

Untersuchungen zur Trennung der Seltenerdmetalle durch Ionenaustausch, 3. Mitt.:

Eine Umkehr in der Elutionsfolge von Europium und
Yttrium bei ihrer Elution von Dowex 50W \times 8 mit
Ammoniumacetat

Von

J. Mikler

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 16. März 1965)

Die Reihenfolge der Eluierbarkeit des Yttriums und Europiums von Dowex 50 W \times 8 unterliegt bei der Ammoniumacetat-elution in Abhängigkeit aber der Eluenskonzentration einer Umkehr. Bei Verwendung von $0,73m\text{-}(\text{NH}_4)_{0,94}\text{H}_{0,06}\text{OCOCH}_3$ zeigen Europium und Yttrium gleiches Elutionsverhalten. Bei kleineren Konzentrationen, aber gleichbleibender Zusammensetzung des Eluens wird Europium vor Yttrium, bei höheren Werten Yttrium vor Europium eluiert.

Ein Vergleich mit einer anderen Arbeit¹ zeigt, daß die Verwendung von Harzen mit verschiedenem Vernetzungsgrad unter sonst gleichen Bedingungen ebenfalls inverse Elutionspositionen der beiden Elemente bedingt.

The elution sequence of Yttrium and Europium from Dowex 50 W \times 8 with ammonium acetate is dependent on the concentration of the eluant. Using $0,73m\text{-}(\text{NH}_4)_{0,94}\text{H}_{0,06}\text{OCOCH}_3$ Europium and Yttrium show the same behaviour upon elution. With lower concentrations but constant composition of the eluant, Europium is eluted before Yttrium, with higher concentrations the situation is reversed.

Comparison with an other study¹ shows that different cross-linked resins at otherwise identical conditions give also inverse elution positions of the two elements.

¹ E. H. Ward und G. R. Choppin, J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 459, (1965).

Einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung von *Ward* und *Choppin*¹ ist zu entnehmen, daß bei der Elution der Lanthanide mit Ammoniumacetat (1,1*m*; pH 4,60) von einem stark sauren Kationenaustauscher (Dowex 50 × 4) Y^{3+} dem Eu^{3+} in der Elutionsfolge vorangeht. In dem für Trennungen günstigeren Bereich kleinerer Acetatkonzentrationen und von pH-Werten bei 6,5 wurde von uns² die umgekehrte Reihenfolge gefunden. Messungen der Verteilungskoeffizienten und allgemeine Überlegungen³, aus denen gefolgert wurde, daß Yttrium mit zunehmender Acetatkonzentration sich in der Elutionssequenz nach vorne schieben sollte, gaben — in Verbindung mit dem Befund von *Ward* und *Choppin*¹ — zu der Vermutung Anlaß, daß bei einer geeignet gewählten Eluenskonzentration sich die Reihenfolge der Eluierbarkeit der beiden Elemente umkehren lassen müßte. Eine experimentelle Untersuchung dieser Frage, möglichst unter Versuchsbedingungen früherer Arbeiten^{2, 3}, schien im Hinblick auf die Konsequenzen für praktische Trennungen von Interesse.

Experimentelles

Lösungen. 0,153*m*- YCl_3 - und 0,046*m*- $EuCl_3$ -Lösungen wurden durch Lösen der erforderlichen Menge der entsprechenden Oxide in HCl-Überschuß (freie Säure \simeq 0,05*m*) hergestellt. Mischungen gleicher Volumina dieser Ausgangslösungen enthielten die beiden Elemente im Molverhältnis 3,3:1. (Ein von der Äquimolekularität stark abweichendes Mengenverhältnis läßt sich nämlich vorteilhaft zur Indizierung der Elutionsbanden verwenden, wie noch gezeigt werden soll.)

Eluens. Die verwendeten Lösungen wurden durch Vermischen berechneter Mengen Essigsäure (2,43*m*) und Ammoniak-Stammlösungen (2,35*m*) und Auffüllen zum Liter hergestellt. Angaben über Zusammensetzung, Molarität und pH-Werte können Tab. 1 entnommen werden.

Austauschermaterial. Dowex 50 W × 8; NH_4 -Form. (Bezüglich der Dimensionen der im einzelnen verwendeten Austauscherpackungen siehe Tab. 1.)

Apparate. Die Fraktionierung des Eluates erfolgte mit Hilfe eines Fraktionskollektors vom Typ Radi Rac der Fa. LKB auf Volumenbasis mittels Syphonpipetten. Es sei erwähnt, daß die Reproduzierbarkeit des abgegebenen Volumens durch Aufschleifen der Auslaufenden in einer Länge von ca. 2 cm wesentlich verbessert werden konnte.

Die pH-Messungen wurden mit einer Metrohm Glaselektrode (EA 121 X) und dem Metrohm Präzisionspotentiometer E 353 ausgeführt.

Analysen. Die Totalkonzentration ($c_Y + c_{Eu}$) der einzelnen Fraktionen wurde durch EDTA-Titration gegen Xylenorange als Indikator unter den von *Lyle* und *Rahman*⁴ angegebenen Bedingungen bestimmt. Den Konzentrationsverhältnissen angemessen, fanden fallweise EDTA-Lösungen der Konzentration 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-3}$ und 10^{-2} *m* Verwendung.

² *H. Auer-Welsbach, K. Knotik, J. Mikler und A. Brukl, Mh. Chem. 93, 1388 (1962).*

³ *J. Mikler, H. Auer-Welsbach und A. Brukl, Mh. Chem. 94, 124 (1963).*

⁴ *S. J. Lyle und Md. M. Rahman, Talanta [London] 10, 1177 (1963).*

Die Zusammensetzung der Proben wurde qualitativ mit Hilfe der Spektralanalyse ermittelt, wobei die von *Edge*⁵ in ähnlichem Zusammenhang angegebene Methode Verwendung fand.

Tabelle 1. Versuchsbedingungen (zu Abb. 1 und 2)

Experimentelle Bedingungen	Kurve Nr. in Abbildung 1			
	1 ○—○—○	2 ×—×—×	3 △—△—△	4 ○—○—○
a) Gleichbleibende Größen				
Austauscher	Dowex 50 W × 8; NH ₄ ⁺ -Form			
Zusammensetzung des Eluens	(NH ₄) _{0,94} H _{0,06} OCOCH ₃			
Eu—Y-Gemisch	Molverh. Eu:Y = 1:3,3; gelöst in HCl			
b) variierte Größen				
Abmessungen des Austauscherbettes:				
Querschnitt × Höhe [cm ² × cm]	7 × 20	7 × 20	7 × 40	7 × 40
Beladung mit Eu—Y-Gemisch [mMol]	0,995	0,995	0,396	0,396
Konzentration des Eluens, bezogen auf die angeg. Zusammensetzung [Mol/l]	0,36 ₈	0,54 ₇	0,72 ₉	0,97 ₂
pH (25°)	6,17	6,10	6,07	6,10
Lineare Strömungsgeschw. [cm sec ⁻¹]: × 10 ³	1,00	0,95	1,20	1,20
Volumen einer Fraktion, [ml]	15	15	5	1

Ergebnisse

Abb. 1 bringt eine Auswahl von Elutionskurven. (Das Zwischenkornvolumen ist bei der Volumenzählung schon berücksichtigt.) Die eingezeichneten Punkte sind nicht in allen Fällen eigentliche Meßpunkte, sondern konstruktive Hilfspunkte, und sollen der Unterscheidung der einzelnen Kurven dienen. Jene wurden, um eine geschlossene graphische Darstellung der Verhältnisse zu ermöglichen, von den Originalkurven auf einen hinsichtlich des Volumens logarithmischen Maßstab umgezeichnet. Einen Eindruck einer unverzerrten Originalkurve vermittelt Abb. 2. Die dort dargestellte Kurve entspricht der Kurve 4 von Abb. 1.

Daß tatsächlich eine Umkehr der Elutionsfolge mit zunehmender Konzentration der Acetationen stattfindet, läßt sich an Hand der Abb. 1 anschaulich belegen.

1. Wegen der vollständigen Trennung im Falle der Kurve 1 läßt sich eine eindeutige Zuordnung der Elutionsbanden auf Grund der Flächen unter der Originalkurve* vornehmen, da ein von Eins abweichendes Mol-

* Wegen des logarithmischen Volumenmaßstabes in Abb. 1 sind die Flächen unter den Kurven kein direktes Maß für die Mengen der Elemente. Der hier aufgezeigte Sachverhalt läßt sich aber trotzdem erkennen.

⁵ R. A. Edge, *Analyt. Chim. Acta* [Amsterdam] **29**, 321 (1963).

verhältnis der beiden Elemente gewählt worden war. Es ist ersichtlich, daß Yttrium als später eluiertes Element noch immer eine höhere Maximalkonzentration aufweist als Europium. Wird nun Yttrium vor Europium eluiert, so muß ihm erst recht der höhere „peak“ zukommen, d. h. der höhere „peak“ muß in jedem Falle dem Yttrium entsprechen.

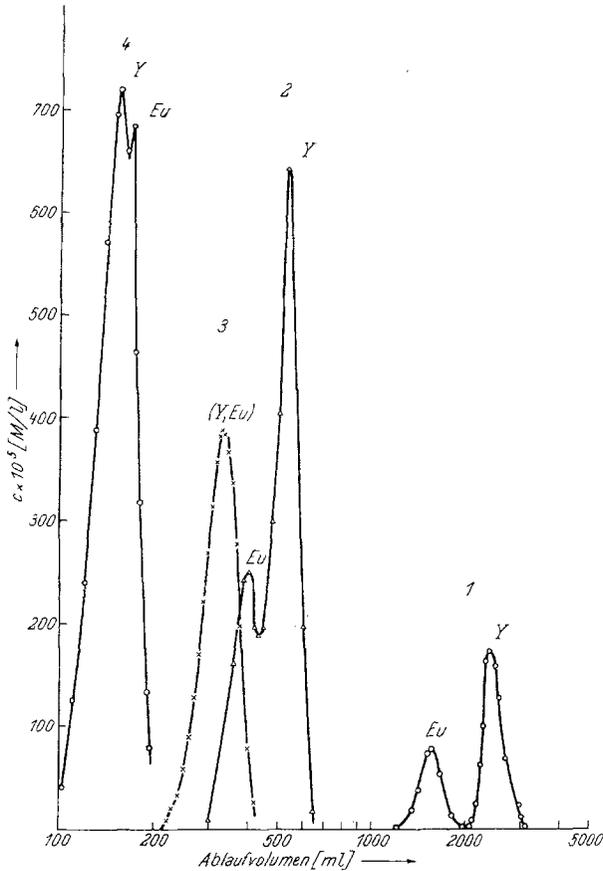


Abb. 1. Umkehr der Elutionsfolge von Eu und Y bei Änderung der Acetatkonzentration. (Experimentelle Bedingungen s. Tab. 1)

2. Betrachtet man die Gestalt der Kurven in Richtung zunehmender Acetatkonzentration (von 1 nach 4), so erkennt man, daß Kurve 3 [0,73m $(\text{NH}_4)_{0,94}\text{H}_{0,06}\text{OCOCH}_3$] eingipfelig ist, während die benachbarten Kurven alle eine Aufspaltung aufweisen. Auch dieses Verhalten läßt sich nur mit einem Wechsel in der Elutionssequenz erklären.

3. Zusätzlich durchgeführte spektralanalytische Untersuchungen stehen im Einklang mit diesen Überlegungen.

Vergleicht man die Ergebnisse dieser Arbeit mit dem Befund von *Ward* und *Choppin*¹ auf Basis der freien (nicht protonisierten) Acetatkonzentration im Eluens, so läßt sich auf einen nicht unerheblichen Einfluß des Vernetzungsgrades des Austauschermaterials (nomineller Divinylbenzolgehalt) schließen. Der Angabe, „1,1*m*-Ammoniumacetat; pH 4,6“

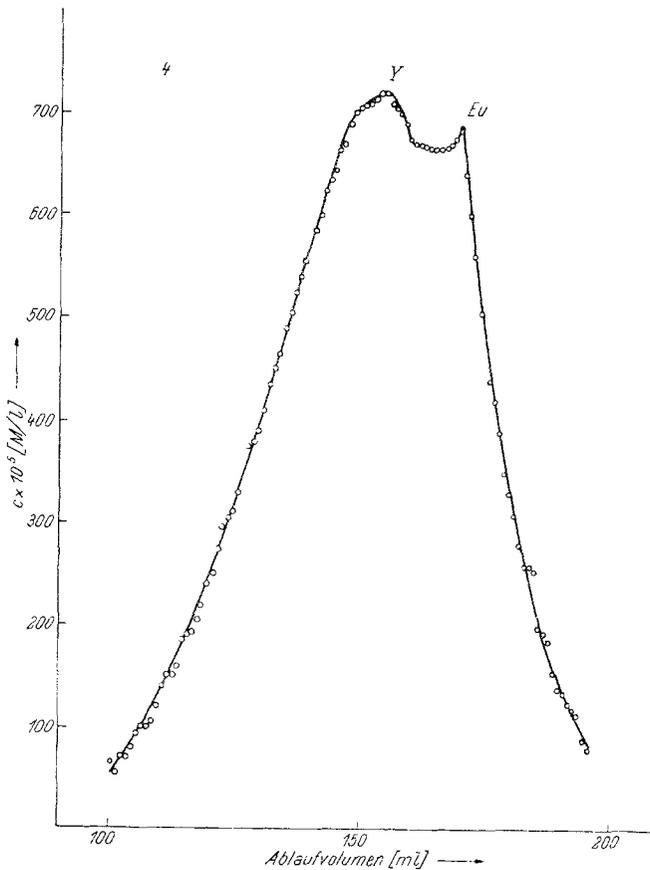


Abb. 2. Unverzerrte Darstellung der Kurve 4 von Abb. 1

kommt in der hier verwendeten Schreibweise die Bezeichnung 1,1*m* $(NH_4)_{0,48}H_{0,52}OCOCH_3$ zu, wie pH-Messungen an Systemen bekannter Zusammensetzung ergaben. Die Konzentration der freien Acetationen wäre dann näherungsweise $1,1 \times 0,48 \approx 0,53$ Mol/l.

Für die Kurve 2 der Abb. 1 ergibt sich auf gleiche Weise $0,55 \times 0,94 \approx 0,51$ Mol/l. In diesem Falle wird aber noch eindeutig Europium vor Yttrium eluiert.

Um sicherzustellen, daß dieses unterschiedliche Ergebnis nicht auf verschiedene pH-Werte (die andere komplexe Species bedingen könnten) zurückzuführen ist, sondern in der Verwendung von Austauschermaterial unterschiedlichen Vernetzungsgrades seinen Grund hat, wurde auch ein

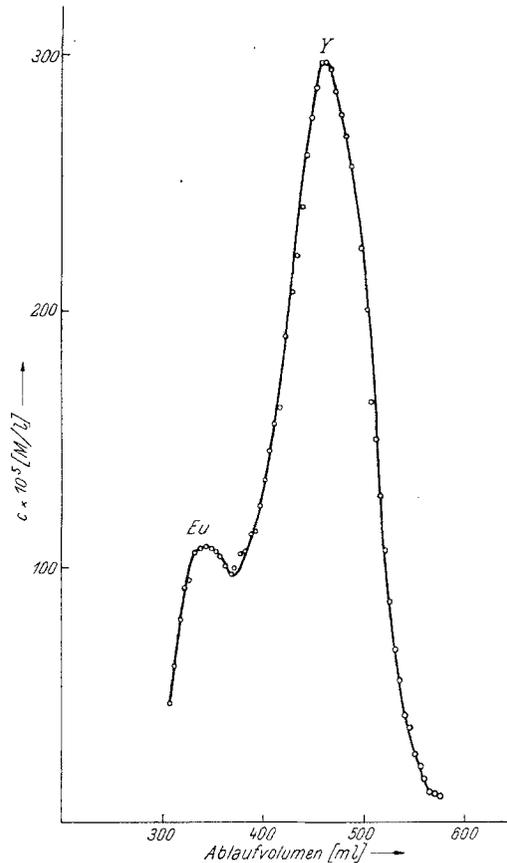


Abb. 3. Elution von Eu/Y mit $1,1m\text{-(NH}_4\text{)}_{0,48}\text{H}_{0,52}\text{OCOCH}_3$; pH 4,62; Dowex 50 W \times 8; NH_4 -Form; $7\text{ cm}^2 \times 20\text{ cm}$

Versuch mit der von *Ward* und *Choppin*¹ benützten Eluenskonzentration und -zusammensetzung, nämlich $1,1m\text{-(NH}_4\text{)}_{0,48}\text{H}_{0,52}\text{OCOCH}_3$; pH 4,62 (25°), aber dem hier verwendeten Austauscher mit dem Vernetzungsgrad 8, ausgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 3 dargestellt. Europium erscheint vor Yttrium, wodurch der Einfluß des Vernetzungsgrades aufgezeigt wird. Einen ähnlich gelagerten Fall, der allerdings Americium und Lutetium betrifft und nicht zwei Glieder der Erdenreihe, haben *Surls* und *Choppin*⁶

⁶ *J. P. Surls* und *G. R. Choppin*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **4**, 62 (1957).

gefunden. Bei der Elution mit $3m$ - NH_4SCN ist für Dowex 50×4 die Eluierbarkeit durch die Reihenfolge Am—Lu—Pm, für Dowex 50×12 hingegen durch Lu—Am—Pm gegeben. Auch über eine Abhängigkeit der Elutionssequenz der Seltenen Erden von der Citratkonzentration wird berichtet⁷. Für 0,1% Citrat wird die Folge Dy—Y—Tb, für 5% Citrat Dy—Tb—Y angegeben. *Diamond* et al.⁸ beobachteten für eine HCl-Konzentration $> 9m$ Inversionen der Elutionsposition gewisser Lanthaniden- und Actinidenelemente. Sie versuchen diese Erscheinung durch eine stärkere Beteiligung der f -Orbitale der Actiniden bei der Komplexbildung zu erklären. Ob sich diese Erscheinungen innerhalb der Reihe der Seltenen Erden auf ähnliche Weise erklären lassen, sei dahingestellt. Es ist aber interessant, daß an allen bekannt gewordenen Fällen einer Inversion Yttrium beteiligt ist, welches über energetisch erreichbare f -Orbitale nicht verfügt.

Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Der Treibacher Chemischen Werke AG danke ich für Unterstützung.

⁷ *F. H. Spedding* und *J. L. Dye*, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 5350 (1950).

⁸ *R. M. Diamond*, *K. Street, Jr.* und *G. T. Seaborg*, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 1461 (1954).