

Trennung von Neodym und Yttrium mit Ammoniumthiocyanat als Elutionsmittel

Von

Helga Auer-Welsbach und J. Mikler

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 20. November 1962)

Bei der Trennung der Seltenen Erden an Kationenaustauschern kann Yttrium eine wechselnde Elutionsposition einnehmen; z. B. kann es zwischen Neodym und Samarium eluiert werden^{1,2,3}. Dabei fallen zufolge der unscharfen Trennung zwischen Neodym und Yttrium Gemische dieser beiden Elemente an. Da Neodym und Yttrium in der normalen Elutionsfolge, welche durch die Reihe der abnehmenden Ionenradien der hydratisierten SE^{3+} -Ionen gegeben ist, positionsmäßig beträchtlich auseinander liegen, war es naheliegend, auf solche Komplexbildner zurückzugreifen, welche die normale Sequenz geben. Eine Untersuchung von *Surls* und *Choppin*⁴ über das unterschiedliche Verhalten von Actiniden und Lanthaniden sowohl an stark basischen Anionenaustauschern (Dowex 1) als auch an stark sauren Kationenaustauschern (Dowex 50) zeigt, daß Ammoniumthiocyanat die gewünschten Eigenschaften besitzt.

In dieser Arbeit sollte nun festgestellt werden, inwieweit sich Ammoniumthiocyanat zur präparativen Trennung von Yttrium und Neodym eignet.

Zur Durchführung der Versuche diente eine Glassäule (Durchmesser = 2 cm; Füllhöhe = 41 cm), welche mit stark saurem Kationenaustauscher (Dowex 50 \times 8; 50—100 mesh; NH_4^+ -Form) gefüllt war. Elu-

¹ K. Knotik, Dissertat. Univ. Wien 1961.

² J. Mikler, Dissert. Univ. Wien 1961.

³ J. E. Powell in „The Rare Earths“ (F. H. Spedding und A. H. Daane; Hrsgbr.) S. 69, Wiley 1961.

⁴ J. P. Surls jr. und G. R. Choppin, J. Inorg. Nucl. Chem. 4, 62 (1957).

tionen mit NH_4SCN -Lösungen verschiedener Konzentration ergaben, daß die optimale Konzentration bei etwa 1,4 n liegt. Bei einer derartigen Trennung wurde ein Viertel der Austauscherpäckung mit einer salpetersauren Lösung eines Yttrium—Neodym-Gemisches mit ca. 50 Gew. % Nd (gerechnet als Oxid) beladen. Die Elution wurde mit einer linearen Strömungsgeschwindigkeit von $2 \cdot 10^{-3}$ cm/sec mit 1,4 n NH_4SCN -Lösungen durchgeführt. Das Eluat wurde in acht Fraktionen unterteilt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Fällung mit Ammoniak und anschließende Umfällung mit Oxalsäure. In Tab. 1 ist ein derartiger Versuch beschrieben. Bei der beschriebenen Versuchsführung konnten insgesamt 60% des eingesetzten Gemisches als Reinkomponenten erhalten werden.

Tabelle 1. Chromatographische Trennung eines Gemisches von 50% Y_2O_3 und 50% Nd_2O_3

Fraktion	R_2O_3 g	Zusammensetzung
I	1,03	Y_2O_3 (spektralrein)
II	0,10	Y_2O_3 (spektralrein)
III	0,20	Y_2O_3 (ca. 0,01% Nd_2O_3)
IV	0,64	Nd_2O_3 (12% Y_2O_3)
V	0,16	Nd_2O_3 (4,4% Y_2O_3)
VI	0,18	Nd_2O_3 (0,1% Y_2O_3)
VII	0,09	Nd_2O_3 (0,06% Y_2O_3)
VIII*	0,60	Nd_2O_3 (0,04% Y_2O_3)

* Die letzte Fraktion wurde mit ca. 1 n Ammoniumacetatlösung von der Säule abgezogen.

Die Analysen der yttriumhaltigen Proben wurden sowohl durch Spektralanalyse als auch durch magnetische Messungen durchgeführt. Die Spektralaufnahmen der Proben I und II zeigten keine Fremdlinien, während Probe III ca. 0,01% Nd enthielt. Aus den magnetischen Messungen kann die Summe der paramagnetischen Verunreinigungen in Y_2O_3 abgeschätzt werden, wenn man die von *Fischer* und *Niemann*⁵ gemessenen magnetischen Suszeptibilitäten je Gramm Y_2O_3 zum Vergleich heranzieht. Eine genaue Berechnung der Verunreinigungen nach der Mischungsregel konnte in diesem Fall nicht durchgeführt werden, da sich die χ_g -Werte von Nd_2O_3 und beispielsweise Dy_2O_3 zu stark unterscheiden. In Tab. 2 werden die gemessenen magnetischen Suszeptibilitäten je Gramm Y_2O_3 der Fraktionen I bis III den Werten von *Fischer*⁵ und *Loriers*⁶ gegenübergestellt.

Die Reinheitskontrolle der Neodymproben erfolgte durch Röntgenfluoreszenzanalyse, wobei 99proz. Y_2O_3 als Vergleichsstandard diente.

⁵ *W. Fischer* und *K. E. Niemann*, Z. anorg. allg. Chem. **283**, 96 (1956).

⁶ *J. Loriers* und *J. Quesney*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **239**, 1643 (1954).

Auf Grund der Analysen konnten die Elutionskurven von Yttrium und Neodym für 1,4-n-Ammoniumthiocyanatlösungen als Eluens gezeichnet werden (Abb. 1). Aus Abb. 1 geht hervor, daß sich die beiden Elutionskurven weit überlappen, so daß reinstes Y_2O_3 nur im Gebiet vor dem Elutionsmaximum des Yttriums erhalten werden kann.

Tabelle 2. Magnetische Suszeptibilität je Gramm Y_2O_3

Präparat	$\chi_g \cdot 10^6$	Paramagnetische Verunreinigung
Fraktion I	— 0,14	ca. 0,03%
Fraktion II	— 0,05	ca. 0,08%
Fraktion III	+ 0,07	ca. 0,1%
Y_2O_3 (Fischer)	— 0,197	ca. 0,002%
Y_2O_3 (Loriers)	— 0,22	keine Angaben

Zur Darstellung von reinstem Y_2O_3 wurde daher ein im folgenden kurz beschriebener Versuch durchgeführt.

10,5 g Y_2O_3 , welches ca. 0,5% Nd_2O_3 enthielt, wurden aus salpetersaurer Lösung auf einer Säule (Durchmesser = 2,8 cm; Füllhöhe = 85 cm),

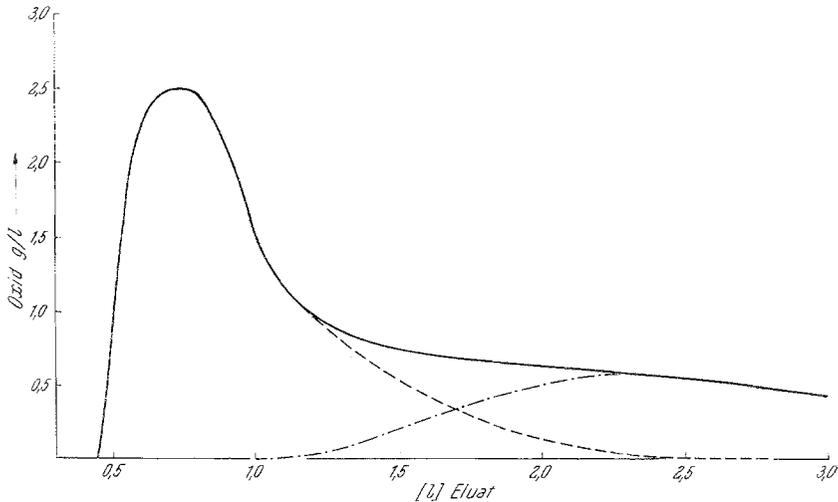


Abb. 1. Elutionskurven von Yttrium und Neodym für 1,4 n NH_4SCN -Lösung
 - - - - - Y-Kurve - - - - - Nd-Kurve

welche Dowex 50×8 (50—100 mesh) in der NH_4^+ -Form enthielt, sorbiert. Anschließend wurde mit destilliertem Wasser nachgespült und mit 1,4 n NH_4SCN -Lösung bei einer linearen Strömungsgeschwindigkeit von $2 \cdot 10^{-3}$ cm/sec eluiert. Bei diesem Versuch wurden vier Fraktionen gesammelt; die letzte wurde wieder mit ca. 1-n-Ammoniumacetatlösung eluiert. Der Reinheitsgrad der Präparate ist aus Tab. 3 zu entnehmen.

Tabelle 3. Trennung eines Gemisches von ca. 99,5% Y_2O_3 und ca. 0,5% Nd_2O_3

Fraktion	R_2O_3 g	$\chi_g \cdot 10^3$	Analyse
I	1,841	— 0,20 ₈	magnetisch rein
II	4,286	— 0,19 ₈	magnetisch rein
III	1,630	—	spektralrein
IV	2,703	—	Y_2O_3 (ca. 5% Nd_2O_3)

Wir danken Herrn Professor *A. Brukl* für sein großes Interesse an dieser Arbeit. Ebenso danken wir der Treibacher Chemischen Werke A. G. für gewährte Unterstützung, besonders Herrn Dr. *R. Rasin-Streden* für die Röntgenfluoreszenzanalysen. Für die Durchführung der magnetischen Messungen danken wir Herrn *H. Goretzki* aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Wien.