

Untersuchungen zur Trennung der Seltenerdmetalle durch Ionenaustausch, 5. Mitt.:

Über die Trennung von Dysprosium und Yttrium

Von

J. Mikler

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Juni 1967)

Die Abhängigkeit der effektiven Höhe eines theoret. Bodens von der Strömungsgeschwindigkeit wurde für die Trennung von Dy und Y durch Elution von Dowex 50 W-Kationenaustauscher mit Acetat-Puffern untersucht.

Der beobachtete Einfluß des Vernetzungsgrades des Austauschers wird in Beziehung zur Harzselektivität und dem Komplexgleichgewicht in Lösung gedeutet.

Die Elutionswirksamkeit von Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter- und Isobuttersäure wurde bei gleicher molarer Konzentration und Pufferzusammensetzung verglichen. Die Reihenfolge des Elutionsvermögens ist: Acetat \approx Propionat > Isobutyrat > Butyrat > Formiat für Dy, und: Propionat > Acetat > Isobutyrat > Butyrat > Formiat für Y.

The dependence of the effective height of a theoretical plate from the flow rate was studied for the separation of Dy and Y by elution with acetate buffers from Dowex 50 W cation-exchange resins.

The observed influence of the degree of cross-linking of the resin is discussed in relation to resin selectivity and complex equilibria in solution.

The elution efficiency of formic, acetic, propionic, butyric, and isobutyric acid was compared at identical molar concentration and buffer composition. The order of elution power is: acetate \approx propionate > isobutyrate > butyrate > formate for Dy, and: propionate > acetate > isobutyrate > butyrate > formate in case of Y.

Die Verwendung von Acetatpuffern¹ als Elutionsmittel bei der Chromatographie der Seltenerdionen an Kationenaustauschern gestattet die wirksame Abtrennung des Yttriums von den Seltenen Erden. Die Yttererden lassen sich allerdings nicht trennen. Zu diesem Zwecke findet in diesem Laboratorium die Milchsäureelution² Verwendung. Mit diesem Verfahren lassen sich wiederum Yttrium und Dysprosium nicht trennen. Deshalb wurde für die vorliegende Untersuchung gerade diese Elementkombination ausgewählt.

Die Experimente sollten Aufschluß geben über den Einfluß der wichtigsten Arbeitsbedingungen auf die Trennleistung beim Acetat-Verfahren. Entsprechend der Absicht, den Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit und des Vernetzungsgrades genauer zu untersuchen, war für die Wahl der Eluenskonzentration nicht der Trennfaktor, sondern die Versuchsdauer ausschlaggebend.

Experimenteller Teil

Die Herstellung der *Elutionslösungen*, Messung der *pH-Werte*, *Fraktionierung* und *Analyse* der Fraktionen wurde schon in einer früheren Arbeit³ beschrieben.

Bei allen Versuchen fand ein *Dy/Y-Gemisch* mit 77 Mol% Y und 23 Mol% Dy Verwendung. Die *Beladung* betrug stets 0,40 mMol Gemisch in einem Lösungsvolumen von 1 ml, 0,5 m an freier HCl.

Der *Kationenaustauscher* war Dowex 50W in den Vernetzungs-Graden 2, 4, 8 bzw. 12. Die Korngröße betrug 50—100 mesh. Die Belegung bestand aus NH₄⁺-Ionen. Die *Bettabmessungen* waren immer dieselben: 7 cm² × 20 cm. Die Höhe bezieht sich auf den nach Einstellung des Quellungsgleichgewichtes zwischen Austauscher und Lösung erreichten Zustand. Dementsprechend betragen die Füllhöhen in Kontakt mit reinem Wasser 25,3; 22,9; 20,7 bzw. 20,1 cm bei einem Vernetzungsgrad von 2, 4, 8 bzw. 12.

Sämtliche Versuche wurden bei Temperaturen zwischen 19 und 22° C ausgeführt.

Berechnung der effektiven Bodenhöhe: *N*, die Zahl der theoret. Böden, wurde aus den Elutionskurven mit Hilfe der von *Glueckauf*⁴ gegebenen Beziehung

$$N = 2 \pi (c_{\max} \cdot v_{\max}/m)^2$$

ermittelt. Es bedeuten: *c*_{max} das Konzentrationsmaximum in der Elutionsbande, *v*_{max} das zugehörige Elutionsvolumen, und *m* die insgesamt eluierte Stoffmenge. Division der Säulenlänge durch *N* ergibt die effektive Bodenhöhe.

¹ H. Auer-Welsbach, K. Knotik, J. Mikler und A. Brukl, Mh. Chem. **93**, 1388 (1962).

² J. Mikler, H. Auer-Welsbach und E. Bauernfeind, Mh. Chem. **97**, 287 (1966).

³ J. Mikler, Mh. Chem. **96**, 1007 (1965).

⁴ E. Glueckauf, Trans. Farad. Soc. **51**, 39 (1955).

Ergebnisse

1. Strömungsgeschwindigkeit

Wie die Daten der Tab. 1 zeigen, ließ sich eine gesetzmäßige Beeinflussung des Trennfaktors im untersuchten Geschwindigkeitsintervall nicht nachweisen. Der Trennfaktor wurde als das Verhältnis der Elutionsvolumina bis zum Konzentrationsmaximum jeder Komponente bestimmt. Im Gleichgewichtsfall ist dieser Quotient mit dem Verhältnis der statisch bestimmten Verteilungskoeffizienten identisch. Aus der Konstanz des aus Säulenexperimenten bestimmten Trennfaktors folgt, daß entweder für alle vorgegebenen Geschwindigkeiten Gleichgewicht herrscht oder die Konzentrationen beider Ionen um jeweils den gleichen Faktor von den Gleichgewichtskonzentrationen abweichen. Letztere Möglichkeit setzt gleiche Diffusionseigenschaften der beiden Ionen voraus, was wegen der Gleichheit der Ionenradien und der Ladung nicht ausgeschlossen erscheint.

Tabelle 1. Experimentell bestimmte Trennfaktoren

$\alpha_{Dy}^Y = v_{Dy(max)}/v_{Y(max)}$ für verschiedene Werte der linearen Strömungsgeschwindigkeiten und zwei Harze mit verschiedenem Vernetzungsgrad
(Versuchstemperatur: 19—22° C)

Dowex 50 WX 8		Dowex 50 WX 12	
$v \cdot 10^3$ (cm/sec)	α_{Dy}^Y	$v \cdot 10^3$ (cm/sec)	α_{Dy}^Y
0,15	keine Trennung	0,14	0,661
0,33	0,676	0,17	0,647
0,44	0,676	0,27	0,657
0,47	0,681	0,28	0,651
0,70	0,660	0,65	0,657
0,87	0,662	0,95	0,648
0,90	0,678		
1,00	0,673		
1,00	0,671		
1,25	0,666.		
1,56	0,684		

Daß nicht allen untersuchten Geschwindigkeiten Gleichgewichtsbedingungen entsprechen, folgt unmittelbar aus einer Betrachtung der Elutionskurven, von denen einige in Abb. 1 für Dowex 50 WX 8 und in Abb. 2 für Dowex 50 WX 12 wiedergegeben sind. Es ist deutlich erkennbar, daß bei gleicher Position der Elutionspeaks Höhe und Breite und somit Überschneidung der Elutionskurven stark von der Wahl der Strömungsgeschwindigkeit abhängen. Quantitativ lassen sich diese Effekte in der

„effektiven Bodenhöhe“ (= effektive Höhe eines theoret. Bodens)⁵ erfassen. Abb. 3 zeigt den beobachteten Verlauf dieser Größe für Dowex 50WX 8 (a) bzw. Dowex 50WX 12 (b).

Die Kurve für den Vernetzungsgrad 8 nimmt den von der Theorie geforderten Verlauf⁵. Interessant in Hinblick auf eine optimale Trenn-

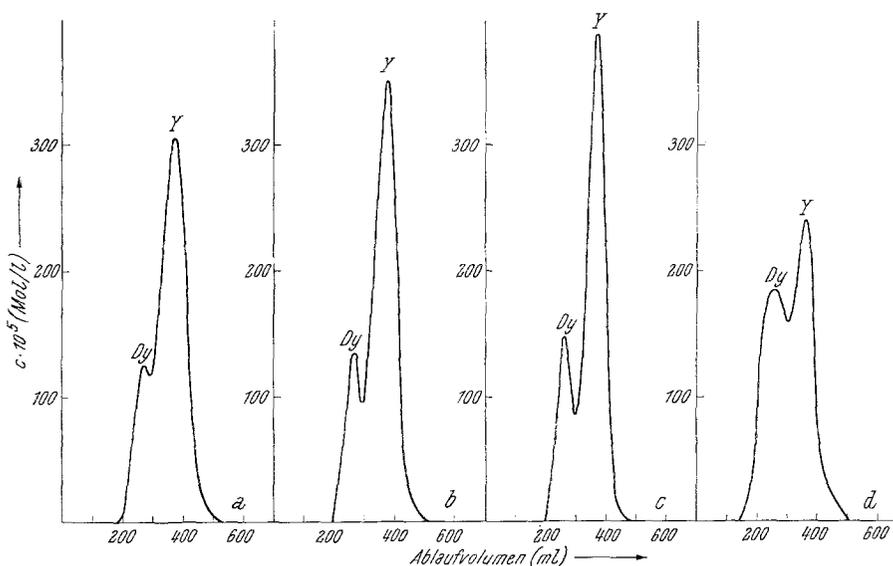


Abb. 1. Einfluß der linearen Strömungsgeschwindigkeit auf das Elutionsverhalten von Dy und Y für einen Austauscher mit 8% Vernetzung.

Strömungsgeschwindigkeit:

- $1,6 \cdot 10^{-3}$ cm/sec, (a);
- $1,0 \cdot 10^{-3}$ cm/sec, (b);
- $0,50 \cdot 10^{-3}$ cm/sec, (c);
- $0,15 \cdot 10^{-3}$ cm/sec, (d).

Dowex 50 WX 8: 50—100 mesh, (NH_4^+) : $7 \text{ cm}^2 \times 20 \text{ cm}$, $0,40 \text{ mMol } (\text{Y}_{0,77}/\text{Dy}_{0,23})\text{Cl}_2$;
Eluant: $0,61 \text{ m } (\text{NH}_4)_{0,96}\text{H}_{0,04}\text{OCOCH}_3$

leistung ist vor allem das horizontale Teilstück zwischen $(0,4 \dots 1,0) \cdot 10^{-3}$ cm/sec, welches den Bereich der lokalen Gleichgewichtseinstellung darstellt. Bei noch kleineren Geschwindigkeitswerten macht sich die Longitudinaldiffusion bemerkbar, was eine neuerliche Zunahme der Bodenhöhe bewirkt. Der Beitrag der Longitudinaldiffusion zur Bodenhöhe beträgt nach Helfferich⁶

$$\Delta_1 = D \beta / v \sqrt{2}.$$

⁵ E. Glueckauf, in: Ion exchange and its applications, Soc. Chem. Ind. 1958, S. 34.

⁶ F. Helfferich, Ionenaustauscher; Weinheim 1959, S. 406.

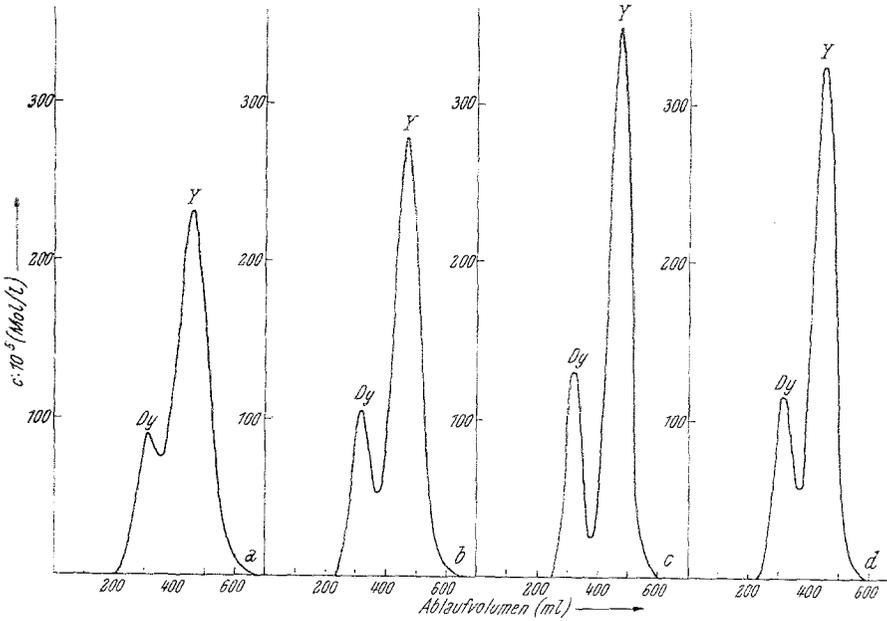


Abb. 2. Einfluß der linearen Strömungsgeschwindigkeit auf das Elutionsverhalten von Dy und Y für einen Austauscher mit 12% Vernetzung. Gleiche Versuchsbedingungen wie für Abb. 1.

Strömungsgeschwindigkeit:

- 0,95 · 10⁻³ cm/sec, (a);
- 0,53 · 10⁻³ cm/sec, (b);
- 0,27 · 10⁻³ cm/sec, (c);
- 0,14 · 10⁻³ cm/sec, (d)

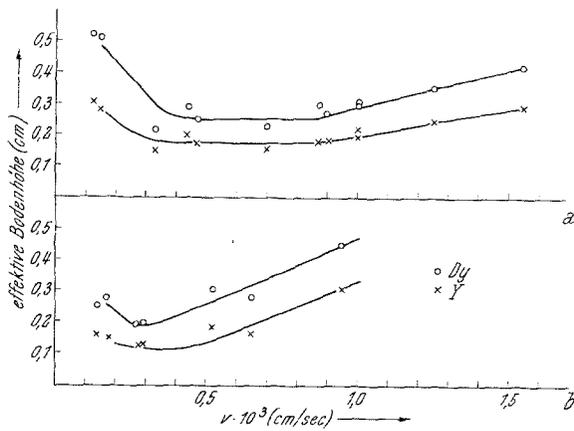


Abb. 3. Effektive Bodenhöhe und lineare Strömungsgeschwindigkeit im Falle der Dy/Y-Trennung mit Acetat.

Oberes Bild: Dowex 50 W x 8;
 Unteres Bild: Dowex 50 W x 12.
 (○ . . . Dy; × . . . Y)

D bedeutet den Diffusionskoeffizienten, β den Anteil des Lösungsvolumens am Gesamtvolumen und v hier die lineare Strömungsgeschwindigkeit. Für Y hat der Zuwachs der Bodenhöhe zum konstanten Wert des horizontalen Kurvenabschnitts bei $v = 0,26 \cdot 10^{-3}$ cm/sec den Wert $\Delta_1 = 0,02$ cm erreicht. Daraus errechnet sich für den Wert des Diffusions-

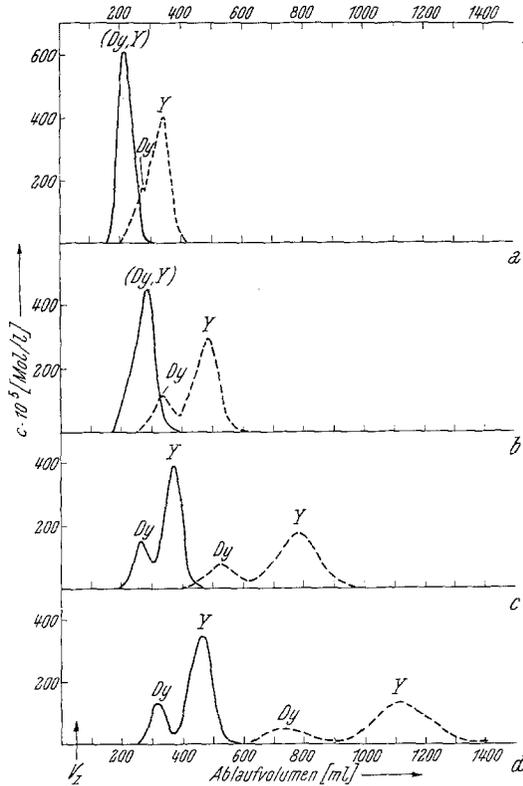


Abb. 4. Der Einfluß des Vernetzungsgrades des Austauschers (Dowex 50W) auf die Dy/Y-Trennung. Vernetzungsgrad: $\times 2$ (a); $\times 4$ (b); $\times 8$ (c); $\times 12$ (d); voll ausgezogene Kurven: $0,61m$ - gestrichelte Kurven: $0,49m$ - $(NH_4)_{0,95}H_{0,05}OCOCH_3$

koeffizienten ca. $2 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec. Dieser Wert scheint etwas zu hoch, wenn man mit einem Wert von $6 \cdot 10^{-6}$ cm²/sec vergleicht, den *Cornish*⁷ für Eu^{3+} angibt. Die Longitudinaldiffusion fällt also schon früher ins Gewicht, als es die Gleichung von *Helfferich* fordert.

Noch deutlicher tritt dieser Umstand beim höher vernetzten Austauscher in Erscheinung: Hier kommt es nicht mehr zur Ausbildung eines horizontalen Bereichs, sondern die Kurve durchläuft ein Minimum. Die

⁷ *F. W. Cornish*, in: Ion exchange and its application, Soc. Chem. Ind. 1958, S. 45.

Longitudinaldiffusion wird bereits bei Geschwindigkeiten merklich, welche noch keine vollständige Gleichgewichtseinstellung zulassen.

2. Vernetzungsgrad

Der Einfluß des Vernetzungsgrades wurde bei zwei verschiedenen Eluenskonzentrationen (0,49 bzw. 0,61 m $(\text{NH}_4)_{0,96}\text{H}_{0,04}\text{—OCOCH}_3$) unter Verwendung der Harze Dowex 50WX2, X4, X8 und X12 untersucht. Dabei fanden die vorstehenden Ergebnisse insofern Berücksichtigung, als für die Typen X8 und X12 mit der optimalen Geschwindigkeit, für X4 und X2 mit $v = 1,2 \cdot 10^{-3}$ cm/sec eluiert wurde. Die Austauschermenge war so gewählt, daß im Quellungsgleichgewicht mit dem Eluens die Bettlänge für alle Typen gleich war.

In Abb. 4 sind die erhaltenen Elutionskurven in vergleichender Übersicht dargestellt. Wie ersichtlich, werden die Banden mit Erhöhung des Vernetzungsgrades zunehmend diffuser, während sich die Trennleistung auf Grund der Gleichgewichtslage verbessert. Dieses Verhalten kann mit Hilfe der Selektivität des Austauschers gedeutet werden. Da eine Parallelität zwischen Vernetzungsgrad und Selektivität besteht, nimmt hochvernetztes Material fast nur Spezies im höchsten (positiven) Ladungszustand auf. Die Aufnahme hängt deshalb vom Anteil dieser Ionen in der Lösung ab, und folglich vom Ausmaß der Komplexbildung zwischen Metallion und Ligand. Beim Übergang zu niedrigeren Vernetzungsgraden tritt dieser Einfluß mehr und mehr zurück. Im Falle des Systems Seltenerdion/Acetatation, welches zur Ausbildung einer ganzen Reihe von positiv geladenen Komplexen⁸ unterschiedlicher Ladung in der Lage ist, muß daher die Lage des Ionenaustauschgleichgewichts vom Vernetzungsgrad abhängig sein. Kein Einfluß des Vernetzungsgrades ist hingegen zu erwarten, wenn im Komplexgleichgewicht nur eine einzige positiv geladene Ionensorte vorkommt. Ein Beispiel bietet das System Seltenerdion/Diäthylentriaminpentaessigsäure⁹ mit den negativ geladenen Komplexionen LnX^{2-} . Tatsächlich haben Elutionsversuche mit diesem Komplexbildner¹⁰ hinsichtlich der Gleichgewichtslage keine Unterschiede zwischen den Vernetzungsgraden 12 und 4 erkennen lassen. Der Vernetzungsgrad beeinflußte nur die Bandenbreite.

In engem Zusammenhang mit den besprochenen Erscheinungen steht auch die schon beim Paar Y—Eu beobachtete Umkehr der Elutionsfolge³ bei Steigerung der Eluenskonzentration oder Herabsetzen des Vernetzungsgrades. Eine Konzentrationserhöhung der Außenlösung wirkt dabei wie

⁸ A. Sonesson, Acta Chem. Scand. **12**, 165, 1937 (1958); **13**, 1437 (1959); R. S. Kolat und J. E. Powell, Inorg. Chem. **1**, 293 (1962).

⁹ R. Harder und S. Chaberek, J. Inorg. Nucl. Chem. **11**, 197 (1959).

¹⁰ D. R. Asher, R. D. Hansen, A. H. Seamster, Hamish Small und R. M. Wheaton, Ind. Engng. Chem. Process Design Developm. **1** (1), 52 (1962).

der Übergang zu einem niedrigeren Vernetzungsgrad, indem die Selektivität abgeschwächt wird. Für das Paar Dy—Y konnte analog gefunden werden, daß bei der Elution mit 1,10 m -(NH₄)_{0,96}H_{0,04}OCOCH₃ Y vor Dy von Dowex 50WX8 eluiert wird, somit die bei den üblicherweise verwendeten Konzentrationen beobachtete Elutionsfolge¹ umgekehrt wird.

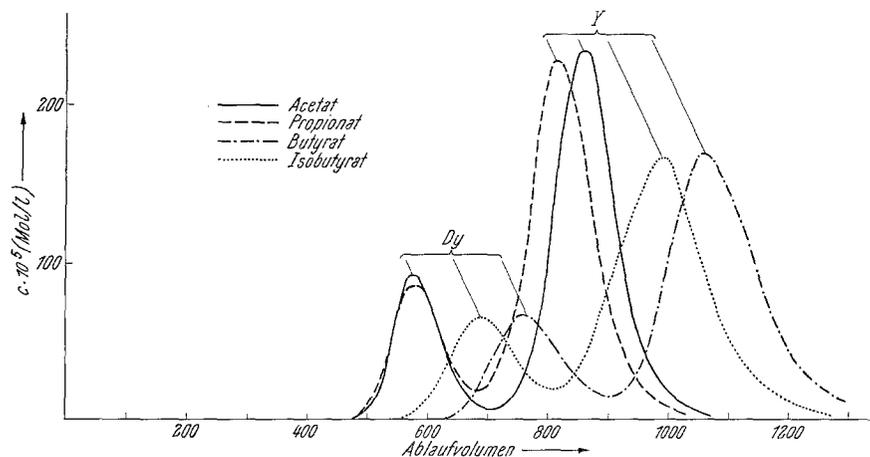
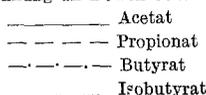


Abb. 5. Die Eignung von einigen Monocarbonsäuren [0,52 m -(NH₄)_{0,96}H_{0,04} Carboxylat] zur Dy/Y-Trennung an Dowex 50W × 12.



3. Trennversuche mit anderen Monocarbonsäuren

Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter- und Isobuttersäure wurden in Form ihrer 0,52 m -(NH₄)_{0,96}H_{0,04}-Carboxylat-Lösungen mit den pH-Werten 5,18; 6,20; 6,16; 6,00; 6,30 miteinander verglichen. In Anlehnung an die vorstehenden Ergebnisse wurde Dowex 50WX12 verwendet und die Strömungsgeschwindigkeit in den Grenzen (0,35 . . . 0,40) · 10⁻³ cm/sec gehalten. Die Kurven sind in Abb. 5 wiedergegeben. Der Versuch mit dem Formiatsystem wurde abgebrochen, da nach Durchgang von 5 l (ca. dem 5fachen Eluensbedarf der anderen Systeme) noch keine Elution erfolgte. Dieser Umstand verdient insofern Beachtung, als Formiatspuffer auch dann verwendet werden können, wenn Komplexbildung weitgehend ausgeschlossen werden soll.

Das Verhalten der anderen Säuren entspricht den Erwartungen. Die Reihenfolge des Elutionsvermögens lautet für Dy: Acetat ≈ Propionat > Isobutytrat > Butyrat > Formiat, und für Y: Propionat > Acetat > Isobutytrat > Butyrat > Formiat. Die Trennleistung von Acetat wird aber von keiner der untersuchten Säuren übertroffen.

4. Analyse von Dy—Y-Gemischen

Die gewonnenen Ergebnisse lassen sich zur Analyse von Dy—Y-Gemischen verwerten. Als Beispiel mag die gestrichelte Kurve der Abb. 4 d dienen. Erprobt wurde das Verfahren allerdings nur für den engen Zusammensetzungsbereich (60 . . . 80 Atom% Y) von Gemischen, wie sie bei der Milchsäureelution anfallen². Mit dieser Einschränkung kann die folgende Arbeitsvorschrift gegeben werden:

Eine Chromatographiesäule von 3 cm Durchmesser wird mit Dowex 50WX 12*, NH₄-Form, 20 cm hoch gefüllt. Die Probe, etwa 0,40 mMol (Dy³⁺ + Y³⁺) in 1 bis 2 ml 0,5*m*-HCl, wird vorsichtig aufgebracht. Nach Absinken des Flüssigkeitsspiegels auf das Niveau des Austauschers wird 3mal mit je 3—5 ml Wasser entlang der Säulenwandung nachgewaschen. Dann wird mit 0,49*m*-(NH₄)_{0,96}H_{0,04}OCOCH₃-Lösung und einer Strömungsgeschwindigkeit* im Intervall (0,3 . . . 0,6) · 10⁻³ cm/sec eluiert. Die ersten 550 ml Eluat werden verworfen. Die nächsten 350 ml enthalten das Dy, weitere 500 ml das Y. Die Fraktionen können ohne jede weitere Einstellung des pH-Wertes nach Zugabe von 6 bzw. 8 Tropfen 1proz. (alkohol.) Xylenolorange-Lösung mit 0,01*m*-ÄDTE (= Äthylendiamintetraessigsäure) bis zum Umschlag auf gelb titriert werden.

Die Schärfe des Farbumschlages gestattet auch Titrationen mit 0,001 *m* Maßlösungen. In diesem Falle werden die eluierten Lösungen in 1-Liter-Meßkolben gespült. Nach dem Auffüllen werden 50-ml-Aliquote unter entsprechend geringerem Indikatorzusatz mit 0,001*m*-ÄDTE titriert. Auf diese Art wird das Titrieren in einem unbequem großen Volumen vermieden.

Herrn Prof. Dr. A. Brukl möchte ich für die Förderung, die er dieser Arbeit zuteil werden ließ, herzlich danken.

* Bei Verwendung von Austauschern kleinerer Körnung kann die Geschwindigkeit gemäß der Beziehung $r \cdot v \cong 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ erhöht werden.