

**Craig-Verteilung von Seltenerd-nitraten im System
Tri-n-butylphosphat—Salpetersäure, 1. Mitt:
Trennung von Ceriterdgemischen**

Von

K. Rossmann

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 19. Juni 1970)

Die multiplikative Verteilung von Ceriterdgemischen zwischen HNO_3 und Tri-n-butylphosphat wurde in einer 40- bzw. 60stufigen Craig-Apparatur vom präparativen Standpunkt untersucht. Beim Durchsatz von Mengen um 50 g konnten bei unsymmetrischer zweiphasiger Entnahme bis zu 50% des eingesetzten Gemisches mit einer Reinheit über 90 bzw. 99% erhalten werden. Der Einfluß der verschiedenen Variablen auf die Trennung wird besprochen.

Craig-Distribution of Rare Earth Nitrates in the System Tri-n-butyl Phosphate— HNO_3 , I: Separation of Cerium Earth Mixtures

The fractionation of cerium-group rare earth mixtures was studied from a preparative point of view using fractional distribution between HNO_3 and tri-n-butyl phosphate in a Craig-apparatus (40 and 60 stages, resp.). When processing ca. 50 g and using the unsymmetrical double withdrawal method up to 50% of the input could be extracted in a purity of better than 90 and 99%, resp. The influence of certain variables upon fractionation is discussed.

Die dreiwertigen Seltenerdionen unterscheiden sich in Lösung nur geringfügig voneinander; um eine wirksame Trennung zu erreichen, müssen die einzelnen Trennungsschritte häufig wiederholt werden können. Klassische Verfahren hierzu sind die fraktionierte Kristallisation bzw. Fällung; diesen zeigten sich in neuerer Zeit die Ionenaustauschverfahren häufig als überlegen. In den letzten Jahrzehnten haben auch Verfahren zur multiplikativen Verteilung für die Erdentrennung große Bedeutung gewonnen, wie auch die steigende Zahl von Arbeiten auf diesem Gebiet zeigt (Zusammenfassungen^{1, 2, 3}).

¹ B. Weaver, in: Progress in the Science and Technology of the Rare Earths, Vol. I (hrsg. Le Roy Eyring), Pergamon Press 1964, S. 85.

² D. F. Peppard, ibid. S. 89.

³ B. Weaver, ibid. Vol. III (1968), S. 129.

Als praktisch brauchbar erwiesen sich vor allem zwei Gruppen von Lösungsmitteln: Ketone und organische Phosphorverbindungen. Erstere wurden in erster Linie von *W. Fischer* und Mitarb. untersucht^{4, 5}, von denen die ersten Untersuchungen zur Verteilungstrennung von Seltenerdionen stammen⁶. Mit den organischen Phosphorsäureestern lassen sich im allgemeinen höhere Verteilungskoeffizienten erreichen; von diesen wurde das Tri-*n*-butylphosphat (*TBP*) erstmals von *Warf*⁷ zur Extraktion von Cer(IV) vorgeschlagen. Die Verbindung erlangte große Bedeutung zur Trennung der Produkte der Kernspaltung, vor allem konnte gezeigt werden, daß sie sich auch zur Trennung der dreiwertigen Erdionen voneinander eignet^{8, 9}. Wegen der leichten Zugänglichkeit und besseren Handhabung bei größeren Erdkonzentrationen beschränken sich die folgenden Ausführungen auf diesen Ester.

Obleich die Trennung der Seltenerdionen durch multiplikative Verteilung heute schon von technischer Bedeutung ist^{10, 11}, befassen sich fast alle publizierten Arbeiten mit Grundlagenuntersuchungen im Gebiet sehr kleiner Konzentrationen, im Gegensatz zu den Bedingungen bei praktischen Trennungen. Über solche wurde erst sehr wenig veröffentlicht; so konnten *Weaver*, *Kappelman* und *Topp*¹² durch Gegenstromverteilung im System *TBP*— HNO_3 aus Konzentraten über 1 kg 95proz. Gadolinium herstellen, *Korpusow* und Mitarb.¹³ trennten auf ähnliche Weise Seltenerdgemische in Untergruppen.

In der folgenden Arbeit wird die möglichst weitgehende Auftrennung von Ceriterdgemischen im System *TBP*— HNO_3 untersucht. Von den verschiedenen Ausführungsformen der multiplikativen Verteilung (über die Nomenklatur vgl. *Hecker* und *Allemann*¹⁴) erschien die diskontinuierlich arbeitende *Craig*-Verteilung für das Laboratorium besser geeignet;

⁴ *W. Fischer, G. Braune, W. Dietz, O. Jübermann, G. Krause, K. E. Niemann* und *G. Siekemeier*, *Angew. Chem.* **66**, 317 (1954).

⁵ *W. Fischer, K. Bramekamp, M. Klinge* und *H. Pohlmann*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **329**, 44 (1964).

⁶ *W. Fischer, W. Dietz* und *O. Jübermann*, *Naturwiss.* **88**, 348 (1937).

⁷ *J. C. Warf*, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 3257 (1949).

⁸ *D. F. Peppard, J. P. Faris, P. R. Gray* und *G. W. Mason*, *J. Physic. Chem.* **88**, 294 (1953).

⁹ *D. F. Peppard, W. J. Driscoll, R. J. Sironen* und *S. McCarthy*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **4**, 326 (1957).

¹⁰ *W. B. Pings*, *Mineral Industr. Bull.* [Colorado School of Mines] **12**, Nr. 2, 1 (1969).

¹¹ *R. F. Sebenik* und *M. Smutz*, *Ind. Engng. Chem., Proc. Design and Develop.* **8**, 225 (1969).

¹² *B. Weaver, F. A. Kappelman* und *A. C. Topp*, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 3943 (1953).

¹³ *G. Korpusov, I. Eskevich* und *E. Zhiron*, *Ekstraktsiya* **1962**, Nr. 1, 125.

¹⁴ *E. Hecker* und *K. Allemann*, *Angew. Chem.* **66**, 557 (1954).

sie erlaubt zwar keinen hohen Durchsatz, gibt aber eine verhältnismäßig hohe Trennschärfe, da die Zahl der theoretischen Stufen praktisch gleich der Zahl der Elemente ist (die im folgenden daher manchmal als „Stufen“ bezeichnet werden). In diesem Institut wurde im gleichen System schon einmal eine Untersuchung ausgeführt¹⁵, doch konnte damals nur eine sehr geringe Trennwirkung erzielt werden; hierbei wurden jedoch sämtliche Elemente mit dem zu trennenden Gemisch beschickt, was nicht den Bedingungen der *Craig*-Verteilung entspricht, und außerdem sehr schwach salpetersaure Lösungen verwendet, was ungünstig ist, wie sich zeigen wird.

Experimenteller Teil

Die verwendete *Craig*-Apparatur (bezüglich der Theorie der Durchführung vgl. z. B. *Rauen* und *Stamm*¹⁶) hatte ursprünglich 40 Elemente aus Glas; nach Ausführung eines Teils der Trennversuche wurde sie auf 60 Elemente erweitert. Das Volumen der Unterphase betrug 25 ml. Als Ausgangsmaterial dienten Gemische von Ceriterden, welche Yttererden und Cer nur in untergeordneter Menge enthielten. 20–70 g davon wurden in möglichst wenig konz. HNO_3 gelöst (Erwärmung), die Lösung mit konz. HNO_3 auf das erforderliche Volum gebracht und in 2 oder 3 Elemente am Beginn der Apparatur gefüllt. Als Unterphase der übrigen Elemente diente konz. HNO_3 . Bei späteren Versuchen wurde das erste Element mit reiner konz. HNO_3 beschickt und erst die darauffolgenden mit der Lösung des Gemisches, um eine ausreichende Sättigung der Oberphase zu erreichen. Die HNO_3 im ersten Element wurde nach je 5 Verteilungen durch neue ersetzt. Das Volumen der Oberphase betrug 25 ml, da ein Versuch mit 30 ml keine besonderen Vorteile ergeben hatte.

Allgemeine Durchführung

Die Äquilibrierung der beiden Phasen erfolgte durch 20–30maliges Hin- und Herschwenken von Hand, die Absetzdauer betrug 3–5 Min. Als Ausführungsform wurde die „unsymmetrische zweiphasige Entnahme“ gewählt, das heißt, nach erfolgter Grundverteilung wurde die Verteilung unter weiterer Zugabe von Oberphase am Beginn der Apparatur fortgesetzt, während am Ende laufend substanzgesättigte Oberphase abgenommen wurde (zweckmäßig vereinigt man eine geeignete Anzahl derartiger Einzelfractionen jeweils zu einer Sammelfraktion). Hierdurch kann bei gegebener Elementzahl die Zahl der wirksamen Verteilungen erhöht werden, am stärksten für die zuletzt erscheinenden Erdelemente. Die Verteilung wurde im allgemeinen fortgesetzt, bis das Maximum der grünen Farbe von Pr genügend nahe an das Ende der Apparatur gerückt war; dann wurde die *TBP*-Zufuhr am Beginn eingestellt und weiter verteilt, bis in der Apparatur nur mehr Unterphase zurückgeblieben war; diese wurde dann analog zu Fraktionen zusammengefaßt.

Durch die hohe Konzentration in den Ausgangselementen kam es dort meist zur Kristallisation von Nitraten. Obgleich auch hierbei eine gewisse

¹⁵ M. Hackauf, Dissertation Univ. Wien, 1958.

¹⁶ H. M. Rauen und W. Stamm, Gegenstromverteilung, Springer 1953.

Trennung auftreten sollte, wurde versucht, diese Erscheinung möglichst hintanzuhalten (erwärmen, möglichst langes Schütteln).

Aufarbeitung

Die einzelnen, durch Vereinigung mehrerer Einzelfraktionen erhaltenen Sammelfraktionen wurden im Scheidetrichter mit kleinen Mengen H_2O solange geschüttelt, bis im letzten Extrakt praktisch kein Erdgehalt mehr nachzuweisen war. Zur Prüfung bewährte sich besonders Versetzen mit Alizarin-S-Lösung und Zufügen von NH_3 : restliche Erds Spuren geben sich durch Ausflocken eines rotviolettten Niederschlages zu erkennen. Die vereinigten wäbr. Extrakte wurden mit konz. NH_3 in möglichst geringem Überschuß neutralisiert, wobei starke Erwärmung auftrat, sodann unter weiterem Erwärmen der gebildete Niederschlag mit $2n-HNO_3$ gerade gelöst und die Erden durch Zusatz von fester Oxalsäure unter gutem Rühren gefällt. Nach dem Stehen über Nacht wurde vorsichtig dekantiert, um die Hauptmenge etwa an der Oberfläche schwimmender *TBP*-Tröpfchen zu entfernen, durch ein quantitatives Filter filtriert, das Filter samt dem Niederschlag bei 110° getrocknet und im Porzellantiegel bei 900° zum Oxid verglüht.

Bestimmung der Zusammensetzung

Für die vorliegende Untersuchung war es ausreichend, die Zusammensetzung der erhaltenen Fraktionen nur angenähert zu kennen, hingegen sollte die Ermittlung wegen der großen Probenzahl möglichst schnell und einfach durchführbar sein. Die Vereinigung der erhaltenen Erdpräparate nach ihrer Reinheit erfolgte nur in wenigen Kategorien je Element, z. B. Nd über 99%, Nd 90—99% und Nd > Pr. Reinheitsgrade über 99% wurden nicht bestimmt. Folgende Methoden gelangten zur Verwendung:

a) Absorptionsspektralanalyse der wäbr. Extrakte (für die gefärbten Erden). Die Konzentrationsbestimmung erfolgte visuell mit einem Spektroskop mittlerer Dispersion unter Verwendung von Vergleichslösungen. Es ließen sich z. B. nachweisen (Wellenlängen in nm nach *Prandtl* und *Scheiner*¹⁷): Pr 444 in Nd, Nd 521 in Pr und Nd 575 in Sm bis je etwa 1%.

b) Emissionsspektralanalyse der Oxide. Als Spektrograph diente ein Hilger Littrow large glass and quartz E 478, Glasprisma, rechtes Ende 5100 Å, Zwischenabbildung, Kohleelektroden Ringsdorf RW IV. Die Probe befand sich in der Bohrung der Anode (2 mm Tiefe und Durchmesser); sie wurde im Gleichstrom-dauerbogen (Universalanregungsgerät von RSV, 220 V, 8 A) 45 Sek. verdampft. Als Platte diente Rapid Process Panchromatic 4.10" von Ilford. Von den üblichen Nachweislinien der Erdelemente (vgl. z. B. *Gatterer* und *Junkes*¹⁸) waren viele verwendbar, da nur Gehalte oberhalb 1% abgeschätzt werden mußten und daher Koinzidenzen nur selten störten. Emissionsspektralanalytisch wurden ausgeführt der Nachweis von Ce in La, Sm in Nd und Eu in Sm sowie die Identifizierung der Yttererden.

c) Für die Reinheit von La_2O_3 gab die Farbe des Oxids wichtige Hinweise: 1% Pr ergibt z. B. gelbliche bis bräunliche Farbe.

¹⁷ W. Prandtl und K. Scheiner, Z. anorg. Chem. **220**, 107 (1934).

¹⁸ A. Gatterer und J. Junkes, Atlas d. Restlinien der Seltene Erden, Specola Vaticana 1945.

Berechnung von Verteilungskoeffizienten

Die Gewichte der einzelnen Fraktionen, aufgetragen gegen ihre Nummer, ergaben die Verteilungskurve des Gemisches. Aus den Maxima für die einzelnen Erden lassen sich unter bestimmten Voraussetzungen die Verteilungskoeffizienten k berechnen (16, S. 54).

Es gilt:

$$r_{\max} = n \frac{k}{k+1}, \quad (1)$$

wobei r_{\max} die Nummer des Elements mit maximaler Konzentration des betreffenden Erdis ist und n die Zahl der ausgeführten Verteilungen.

Daraus folgt:

$$k = \frac{r_{\max}}{n - r_{\max}}. \quad (2)$$

Wird nicht nur die Grundverteilung durchgeführt, sondern, wie allgemein in dieser Arbeit, weiter verteilt, so ist r_{\max} offenbar gleich der Nummer des letzten Elements, d. h. gleich der Gesamtstufenzahl zu setzen. $n - r_{\max}$ ist dann gleich der Nummer der Einzelfraktion.

Es gilt daher (Substanz nur in Element 1):

$$k = \frac{\text{Zahl der Elemente der Apparatur}}{\text{Nummer der Einzelfraktion (Max)}}. \quad (3)$$

Um der Tatsache, daß sich das zu trennende Gemisch nicht nur im ersten Element befand, einigermaßen Rechnung zu tragen, wurde der Schwerpunkt der Substanz zu Beginn als Ausgangselement gerechnet, d. h. die Zahl der Elemente im Zähler von (3) wurde um eine bzw. zwei Einheiten vermindert.

Für die Trennwirkung hinsichtlich einzelner Erdpaare sind die Quotienten der entsprechenden k -Werte, die Trennfaktoren, maßgebend. Infolge Abweichung der gewählten Bedingungen von der theoret. Verteilung (mehr als ein Element gefüllt, konz. Lösungen usw.) liegen die praktischen Trennergebnisse wesentlich unter den aus den gefundenen k -Werten berechenbaren; letztere können ja nach dem Vorigen auch nicht exakt gelten.

Der Erfolg der praktischen Gemischtrennung wurde daher nach dem Anteil des Gesamtgemisches, welcher in Präparate mit einer Reinheit von besser als 90 oder 99% aufgetrennt werden konnte, beurteilt. Da die Reinheit nur halbquantitativ abgeschätzt wurde, sind auch die Werte für die getrennten Anteile nur angenähert; sie hängen außerdem etwas von der Gemischzusammensetzung ab.

Im Folgenden werden in Form einer Übersicht die Auswirkungen der Abänderungen besprochen, die bei den einzelnen Versuchen ausgeführt wurden und sodann der Versuch, der die bisher beste Trennung ergab, als Beispiel genauer angeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Einerseits kann die Forderung nach höchster Trennschärfe theoretisch nur bei relativ kleinen Substanzmengen erreicht werden (verd. Lösungen, nur ein Element beschickt); andererseits verfolgte diese Arbeit präparative Ziele; d. h. es sollten möglichst große Mengen getrennt werden; es mußte daher ein Kompromiß zwischen beiden Forderungen eingegangen

werden. Da außerdem bei gegebenen Bedingungen die Trennung nur für einen bestimmten mittleren Bereich von Verteilungskoeffizienten k optimal sein kann, durfte bei Vorliegen von Gemischen, die zahlreiche Erdelemente enthalten, nur für einen Teil davon bestmögliche Trennung erwartet werden. Dieses Optimum wurde in das Gebiet der Elemente Sm—Nd—Pr gelegt, so daß z. B. eine Auftrennung des relativ geringen Erdbestandes oberhalb Sm von vornherein nicht zu erwarten war.

Stufenzahl

Die Trennung mit 60 Elementen war der mit 40 deutlich überlegen; so trat z. B. bei 40 Elementen keine deutliche Trennung zwischen Sm

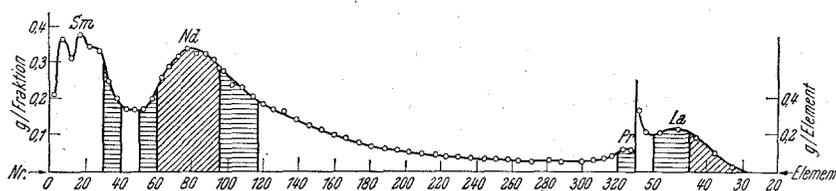


Abb. 1. *Craig*-Verteilung eines Ceriterdgemisches zwischen *TBP* und konz. HNO_3 (60 Stufen). Waagrecht schraffiert: Reinheit mind. 90%, schräg schraffiert: mind. 99%, schraffierte Anteile zusammen rund 50% der Gesamtmenge

und den Yttererden mehr ein. Allerdings waren bei 60 Stufen, die in der Folge ausschließlich verwendet wurden, wesentlich mehr Fraktionen aufzuarbeiten als bei 40.

Salpetersäurekonzentration und Verteilungskoeffizienten

Für kleine Erdkonzentrationen fanden *Peppard* und Mitarb.⁹, daß sowohl die Verteilungskoeffizienten als auch die Trennfaktoren mit steigender HNO_3 -Konzentration zunehmen. Hinsichtlich der Elemente Sm und Nd konnte dies auch für die hier verwendeten hohen Erdkonzentrationen bestätigt werden. Die k -Werte lagen für Sm sehr konstant bei 3,3, für Nd (im Mittel) bei 0,73, also etwas tiefer, als von *Peppard* und Mitarb.⁹ gefunden; dies ist plausibel, da trotz Vorsättigung mit einer gewissen Verarmung an Salpetersäure zu rechnen ist.

Die für Pr berechneten k -Werte scheinen jedoch kaum echten Verteilungskoeffizienten zu entsprechen: Sie sind im Vergleich zu den vorigen Werten sehr niedrig (um 0,18), so daß sehr große Trennfaktoren für die Trennung Neodym—Praseodym resultieren müßten. In Wirklichkeit war diese Trennung jedoch eher weniger scharf als die von Nd und Sm. Die Werte wachsen ferner an, wenn keine ständige HNO_3 -Sättigung durchgeführt wird, wodurch aber die mit ihnen berechenbaren Trenn-

faktoren Nd/Pr trotz ihrer unrealistischen Größe die erwartete Abhängigkeit von der Säurekonzentration zeigen.

Zusammenfassend ergibt sich daher, daß konz. HNO_3 als Unterphase bei ständiger Sättigung für Gemischtrennungen der vorliegenden Art die beste Trennwirkung liefert. Der erhaltene Trennungsgrad nahm mit der eingesetzten Erdmenge beträchtlich ab; von den bisher ausgeführten Versuchen ergaben 50 g in 3 Elementen den besten Kompromiß. Diese Bedingungen wurden z. B. in dem im folgenden Bild gezeigten Versuch verwendet, welcher die bisher beste Trennung lieferte.

Es zeigt sich also, daß schon die 60stufige *Craig*-Verteilung von Ceriterdgemischen im System *TBP*—konz. HNO_3 beim Durchsatz von Mengen um 50 g eine praktisch brauchbare Erdtrennung liefert; beim Einsatz von vorgetrennten Gemischen ist eine noch wirksamere Aufspaltung zu erwarten. Die Arbeiten werden fortgesetzt.

Herrn Kollegen Dr. *E. Laube* danke ich für die leihweise Überlassung des Spektroskops.

Den Treibacher Chemischen Werken gilt mein Dank für die Überlassung von Erdmaterialien.