

## Craig-Verteilung von Seltenerd-nitrat- im System Tri-n-Butylphosphat—Salpetersäure, 2. Mitt.

Trennung von Yttererdgemischen

Von

**K. Rossmann**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien,  
Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Juni 1972)

*Craig Distribution of Rare Earth Nitrates in the System Tri-n-butyl Phosphate—Nitric Acid. II: Separation of Yttrium Earths Mixtures*

In an apparatus of 80 stages the preparative *Craig* distribution of yttrium earth mixtures was investigated by systematic variation of the experimental conditions, the performance being characterised by the effective distribution coefficients, separation factors and effective distribution stages. By withdrawal of the upper phase a separation of practical value resulted up to gadolinium, by withdrawal of the lower phase a rough separation of dysprosium and yttrium and a concentration of the heavy yttrium earths. 55–62% of the input (50–60 g yttrium earth mixture) were separated in a purity better than 90% or 99% part of the samarium and neodymium better than 99.9%.

In einer Apparatur mit 80 Elementen wurde der Verlauf der präparativen *Craig*-Verteilung von Yttererdgemischen bei systematischer Veränderung der Versuchsbedingungen untersucht und durch die effektiven Verteilungskoeffizienten, Trennfaktoren und wirksamen Stufenzahlen charakterisiert. Mit Entnahme der Oberphase wurde eine praktisch brauchbare Trennung bis etwa zum Gadolinium erzielt, mit Entnahme der Unterphase Grob-Trennung von Dysprosium und Yttrium sowie eine Anreicherung der schweren Yttererden. 55–62% eines Einsatzes von 50–60 g Gemisch fielen in einer Reinheit besser als 90 bzw. 99% an, ein Teil des Samariums und Neodyms besser als 99,9%.

In der vorhergehenden Mitteilung<sup>1</sup> ist die *Craig*-Verteilung von Seltenerd-nitrat- im System Tri-n-Butylphosphat (*TBP*)—Salpetersäure erstmals mit Erfolg zur präparativen Trennung von Ceriterdgemischen angewendet worden. Mit einer Apparatur von 60 Elementen ließen sich

rund die Hälfte eines 50-g-Einsatzes als  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  und  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  in einer Reinheit größer als 90 bzw. 99% gewinnen.

Bei der Trennung der Yttererden waren wegen der größeren Zahl sehr ähnlicher Paare und der Dominanz des Yttriums viel größere Schwierigkeiten zu erwarten. Es wurde daher eine Apparatur mit 80 Elementen benutzt; zur Ermittlung möglichst optimaler Bedingungen war die Abhängigkeit der Trennung von verschiedenen experimentellen Variablen sorgfältig zu untersuchen, wobei als Kriterien die aus dem Trennverlauf ermittelten Verteilungskoeffizienten, Trennfaktoren und wirksamen Stufenzahlen dienen sollten. Neben dem bisher stets benutzten Trennverfahren unter Entnahme der Oberphase sollte auch das Verfahren der Unterphasenentnahme geprüft werden.

## Experimenteller Teil

### Allgemeine Durchführung

Die in <sup>1</sup> beschriebene Apparatur (Phasenvolumen 25 ml) wurde auf 80 Elemente erweitert und mit einer mechanischen Schüttleinrichtung versehen. Um für die Bestimmung der Verteilungskoeffizienten stets konstante Säurekonzentration zu haben, wurden Ober- und Unterphase zunächst in Scheidetrichtern gegenseitig gesättigt. Die Molarität der im Verteilungsgleichgewicht befindlichen Unterphase wurde aus der Dichte unter Berücksichtigung der Temperatur bestimmt (maximale Abweichung  $\pm 0,1$  m). Die Angabe: „*TBP*, gesättigt mit 11*m*- $\text{HNO}_3$ “ bedeutet also, daß die Unterphase die gleiche Dichte hatte wie reine  $\text{HNO}_3$  dieser Molarität.

Zwei Typen von Erdgemischen standen zur Verfügung: Typ *A* mit relativ wenig schweren Yttererden und viel Sm und Gd, sowie ein Oxidgemisch aus Gadolinit mit viel schweren Yttererden (Typ *B*). Zerlegung in 4 Fraktionen durch fraktionierte Fällung mit verd.  $\text{NH}_3$  in Gegenwart von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ergab eine erste Anreicherung und Reinigung. Die Spitzenfraktionen aus Typ *A* wurden für die Versuche mit Entnahme der Oberphase eingesetzt, die aus Typ *B* für die Trennungen mit Unterphasenentnahme.

50–70 g Erdgemisch wurden in möglichst wenig konz.  $\text{HNO}_3$  gelöst, die Lösung mit  $\text{HNO}_3$  der gewählten Molarität auf das erforderliche Volumen gebracht und noch warm in die ersten 4 Elemente der Apparatur eingefüllt (bei einem Versuch in 6). In den ersten Elementen trat gewöhnlich Kristallisation ein; ihr Einfluß auf die Trennung war zu untersuchen. Nach beendeter Grundverteilung (18mal Schütteln, 3 Min. Absitzen) wurden beim Verfahren der Oberphasenentnahme die vorne austretenden Fraktionen entnommen, während am Beginn der Apparatur laufend frische Oberphase nachgegeben wurde. War die gewünschte wirksame Stufenzahl erreicht, so wurde die Zugabe von frischer Oberphase eingestellt und noch weiter verteilt, bis die Apparatur nur mehr Unterphase enthielt. Daher ist dieses Verfahren in der früheren Publikation als „unsymmetrische zweiphasige Entnahme“ bezeichnet worden. Da jedoch bei den nunmehr eingesetzten Stufenzahlen die Zahl der Oberphasenfraktionen bei weitem überwiegt, wird hier kürzer nur von „Entnahme der Oberphase“ gesprochen. Beim Verfahren der Entnahme der Unterphase wurde nach beendeter Grundverteilung die Unterphase der ersten Elemente entnommen, durch frische ersetzt und

sodann die am Ende der Apparatur austretende Oberphase vorne laufend wieder eingespeist. War die gewünschte Stufenzahl erreicht, so wurde auch die am Ende der Apparatur austretende Oberphase abgenommen.

Je 3—7<sup>(10)</sup> der entnommenen Fraktionen vereinigte man zu Sammelfractionen. Die Oberphasen wurden in üblicher Weise mit H<sub>2</sub>O ausgeschüttelt, bis im letzten Extrakt keine Erden mehr nachzuweisen waren. Um ein zu großes Ansteigen des Volumens zu vermeiden und den Verbrauch an NH<sub>3</sub> für die spätere Neutralisation herabzusetzen, wurden die ersten Extrakte einer Sammelfraktion, welche die Hauptmenge der Salpetersäure enthalten, bis fast zur Trockene gedampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und mit den restlichen Extrakten gemeinsam wie in <sup>1</sup> aufgearbeitet. Ebenso wurden die entnommenen Unterphasen eingedampft und die Lösung des Rückstandes in Wasser mit dem Waschwasser der Elemente zusammen aufgearbeitet. Die anfallenden HNO<sub>3</sub>-Destillate dienten zum Vorsättigen des *TBP*.

#### Reinheitskontrolle

Wie in <sup>1</sup> wurde eine Einteilung nach Reinheitskategorien getroffen, wobei die dort zur Ermittlung der Reinheit verwendeten Methoden folgende Erweiterungen erfuhren: ein Spektroskop von höherer Dispersion mit Vergleichsprisma erleichterte die Absorptionsspektralanalyse sehr; mit Eichlösungen ließen sich Ho mit der Bande bei 537 nm und Er mit der bei 523 nm bestimmen. Dy eignete sich nicht zur Bestimmung durch Absorption wegen Koinzidenz seiner stärksten Bande mit Ho; für Sm mußte mit der wenig empfindlichen Bande bei 479 nm gearbeitet werden.

Die Emissionsspektralanalyse (Ausführung wie in <sup>1</sup>) diente zum Nachweis des Y und der Yttererden. Die üblichen Restlinien, z. B. in <sup>2</sup>, reichten völlig aus; die Abschätzung von Yb, Er und Dy in Y, von Y und Tb in Dy sowie von Tb in Gd erfolgte durch Vergleich mit Eichproben. Für die Bestimmung von Eu in Sm dienten die früher genau untersuchten Linien<sup>3</sup>.

*Berechnung von Verteilungskoeffizienten:* diese wurden aus den Trennkurven der einzelnen Versuche nach folgenden Formeln berechnet:

$$\begin{aligned} \text{Bei Entnahme der Oberphase: } K &= \frac{80 - c}{\text{Nr.}} \\ \text{Bei Entnahme der Unterphase: } K &= \frac{\text{Nr.} - c}{80} \end{aligned}$$

Ist das Volumsverhältnis von Ober- zu Unterphase nicht 1 : 1, so ist noch durch dieses Volumsverhältnis zu dividieren, um den *K*-Wert zu erhalten. Nr. ist die Nummer der Fraktion in der Reihenfolge der Entnahme, *c* soll für die Aufteilung des Ausgangsgemisches auf mehrere Elemente (Röhrchen)

korrigieren, wobei gilt:  $c = \frac{a - 1}{2}$ , wenn *a* die Zahl dieser Elemente ist.

Im Einklang mit *Hecker*<sup>4</sup> und anderen Autoren werden die praktisch gemessenen Verteilungskoeffizienten mit *K*, die Trennfaktoren (Quotienten der *K*-Werte) mit  $\beta$  bezeichnet. Diese Werte erwiesen sich zwar als weitgehend reproduzierbar, sind aber noch keine Präzisionswerte. Wenn nicht anders bemerkt, beziehen sie sich auf eine Temperatur von  $20 \pm 1$  °C.

Die wirksame Stufenzahl entspricht der Gesamtzahl von Verteilungsvorgängen, denen ein Stoff unterworfen war (bezogen auf das Maximum):  $n = 80 + \text{Nr.}$  Als wirksame Stufenzahl für die Trennung eines Erdpaares wurde das Mittel der auf die Komponenten wirkenden Stufenzahlen angenommen.

## Ergebnisse und Diskussion

### A. Methode der Entnahme der Oberphase

Wie bereits in der ersten Mitt. festgestellt, stimmen die aus den experimentellen Verteilungskurven berechneten Verteilungskoeffizienten und Trennfaktoren mit den Literaturangaben für sehr kleine Konzentrationen<sup>5, 6</sup> nicht überein. Wie weiter unten ausführlich gezeigt wird, ist dies auf die für präparative Trennungen nötigen höheren Erdkonzentrationen zurückzuführen. Die aus solchen Trennversuchen berechneten Verteilungskoeffizienten und Trennfaktoren sind also effektive Werte, die vom Verlauf der ganzen Trennung abhängen und für sie charakteristisch sind; für genaue Vergleiche erwies es sich auch als nötig, das gleiche Ausgangsgemisch zu verwenden.

Die  $K$ -Werte für höhere Konzentrationen nehmen, ebenso wie die für kleine, mit der Säurekonzentration stark zu, wobei gleichzeitig auch die Trennfaktoren anwachsen.

Tab. 1 zeigt ein charakteristisches Beispiel für die Abhängigkeit von der Säurekonzentration:

Tabelle 1. Verteilungskoeffizienten und Trennfaktoren in Abhängigkeit von der Säurekonzentration (Einsatz 50 g, 26 °C)

HNO <sub>3</sub> -Konzentration	$K(\text{Sm})$	$K(\text{Gd})$	$\beta(\text{Gd}/\text{Sm})$
9 <i>m</i> -	0,47	0,65	1,38
11 <i>m</i> -	0,58	0,85	1,47

Trotz Zunahme der Trennfaktoren mit der Säurekonzentration wäre eine zu hohe Molarität der Salpetersäure beim Verfahren der Oberphasenentnahme ungünstig, weil die Verteilungskoeffizienten dann sehr hoch werden und dadurch eine Verminderung der wirksamen Stufenzahl eintreten muß; diese kann nämlich beim Verfahren der Oberphasenentnahme um so mehr gesteigert werden, je kleiner der Wert von  $K$  ist, vgl. die Monographien über die multiplikative Verteilung, z. B.<sup>4, 7</sup>. Da die Güte der Trennung sowohl mit der Größe des Trennfaktors als auch mit der Zahl der wirksamen Verteilungen zunimmt, ist man zu einem Kompromiß gezwungen. Eine Konzentration von 11*m*-HNO<sub>3</sub> ergab hierbei die bisher besten Ergebnisse. Abb. 1 zeigt ein Beispiel einer solchen Trennung.

Die dabei erhaltenen Verteilungskoeffizienten, Trennfaktoren und wirksamen Stufenzahlen zeigt Tab. 2.

Rund 62% des Einsatzes fielen reiner als 90% an, ein Teil des Dysprosiums erreichte fast 90%. Die Trennung von Samarium und Neodym ist sehr gut; ein Teil dieser Erden wurde reiner als 99,9% erhalten, obgleich für die Ceriterden die höchstmögliche wirksame Stufenzahl nicht ausgenützt wurde. Eine befriedigende Gemischtrennung ist bis etwa zum Gadolinium gegeben.

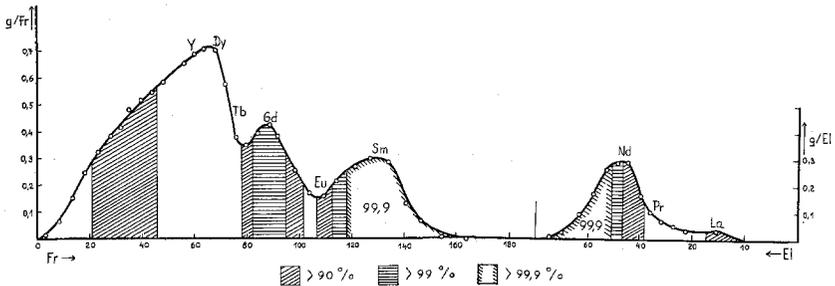


Abb. 1. Trennung eines Ytterterdgemisches durch Entnahme der Oberphase ( $\text{HNO}_3$ , 11*m*, Einsatz 60 g)

Tabelle 2. Versuch von Abb. 1

Verteilungskoeffizienten						Trennfaktoren (und wirksame Stufenzahlen)				
Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Sm/Nd	Eu/Sm	Gd/Eu	Tb/Gd	Dy/Tb
0,26	0,60	0,73	0,89	1,08	1,16	2,31(269)	1,22(197)	1,22(176)	1,32(160)	1,07(150)

### B. Methode der Entnahme der Unterphase

Beim Verfahren der Entnahme der Oberphase war die Trennung ab dem Terbium nicht mehr zufriedenstellend, was darauf zurückzuführen ist, daß die Verteilungskoeffizienten hier auch in 11*m*- $\text{HNO}_3$  schon über 1 liegen. In diesem Falle muß das Verfahren der Entnahme der Unterphase eine stärkere Erhöhung der wirksamen Stufenzahl liefern. Um dabei die *K*-Werte und damit die wirksamen Stufenzahlen möglichst groß zu machen, wurde wieder in 12*m*- $\text{HNO}_3$  gearbeitet und weiter die Veränderung der Trennung untersucht, wenn das Verhältnis von Ober- zu Unterphase von 1 : 1 auf 1,2 : 1 erhöht wird. Bei letzterer Maßnahme sollten die *K*- und  $\beta$ -Werte gleichbleiben, die Zahl der wirksamen Stufen sollte jedoch zunehmen.

Tab. 3 zeigt den Einfluß der beiden Veränderungen.

Tabelle 3. Verteilungskoeffizienten ( $K$ ) und Trennfaktoren ( $\beta$ ) bei Veränderung der Säurekonzentration und des Volumsverhältnisses; Einsatz 60 g

HNO <sub>3</sub>	Volums- verhältnis	$K$							$\beta$			
		Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Sm/Nd	Eu/Sm	Gd/Eu	Tb/Gd	Dy/Tb
11m-	1	0,17	0,50	0,60	0,67	0,73	0,80	2,94	1,20	1,12	1,09	1,10
12m-	1	0,18	0,70	0,82	0,95	1,10	1,20	3,88	1,16	1,16	1,09	1,09
12m-	1,2	0,19	0,71	0,89	1,02	1,15	1,30	3,74	1,15	1,13	1,13	1,14

Bei Erhöhung der Säurekonzentration nahmen die  $K$ -Werte wie erwartet zu (Tab. 3, erste und zweite Zeile); aber auch auf Vergrößerung des Volumenverhältnisses der Phasen bei konstanter  $\text{HNO}_3$ -Konzentration (zweite und dritte Zeile), d. h. lediglich bei Erhöhung der wirksamen Stufenzahl, stiegen die Verteilungskoeffizienten an. Dies zeigt deutlich die Abhängigkeit dieser Werte von der Erdkonzentration in der Apparatur, die ja mit Steigerung der wirksamen Stufenzahl abnehmen muß. Die Abhängigkeit der  $K$ -Werte von der Erdkonzentration wurde

Tabelle 4. Verteilungskoeffizienten bei Veränderung der eingesetzten Menge (in je 4 Elementen)

Einsatz	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y
70 g	0,18	0,70	0,82	0,87	0,99	1,05	1,10	1,16
60 g	0,19	0,71	0,89	1,02	1,15	1,30	1,39	1,50
50 g	0,20	0,76	1,02	1,26	1,41	1,56	1,66	1,81

Tabelle 5. Trennfaktoren (und wirksame Stufenzahlen) bei Veränderung der eingesetzten Menge

Einsatz	Sm/Nd	Eu/Sm	Gd/Eu	Tb/Gd	Dy/Tb	Y/Dy
70 g	3,55 (121)	1,17 (149)	1,06 (159)	1,14 (169)	1,06 (177)	1,10 (185)
60 g	3,55 (123)	1,25 (157)	1,14 (172)	1,13 (183)	1,13 (192)	1,15 (215)
50 g	3,80 (127)	1,34 (160)	1,23 (193)	1,12 (214)	1,11 (227)	1,16 (245)

durch drei, ansonsten ganz gleiche Versuche weiter untersucht, bei denen ausschließlich die eingesetzte Menge variierte (Tab. 4, 5).

Die Werte ergeben klar die Art der Abhängigkeit der  $K$ -Werte von der Erdkonzentration; sie ist bei den Ceriterden zunächst gering und nimmt mit steigender Ordnungszahl des Erdelements immer stärker zu. Dadurch müssen aber auch die Trennfaktoren aufeinanderfolgender Elemente, besonders der Yttererden, mit fallender Konzentration zunehmen. Diese Abhängigkeit wurde bisher übereinstimmend von allen Versuchen gezeigt. Sie ist für die charakteristische Abweichung der bei präparativen Trennungen gefundenen Werte von den bei kleinen Konzentrationen bestimmten Literaturwerten verantwortlich und ist für die praktische Ausführung von Trennungen durch multiplikative Verteilung von größter Bedeutung. Diese Abhängigkeit wird weiter durch eine Arbeit von *Nikolajev* und *Ryabinin*<sup>8</sup> bestätigt.

Schließlich wurde noch untersucht, ob die Anordnung der Substanzmenge in der Apparatur zu Beginn (Verteilung auf weniger oder mehr Ele-

Tabelle 6. Verteilungskoeffizienten bei Aufteilung der Ausgangslösung auf verschiedene Zahl von Elementen

Einsatz	Kristallisation	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y
60 g (4 Elemente)	ja	0,19	0,71	0,89	1,02	1,14	1,30	1,39	1,50
60 g (6 Elemente)	nein	0,20	0,71	0,89	1,04	1,15	1,30	1,40	1,50

mente) einen Einfluß auf die Trennung hat, besonders da es bei Verteilung auf wenige Elemente fast immer zur Kristallisation kommt (Tab. 6).

Die Aufteilung der Substanzmenge hat also praktisch keinen Einfluß auf die Trennung, offenbar auch nicht die in den ersten Röhren vorübergehend auftretende Kristallisation.

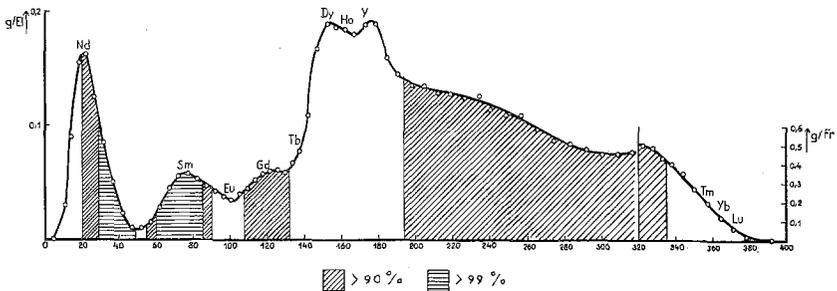


Abb. 2. Trennung eines Yttererdgemisches durch Entnahme der Unterphase ( $\text{HNO}_3$  12m, Volumsverh. 1,2, Einsatz 50 g)

Auf Grund der bisherigen Untersuchungen konnten nun die Trennungsbedingungen optimiert werden. Abb. 2 gibt den Trennverlauf bei dem bisher besten Trennversuch wieder (die zugehörigen  $K$ - und  $\beta$ -Werte sind in Tab. 4 enthalten). Rund 55% des eingesetzten Gemisches wurden in Fraktionen einer Reinheit größer als 90 bzw. 99% erhalten. Besonders wichtig ist die Trennung von Dysprosium und Yttrium, der beiden Hauptbestandteile der Gemische. Es treten zwei deutliche Maxima auf; ein Teil des Dysprosiums wurde mit einer Reinheit zwischen 80 und 90% erhalten, die Reinheit des Yttriums ist eingezeichnet, allerdings wurde dabei der ziemlich konstante Erbiumgehalt nicht voll berücksichtigt. Ein eigener Trennversuch bestätigte die Tatsache, daß sich Yttrium und Erbium in 12m- $\text{HNO}_3$  zusammen beinahe wie ein Reinstoff verhalten, ihre Trennung wird noch besonders untersucht werden müssen, wobei eine mögliche Lösung in der Tatsache liegen könnte, daß in 11m- $\text{HNO}_3$  (vgl. Abb. 1) das Yttrium näher dem Dysprosium zu liegen scheint.

Es zeigte sich also, daß in einer Apparatur mit 80 Elementen bei den bisher optimalen Arbeitsbedingungen Entnahme der Oberphase bis etwa

zum Gadolinium eine praktisch brauchbare Trennung liefert; für die Trennung von Dysprosium und Yttrium sowie für die Anreicherung der schweren Yttererden erwies sich die Methode der Unterphasenentnahme als grundsätzlich geeignet, wobei aber weitere Verbesserungen angestrebt werden sollen.

Ich danke Herrn Kollegen Dr. *J. Mikler* für die Überlassung des Oxidgemisches aus Gadolinit, Herrn Kollegen Dr. *H. Blaha* für seine Hilfe bei der Erweiterung der Apparatur sowie für die Konstruktion der mechanischen Schüttleinrichtung und den Treibacher Chemischen Werken für die Überlassung von Erdmaterial und Chemikalien.

### Literatur

- <sup>1</sup> *K. Rossmannith*, Mh. Chem. **101**, 1165 (1970).
- <sup>2</sup> *A. Gatterer* und *J. Junkes*, Atlas der Restlinien der Seltenen Erden. Specola Vaticana. 1945.
- <sup>3</sup> *A. Brukl* und *K. Rossmannith*, Mh. Chem. **88**, 659 (1957).
- <sup>4</sup> *E. Hecker*, Verteilungsverfahren im Laboratorium. Weinheim: Verlag Chemie. 1955.
- <sup>5</sup> *D. F. Peppard*, *W. J. Driscoll*, *R. J. Sironen* und *S. McCarthy*, J. Inorg. Nucl. Chem. **4**, 326 (1957).
- <sup>6</sup> *I. Fidelis*, J. Inorg. Nucl. Chem. **32**, 997 (1970).
- <sup>7</sup> *H. M. Rauen* und *W. Stamm*, Gegenstrom-Verteilung. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer. 1953.
- <sup>8</sup> *A. W. Nikolajev*, *A. I. Ryabinin*, Iswest. Sibirsk Otdel. Akad. Nauk SSSR Ser. Chim. Nauk **5**, 33 (1969).