgb.), Wiley, 1961.

tionsfolge. Diese entspricht jedoch nicht, wie man sich an Hand der Abb. überzeugen kann, seiner Stellung in der Reihe der Komplexstabilitäten. Im Falle des Acetats, welches als einzähniger Ligand mit den SE-Ionen eine

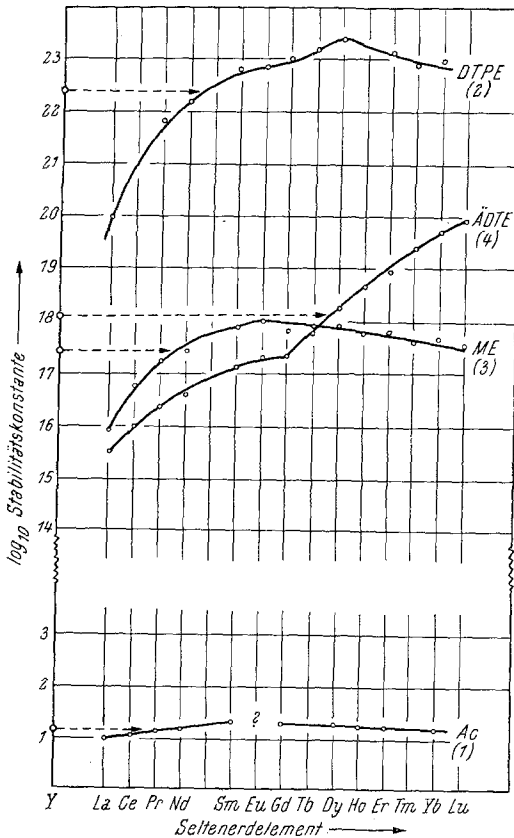


Abb. 1. Stabilitätskonstanten einiger SE-Komplexe
 Ac = Acetat, ME = Bis-(2-aminoäthyl)-äther-N,N,N',N'-tetraessigsäure, DTPE = Diäthylentriamin-N,N,N',N'-pentaessigsäure. Die Werte für ME und DTPE beziehen sich auf die 1:1 Komplexe; für das Acetat wurde die mittlere Stabilitätskonstante $\log \sqrt[3]{\beta_3}$ verwendet. Zum Vergleich sind auch die Werte für ÄDTE eingetragen

gen relativ gut löslich und Kristallisationen bei tieferen Temperaturen in der Säule nicht zu befürchten sind.

Die Anwendung dieser Methode dürfte auf die Gewinnung von Yttrium und die Trennung der leichten Ceriterden beschränkt sein.

Die Treibacher Chemische Werke A.G. hat auf Grund der vorliegenden Ergebnisse das österreichische Patent 5 A 7229-61 angemeldet; wir möchten an dieser Stelle für die Förderung dieser Arbeit herzlich danken.

Reihe von Lösungskomplexen bildet, läßt sich dieser Tatbestand qualitativ interpretieren, worüber wir im Zusammenhang mit Verteilungsmessungen noch berichten werden.

Im Zusammenhang mit der hier beobachteten und aus dem Gang der Stabilitätskonstanten zu erwartenden Anomalie in der Elutionssequenz ist es schwer erklärlich, weshalb Vickery⁷ die bekannte Folge: —Yb—Er—Dy—Eu—Sm—Nd—Pr— angibt. Versuche mit den von Vickery angegebenen Elutionskonzentrationen mußten abgebrochen werden, da die Konzentration der SE im Ablauf wahrscheinlich unterhalb der Nachweisgrenze lag.

Im Gegensatz zu Elutionen mit Polyaminopolycarbonsäuren zeichnen sich die entsprechenden Acetatelutionen durch die Verwendbarkeit hoher Elutionskonzentrationen aus, da die in Betracht kommenden Verbindungen