

Untersuchungen zur Trennung der Seltenerdmetalle durch Ionenaustausch, 4. Mitt.:

Präparative Trennungen mit Milchsäure

Von

J. Mikler, Helga Auer-Welsbach und E. Bauernfeind

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 23. November 1965)

Bedingungen zur Trennung der Seltenerdelemente im präparativen Umfang (60—70 g) durch Elution von Dowex 50×8-Packungen mit Ammoniumlactatlösungen wurden unter Berücksichtigung der gegebenen Löslichkeitsbeschränkungen ausgearbeitet. Die Erhöhung der wirksamen Eluenskonzentration erfolgte durch schrittweise Steigerung des Neutralisationsgrades bei konstanter Milchsäuregesamtkonzentration (0,25 *m*). Aus den Trennversuchen und Messungen des Verteilungskoeffizienten geht hervor, daß im untersuchten Bereich, 0,17 *m*—0,40 *m* Milchsäuregesamtkonzentration, das Elutionsverhalten durch den Wert des Produktes aus Gesamtkonzentration mal Neutralisationsgrad bestimmt wird und unabhängig vom vorhandenen Überschuß an freier Säure ist.

Conditions for the separation of the rare earth elements on macro scale (60—70 g) by elution from Dowex 50×8 ion exchange columns with ammonium lactate solutions were elaborated, taking into account the given restrictions of solubility. The efficiency of the eluting agent was enhanced in discrete steps by increasing the degree of neutralization at a constant total concentration of lactic acid (0,25 *m*). The column runs and measurement of the distribution coefficients indicate that in the investigated range of total lactic acid concentration (0,17 *m*—0,40 *m*) the elution behaviour is determined by the product—total concentration of lactic acid × degree of neutralization—irrespective of the present excess of free acid.

Einleitung und Vorbemerkungen

Mayer und Freiling¹ haben erstmals die Verwendung von Lactatpuffern zur Trennung der Seltenerdelemente an Kationenaustauschern vorgeschlagen. In der Folge fand dieses Eluens ausgedehnte Verwendung. In einer Reihe von Arbeiten wird die Trennung von tracer-^{2, 3}

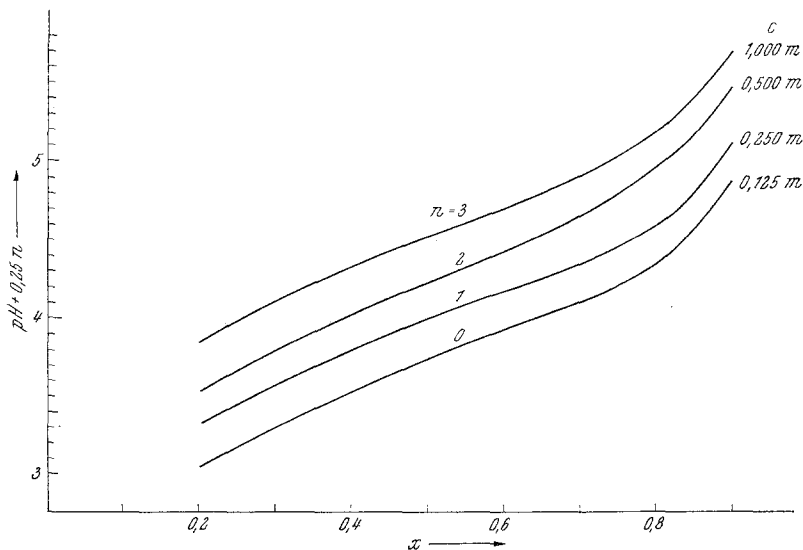


Abb. 1. pH-Werte wässriger $(\text{NH}_4)_x\text{H}_{1-x}$ -lactat-Lösungen in Abhängigkeit von x für die angegebenen Werte der Gesamtkonzentration (c)

bis zu Milligramm-Mengen⁴⁻⁶ beschrieben. Über Trennungen im präparativen Umfange finden sich jedoch in der Literatur keine Angaben. Im folgenden wird über diesbezügliche Untersuchungen berichtet.

¹ S. W. Mayer und E. C. Freiling, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5647 (1953).

² R. A. Glass, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 807 (1955); L. Wish, E. C. Freiling und L. R. Bunney, l. c. **76**, 3444 (1954); E. C. Freiling und L. R. Bunney, l. c. **76**, 1021 (1954); J. G. Cuninghame, M. L. Sizeland, H. H. Willis, J. Eakins und E. R. Mercer, J. Inorg. Nucl. Chem. **1**, 163 (1955); B. K. Preobrazhensky, A. V. Kalyamin und O. M. Lilova, Radiokhimia **2**, 239 (1960); Chem. Abstr. **54**, 18020 b (1960).

³ B. K. Preobrazhensky, A. V. Kalyamin und O. M. Lilova, J. Neorgan. Khim. **2**, 1164 (1957); Chem. Abstr. **52**, 1827 g (1958).

⁴ H. G. Petrow, Anal. Chem. **56**, 1514 (1954); E. J. Troianello und T. T. Sugihara, U. S. At. Energy Comm., AECU-3807 (1957); Chem. Abstr. **55**, 18373 a (1961); A. Almásy, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **10**, 303 (1957); **17**, 55 (1958); **26**, 195 (1960).

⁵ W. E. Nervik, J. Physic. Chem. **59**, 690 (1955).

⁶ J. Inczédy, G. Nemeshegyi und L. Erdey, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **43**, 9 (1965).

Zunächst sei die hier verwendete Ausdrucksweise für Konzentration und Zusammensetzung des Eluens in Beziehung zu seiner Herstellung erläutert. Werden a Mole Milchsäure (bezogen auf die Gesamtacidität⁷) und b Mole NH_3 gemischt und mit Wasser zum gewünschten Endvolumen (v) aufgefüllt, dann wird unter Milchsäure-gesamtkonzentration bzw. Bruttokonzentration die Größe $c = a/v$ verstanden. Die aktuelle Konzentration an Lactat-ionen wird näherungsweise durch das Produkt $c \cdot x$, worin $x = b/a$ den Neutralisationsgrad bedeutet, ebenso die Konzentration an undissozierter Milchsäure durch die Größe $c(1 - x)$ ausgedrückt. Die verwendeten Elutionssysteme werden im vorliegenden Text gemäß der Schreibweise „ c -molar $(\text{NH}_4)_x\text{H}_{1-x}$ -lactat“ durch die Angabe von c und x charakterisiert. Zugehörige pH-Werte können der Abb. 1 entnommen werden, welche die pH-Werte des Systems Milchsäure/Ammoniak in Funktion von x für einige c -Werte darstellt.

Die ca. 81 (Gew.)proz. Milchsäure des Handels stellt bekanntlich ein Gemisch aus Milchsäure, Lactylmilchsäure und Lactid dar. Es ist üblich, die genannten Begleitstoffe vor der Verwendung abzutrennen. Im vorliegenden Fall wäre eine derartige Operation mit erheblichem Sach- und Arbeitsaufwand verbunden gewesen, weshalb wir uns entschlossen, auf jede weitere Reinigung zu verzichten. Wir stellten lediglich die Zwischenverdünnungen (ca. 2,5 m) etwa zwei bis drei Wochen vor ihrer eigentlichen Verwendung her, um genügend Zeit zur Gleichgewichtseinstellung zu geben. Um vergleichbare Verhältnisse zu schaffen, wurde auch für die später erwähnten Verteilungsmessungen Säure der gleichen Beschaffenheit verwendet.

Elutionsbedingungen und Löslichkeitsverhältnisse

Versuche, 65 g Oxidgemisch (Zusammensetzung: Tab. 1) an Austauscherpäckungen von 10 cm Durchmesser und 120 cm Länge in Anlehnung an die für analytische Zwecke ausgearbeiteten Verfahren zu trennen, führten unweigerlich zu Kristallabscheidungen in den Trennsäulen. Selbst im mg-Bereich wurden Störungen dieser Art gelegentlich beobachtet. *Oelsner-Ryde*⁸ verwendete Säulen, deren oberes Ende trichter-

Tabelle 1. Zusammensetzung des Ausgangsmaterials
(Summe der Seltenerdoxide = 100%)

Komponente	Gew. %	Komponente	Gew. %
$\text{YO}_{1,5}$	34	$\text{TbO}_{1,75}$	3
$\text{LaO}_{1,5}$	16	$\text{DyO}_{1,5}$	13
$\text{CeO}_{1,5}$	3	$\text{HoO}_{1,5}$	0,7
$\text{PrO}_{1,83}$	1	$\text{ErO}_{1,5}$	2
$\text{NdO}_{1,5}$	6,5	$\text{TmO}_{1,5}$	Spuren
$\text{SmO}_{1,5}$	4	$\text{YbO}_{1,5}$	
$\text{EuO}_{1,5}$	1	$\text{LuO}_{1,5}$	
$\text{GdO}_{1,5}$	17		

⁷ W. R. Fetzer und R. C. Jones, Anal. Chem. **24**, 835 (1952).

⁸ K. G. Oelsner-Ryde, Radiochim. Acta [Frankfurt/M.] **1**, 170 (1963).

förmig erweitert ist, um eine Übersättigung in den Anfangsphasen der Elution zu vermeiden; doch gewährt eine derartige Anordnung auch nur dann Abhilfe, wenn die Säule nur wenig überladen wird. Es hat sich jedoch gezeigt, daß auch eine schrittweise Erhöhung der wirksamen Eluenskonzentration in geeigneten Intervallen einen störungsfreien Versuchsablauf gewährleistet. Die besten Ergebnisse erhielten wir bei konstant gehaltener Bruttokonzentration (0,25 *m*-) und sukzessiver Erhöhung des Neutralisationsgrades. Dabei ist zu beachten, daß die für die einzelnen Elutionsphasen optimalen Eluensmengen sich nach der Zusammensetzung des Gemisches richten. Ist diese unbekannt, so empfiehlt sich folgende Arbeitsweise: Bis zum Auftreten des ersten Elements im Ablauf werden von jeder Stufe gleichbleibende Eluensmengen zugeführt. Die zuletzt verwendete Konzentration wird so lange beibehalten, bis das betreffende Element im Eluat nicht mehr nachzuweisen ist. Das weitere Elutionsprogramm ergibt sich dann durch sinngemäße Fortsetzung dieses Schemas. Elutionsprogramm und -verlauf für eine erfolgreiche Trennung eines Gemisches der Zusammensetzung von Tab. 1 können Tab. 2 und Abb. 2 (Versuchsschema „L 22“) entnommen werden. Am Beispiel dieses Versuches sei auch auf die Notwendigkeit der richtigen Wahl der Eluenskonzentration in den Anfangsphasen im Falle yttererdenreicher Gemische verwiesen. Versuche, die mit Eluens der Konzentration und Zusammensetzung entsprechend Stufe 2 in Tab. 2 („L 22“) gestartet wurden, mußten manchmal infolge der Kristallbildung im Austauscherbett vorzeitig abgebrochen werden. Erst die Vorschaltung einer weiteren Stufe (Stufe 1 in Tab. 2) gewährleistete einen ungestörten Versuchsablauf. Auch alle Versuche, die Konzentrationserhöhung in größeren Intervallen durchzuführen, scheiterten aus den gleichen Gründen. Handelt es sich um Ceriterdengemische oder um Konzentrate einzelner Vertreter derselben, so sind nach unserer Erfahrung keine Löslichkeitsbeschränkungen gegeben und die Eluenszusammensetzung kann unter dem Gesichtspunkt des erwünschten Trenneffekts frei gewählt werden. In diesem Zusammenhang sei jedoch hervorgehoben, daß Elutionsprogramme, die primär auf die Vermeidung von Niederschlägen im Austauscherbett abgestimmt waren, stets auch ausgezeichnete Trennungen ergaben. Praktische Erfahrung mit Vertretern der Ytterbinerden in größerer Menge liegen nicht vor. Doch dürfte sich in diesem Falle die Vorschaltung einiger weiterer Stufen mit kleineren *x*-Werten als zweckmäßig erweisen, da die Löslichkeit der entsprechenden Lactate mit zunehmender Ordnungszahl abnimmt⁹, und auch die Werte der Verteilungskoeffizienten im gleichen Sinne sich ändern.

⁹ *J. E. Powell* und *J. L. Farrell*, U. S. At. Energy Comm. IS-445 (1962); Chem. Abstr. **61**, 12924 g (1964).

Tabelle 2. Elutionsbedingungen für die in Abb. 2 dargestellten Versuche
 Anstauscher: Dowex 50 × 8, 50—100 mesh, NH_4^+ -form; 10 cm \varnothing × 122 cm. Beladung: 65,5 g Seltenerdoxide (Tab. 1)
 Fließgeschw.: 0,12—0,20 cm/min

Elutions- phase	gleichbleibend in allen Versuchen		Versuch L 22		Versuch L 24		Versuch L 25		Versuch L 27	
	Menge [l]	$c \cdot x$ [Mol/l]	c [Mol/l]	x	c [Mol/l]	x	c [Mol/l]	x	c [Mol/l]	x
1	30	0,062	0,252	0,245	0,126	0,492	0,065	0,950	0,423	0,146
2	30	0,065	0,252	0,256	0,126	0,516	0,068	0,950	0,423	0,153
3	30	0,070	0,252	0,276	0,126	0,555	0,074	0,950	0,423	0,163
4	30	0,077	0,252	0,303	0,126	0,611	0,081	0,950	0,423	0,182
5	30	0,086	0,252	0,336	0,126	0,678	0,090	0,950	0,423	0,202
6	30	0,091	0,252	0,356	0,126	0,717	0,095	0,950	0,423	0,214
7	30	0,095	0,252	0,378	0,126	0,762	0,101	0,950	0,423	0,227
8	30	0,101	0,252	0,398	0,126	0,802	0,106	0,950	0,423	0,239
9	60	0,106	0,252	0,418	0,126	0,842	0,112	0,950	0,423	0,251
10	60	0,111	0,252	0,444	0,126	0,882	0,117	0,950	0,423	0,263
11	30	0,115	0,252	0,460	0,126	0,912	0,121	0,950	0,423	0,272
12	90	0,120	0,252	0,480	0,126	0,953	0,126	0,950	0,423	0,284
13	30	0,128	0,252	0,512	0,168	0,762	0,135	0,950	0,423	0,303
14	30	0,133	0,252	0,532	0,168	0,792	0,140	0,950	0,423	0,314
15	30	0,139	0,252	0,556	0,168	0,828	0,146	0,950	0,423	0,329
16	30	0,144	0,252	0,576			0,152	0,950	0,423	0,341
17	30	0,150	0,252	0,600			0,158	0,950	0,423	0,355
18	30	0,155	0,252	0,620			0,163	0,950	0,423	0,366
19	15	0,165	0,252	0,655			0,174	0,950	0,423	0,390
20	15	0,175	0,252	0,695			0,184	0,950	0,423	0,414
21	15	0,186	0,252	0,738			0,196	0,950	0,423	0,440
22	15	0,200	0,252	0,794			0,210	0,950		
23	30	0,221	0,252	0,878			0,233	0,950		
24	30	0,238	0,252	0,945			0,273	0,950		

* Die zugehörigen pH-Werte können Abb. 1 entnommen werden.

Die beobachtete extreme Empfindlichkeit der Systeme hinsichtlich der Anfälligkeit zur Kristallisation bei kleinsten Konzentrationserhöhungen (einige hundertstel Einheiten des Wertes für $c \cdot x$) läßt sich aus dem Verlauf der entsprechenden Verteilungskoeffizienten verstehen. In Abb. 3 sind dieselben für einige Elemente (Yb, Y, Gd, Nd, La) für konstante Milchsäuregesamtkonzentration (0,25 m-) in Abhängigkeit von der Größe

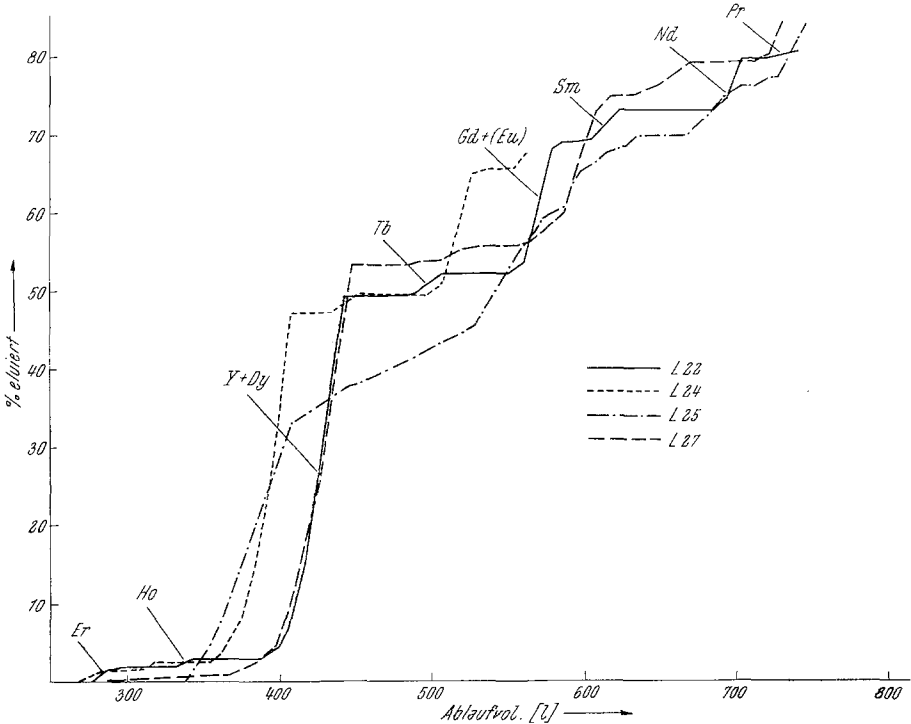


Abb. 2. Integrale Elutionskurven (Versuchsdaten von Tab. 2)

$c \cdot x$ (untere Abszisse) bzw. vom pH-Wert (obere Abszisse) dargestellt. Der Kurve für Yttrium, welches für die gegebene Zusammensetzung (Tab. 1) als repräsentativ für das Gemisch angesehen werden kann, entnimmt man: Der Übergang von Stufe 1 zu Stufe 2 in Schema „L 22“ (Tab. 2), entsprechend einer Erhöhung des Wertes für $c \cdot x$ um ca. 5%, bewirkt eine Abnahme des Verteilungskoeffizienten um ca. 60% und damit, bei gegebener Belegungsdichte, ein Ansteigen der Yttriumkonzentration in der Lösung um angenähert den gleichen Betrag.

Trennergebnisse

Bei der Arbeitsweise nach Versuch „L 22“ (Tab. 2; Abb. 2) fiel das gesamte Erbium, Holmium, Terbium, Samarium, Neodym und Praseodym

spektralrein an. Die genannten Elemente waren auch durch beträchtliche Intervalle des Ablaufvolumens von ihren Nachbarn in der Elutionsfolge getrennt, wie die horizontalen Teilstücke der integralen Elutions-

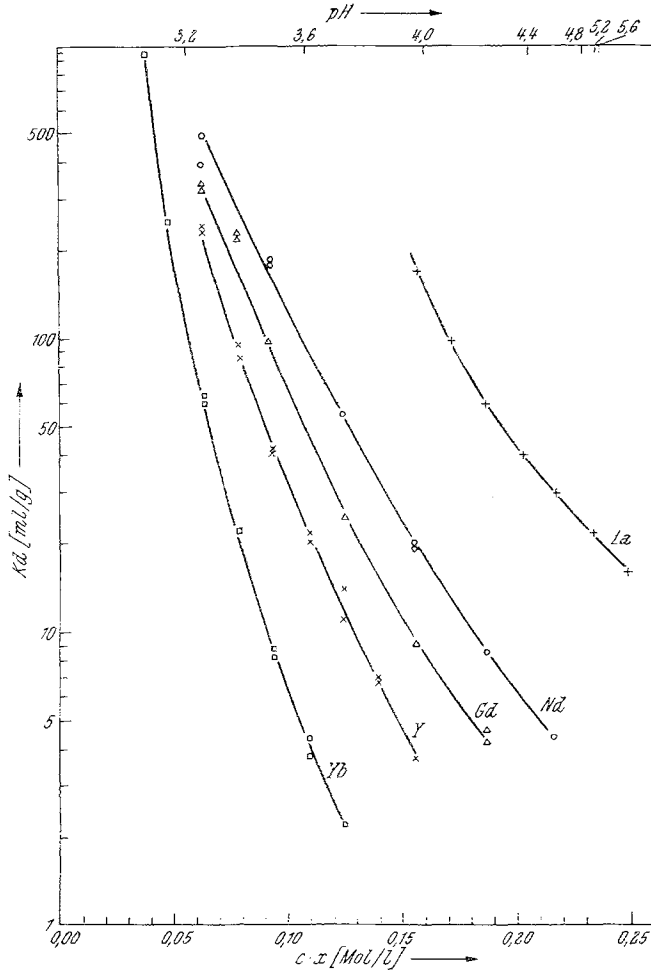


Abb. 3. Verteilungskoeffizienten für einige Seltenerdmetalle in Abhängigkeit vom Produkt „ $c \cdot x$ “ ($c = \text{konst.} = 0,25 \text{ m}$; $x \dots$ variiert; $t = 25 \pm 0,1^\circ \text{C}$)

kurve für den vorerwähnten Versuch (Abb. 2) zeigen. Lediglich Yttrium und Dysprosium fielen als binäres Gemisch an. Der Trenneffekt für dieses Paar konnte auch durch systematische Variation der Versuchsbedingungen nicht verbessert werden. Dies deckt sich mit den Befunden anderer Autoren^{5, 6}. Nur *Preobrazhensky et al.*³ berichten über eine erfolgreiche Trennung in Verbindung mit dem stark sauren Kationenaustauscher KU-2. Europium, dessen Anteil im Ausgangsgemisch sehr gering war

(Tab. 1), fand sich in den letzten Gadoliniumfraktionen, von Samarium jedoch deutlich abgesetzt. Ob Europium in größerer Menge unter den angegebenen Versuchsbedingungen eine selbständige Elutionsbande bildet, kann aus unserem Versuchsmaterial nicht entnommen werden. Auf Grund dieses Befundes überrascht die Leistungsfähigkeit der Methode im Falle der Elemente Erbium, Holmium und Terbium, welche ebenfalls nur in geringer Menge vorhanden waren, jedoch in Form selbständiger Banden — ohne jede Überschneidung mit Nachbarelementen — eluiert werden.

Lutetium, Ytterbium und Thulium waren im Ausgangsmaterial nur in Form von Spuren vertreten und konnten bei der Prüfung des Eluats mit Oxalsäure nicht nachgewiesen werden. In letzter Zeit standen uns Gadolinitextrakte zur Verfügung, welche einen etwas höheren Anteil dieser Elemente enthielten. Orientierende Versuche nach dem hier angegebenen Schema erbrachten zufriedenstellende Resultate.

Auf die Gewinnung von Lanthan und Cer mit Hilfe der Milchsäureelution wurde verzichtet, da diese Elemente (wie auch Praseodym, Neodym und Yttrium) auf einfachere Weise nach dem Ammoniumacetatverfahren^{10, 11} in hinreichender Reinheit dargestellt werden können. Aus Interesse wurde jedoch eine Feinreinigung von ca. 98proz. $\text{LaO}_{1,5}$ versucht. Dabei stellte sich heraus, daß es hier angebracht ist, höhere Konzentrationen an freien Lactat-ionen anzuwenden, als sie für eine Bruttokonzentration $c = 0,25 m$ einstellbar sind. Das geht auch aus Abb. 3 hervor. Eine Bruttokonzentration von $c = 0,30 m$ und schrittweise Steigerung des Neutralisationsgrades von 0,80 auf 0,92 ergab auch in diesem Fall eine ausgezeichnete Trennwirkung.

Eisen, welches in unserem Ausgangsmaterial die Hauptverunreinigung darstellte, wird von den Seltenerdeelementen besonders wirksam abgetrennt. Es bricht nach ungefähr einem freien Säulenvolumen durch und läßt sich leicht an der intensiven, gelben Färbung des Eluats erkennen.

Zur Wirkungsgleichheit von Elutionssystemen verschiedener Zusammensetzung

Setzt man voraus, daß die undissoziierte Milchsäure an der Komplexbildung nicht teilnimmt, dann ist bei einer einbasigen Säure (Milchsäure) zu erwarten, daß das Elutionsverhalten hauptsächlich durch den Wert des Produktes $c \cdot x$ bestimmt wird, welches hier als Näherung für die aktuelle Konzentration der freien Anionen verwendet wird. Versuche,

¹⁰ H. Auer-Welsbach, K. Knotik, J. Mikler und A. Brukl, Mh. Chem. **93**, 1388 (1962).

¹¹ J. Mikler, H. Auer-Welsbach und A. Brukl, Mh. Chem. **94**, 124 (1963).

welche in analogen Elutionsstufen gleiche Werte für $c \cdot x$ aufweisen, die jedoch durch verschiedene Wertepaare von c und x realisiert wurden (die zugehörigen pH-Werte unterschieden sich daher), stützen diese Ansicht. In Abb. 2 sind die entsprechenden integralen Elutionskurven für vier, unter sonst identischen Bedingungen ausgeführte Versuche dargestellt. Tab. 2 enthält die entsprechenden Wertepaare c und x . Wenngleich sich die Kurven nicht streng decken, so kann die Übereinstimmung angesichts

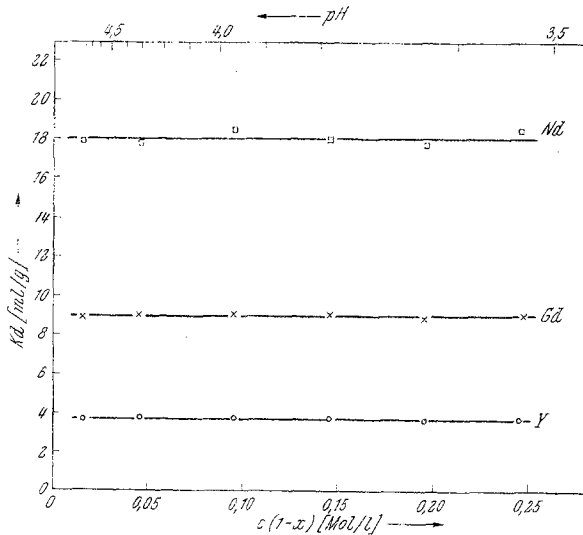


Abb. 4. Verteilungskoeffizienten bei konstantem Produkt $c \cdot x$ (0,155 Mol/l) und variierter Konzentration an undissoziierter Milchsäure, $c \cdot (1-x)$; $t = 25 \pm 0,1^\circ\text{C}$

der Schwankungen der Strömungsgeschwindigkeit und anderer experimenteller Parameter, die sich beim Arbeiten mit Säulen größerer Abmessungen nicht streng kontrollieren lassen, als gut bezeichnet werden.

Eine genaue Entscheidung sollten Messungen des Verteilungskoeffizienten bei konstantem Wert des Produktes $c \cdot x$ (0,155 Mol/l) und variablem Milchsäureüberschuß, also der Größe $c(1-x)$, bringen. Abb. 4 zeigt die Ergebnisse für Yttrium, Gadolinium und Neodym. Zusätzlich können an Hand der oberen Skala auch die entsprechenden pH-Werte abgelesen werden. Im untersuchten Intervall der Milchsäuregesamtkonzentration ($0,17\text{ m} \leq c \leq 0,40\text{ m}$) erwies sich der Verteilungskoeffizient innerhalb der Fehlergrenzen der Messung (ca. $\pm 5\%$) tatsächlich als konstant. Der Überschuß an freier Milchsäure, und damit der pH-Wert, haben bei gegebener Anionenkonzentration ($\approx c \cdot x$) keinen Einfluß auf das Elutionsverhalten. Dem pH-Wert kommt nur insofern Bedeutung zu, als er natürlich bei gegebener Gesamtkonzentration zur Festlegung eines bestimmten x -Wertes herangezogen werden kann. Bemerkenswert er-

scheint auch die Tatsache, daß die hier verwendete, sicher sehr grobe Näherung, $c \cdot x \simeq$ Lactationenkonzentration, eine derart gute Konstanz der K_d -Werte ergab.

Experimenteller Teil

Trennversuche

Apparatur und Arbeitsbedingungen

Für die in Abb. 2 dargestellten Versuche fanden Glassäulen von 10 cm Innendurchmesser und 120 cm Füllhöhe Verwendung. Die Füllung bestand aus Dowex 50×8 , 50—100 mesh, NH_4^+ -Form. Das Ausgangsmaterial wurde in Form von Chloridlösungen aufgegeben. Darauf wurde kurz mit Wasser nachgewaschen und schließlich mit Milchsäurepuffer der vorgesehenen Zusammensetzung eluiert. Die Fließgeschwindigkeit wurde zwischen den Grenzen 0,12 und 0,20 $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ gehalten. Alle Versuche wurden bei Raumtemp. ausgeführt.

Elutionsmittel

Die Herstellung des jeweils benötigten Eluens erfolgte durch Mischen der berechneten Mengen an 2,5*m*-Milchsäure und 2,5*m*-Ammoniak. Die Gesamtacidität der Milchsäurevorratslösung wurde nach *Bauer* und *Moll*¹², der Gehalt der Ammoniaklösung nach *Menzel*¹³ bestimmt. Die pH-Werte wurden mit dem Metrohm Präzisionspotentiometer in Verbindung mit der Glaselektrode EA 121 X gemessen.

Wachstum von Mikroorganismen

Die Lactatpuffer sind sehr anfällig gegen das Ansiedeln von „Pilzkulturen“, die sich in Form weißer, schleimiger Gebilde an der Grenzfläche Austauscher/Lösung ansetzen. Dies läßt sich durch die Anwendung von „Thiomersal“ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{HgSC}_6\text{H}_4\text{COONa}$) in einer Verdünnung von $1:10^6$ verhindern. Da aber keine auf den Trennverlauf nachteilige Wirkung der Mikroorganismen feststellbar war, arbeiteten wir in letzter Zeit ohne jeden Zusatz. Die Kulturen wurden lediglich nach Beendigung eines Versuches als zusammenhängende Schicht von der Oberfläche des Austauschers abgehoben.

Aufarbeitung

Die seltenerdhaltigen Fraktionen wurden mit Oxalsäure versetzt und vor der weiteren Verarbeitung mindestens einige Tage stehen gelassen. Dann wurde abdekantiert, filtriert und zum Oxid verglüht. Auf diese Weise konnten jedoch die Elemente Lutetium, Ytterbium und Thulium, welche nur in Spurenmengen vorhanden waren, nicht erfaßt werden. Erst als die Farbreaktion der Seltenerdionen mit Xylenorange (Bildung eines rotvioletten Komplexes) zur Prüfung des Eluats herangezogen wurde, konnten die genauen Elutionspositionen der genannten Elemente bestimmt und die entsprechenden Fraktionsvolumina so klein als möglich gehalten werden. Aber auch dann erwiesen

¹² *H. Bauer* und *H. Moll*, Die organische Analyse, S. 314, 4. Aufl., Leipzig 1960.

¹³ *H. Menzel*, Z. anorg. allgem. Chem. **164**, 4 (1927).

sich Fällungsversuche mit Oxalsäure als ergebnislos. Eine quantitative Fällung gelang jedoch mit 8-Hydroxychinolin bei pH 6,5. Aus diesem Grund bedienen wir uns in der Folge generell der 8-Hydroxychinolinmethode, wenn es sich um

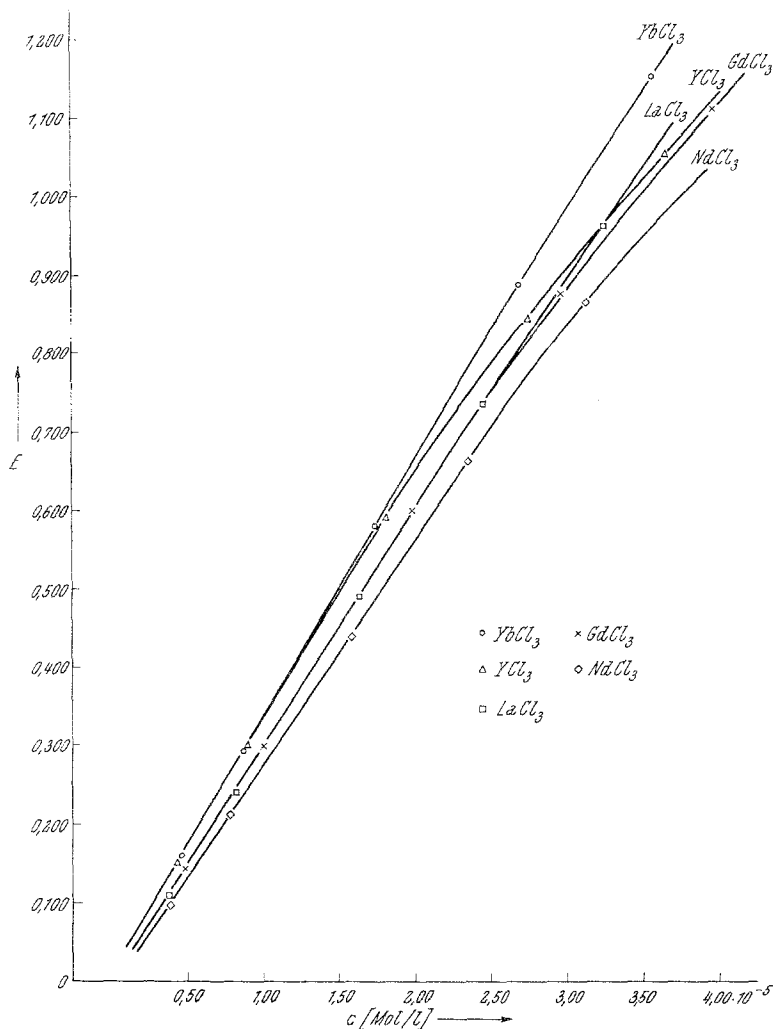


Abb. 5. Eichkurven für die photometrische Bestimmung der Seltenerdionen mit Xylenorange bei 570 nm

die Fällung von Spurenkomponenten aus Lactatmedium, insbesondere der Ytterbinerden, handelte.

Reinheitsprüfung

Die spektralanalytischen Untersuchungen wurden mit dem Spektrographen Hilger Littrow Glass and Quartz durchgeführt. Das Prädikat „spektralrein“ bezieht sich auf die folgenden Arbeitsbedingungen: Die Anregung

erfolgte zwischen Kohlelektroden (Ringsdorff-RW III extra) von 5 mm Durchmesser im Gleichstromdauerbogen (220 V, 8 A). Die Anode war mit einer Bohrung von $2,5 \times 2,5$ mm versehen, welche die mit Kohlenstoff im Verhältnis 1:1 gemischten Proben enthielt. Die Abbildung erfolgte mit Zwischenabbildung auf einer verstellbaren Blende in den Kollimator. Die Spaltbreite betrug 10μ . Bei den Platten handelte es sich um die Sorte Perutz gelb (9×24). Die Belichtungszeiten betragen zwischen 40 und 80 Sec. und waren dem Linienreichtum bzw. der Lage der verwendeten Nachweislinien der einzelnen Elemente individuell angepaßt.

Messung der Verteilungskoeffizienten

Der Verteilungskoeffizient wurde aus der Konzentrationsänderung der Ausgangslösungen nach ihrer Äquilibrierung mit Austauscher gemäß der Gleichung

$$K_d = \frac{c_{Ln}^0 - c_{Ln}^*}{c_{Ln}^0} \cdot \frac{v}{g}$$

bestimmt. Darin bedeutet: c_{Ln}^0 die Konzentration der Lösung an Seltenerdionen vor Zugabe des Austauschers, c_{Ln}^* die entsprechende Gleichgewichtskonzentration, v das Lösungsvolumen und g das Gewicht des Austauschers. c_{Ln}^0 betrug in allen Fällen $4,05 \cdot 10^{-4}$ Mol/l. Der Austauscher (Dowex 50 W $\times 8$, 50—100 mesh, NH_4^+ -Form) wurde in gequollenem Zustand eingesetzt. Die Standardisierung des Feuchtigkeitsgehaltes erfolgte, wie an anderer Stelle genauer beschrieben¹¹, durch Zentrifugieren einer wäßr. Suspension unmittelbar vor Verwendung. Die Werte für das Verhältnis v/g lagen zwischen 50 und $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Eine Versuchsreihe mit jeweils der gleichen Lösung und verschiedenen Austauschermengen ergab für alle v/g -Verhältnisse zwischen diesen Werten einen konstanten Verteilungskoeffizienten. Damit scheint bewiesen, daß trotz der relativ kleinen v/g -Werte für den hier gewählten Standardzustand keine Konzentrationsänderung auf Grund von Änderungen des Quellungszustandes des Austauschers zu befürchten ist.

Die Analysen erfolgten spektralphotometrisch mit Xylenorange in Analogie zu der Vorschrift von *Buděšinský* und *Bezděková*¹⁴. Wir verwendeten jedoch ein Salzsäure—Hexamethylentetramin-Medium, da in diesem Fall die Extinktionswerte länger konstant bleiben als in dem Nitratmedium entsprechend der Originalvorschrift¹⁴. Überdies stört Milchsäure, da die Extinktionswerte bei gegebener Metallionenkonzentration mit der Lactatkonzentration variieren. Außerdem tritt die Farbentwicklung erst bei höheren pH-Werten (6,2—6,5) ein. In diesem Bereich liegt aber auch der Farbumschlag des Xylenorange in seiner Eigenschaft als Säure—Basen-Indikator. Die Proben wurden daher voreerst zur Zerstörung der Milchsäure in Porzellantiegel pipettiert und unter dem Oberflächenverdampfer bis zum Hinterbleiben eines schwarzbraunen Rückstandes abgedampft. Anschließend wurde im Tiegelofen vorsichtig auf ca. 500°C erhitzt. Die erkalteten Proben wurden mit 1 ml 2*m*-HCl in die Chloride übergeführt und die Lösung nochmals zur Trockene gedampft. Sodann wurde mit einem Tropfen 0,1*n*-HCl und 3 ml

¹⁴ B. *Buděšinský* und A. *Bezděková*, Z. analyt. Chem. **196**, 172 (1963).

Wasser aufgenommen und der Tiegelinhalt in einen 50 ml-Meßkolben übergeführt. Nach Zugabe von 2 ml $2 \cdot 10^{-3} n$ wäßr. Xylenorangelösung und 30 ml Hexamethylentetraminpuffer (0,09proz. Hexamethylentetraminlösung mit 0,1 *n*-HCl auf pH 5,8 eingestellt) wurde zur Marke aufgefüllt und mit einem Beckman Spektralphotometer Modell DB die Extinktion bei der Wellenlänge 570 nm gemessen. Die verwendeten Eichkurven sind in Abb. 5 wiedergegeben.

Herrn Prof. Dr. A. Brukl danken wir für sein Entgegenkommen und wertvolle Diskussionen, der Treibacher Chemischen Werke A.G. für Sachbeihilfe.