

## Craig-Verteilung von Seltenerd-nitraten im System Tri-n-Butylphosphat—Salpetersäure, 4. Mitt.:

Gemischttrennungen mit Apparaturen von 120 und 160 Elementen; Reindarstellung von Samarium und Gadolinium

Von

K. Rossmannith

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 23. November 1972)

*Craig-Distribution of Rare Earth Nitrates in the System Tri-n-Butyl Phosphate—Nitric Acid, IV: Separation of Mixtures using Apparatus with 120 and 160 Elements, resp. Preparation of Pure Samarium and Gadolinium.*

Using an apparatus with 120 and 160 elements, resp., the preparative *Craig*-distribution of yttrium-earth mixtures by withdrawal of the upper phase was examined on systematic variation of experimental conditions; these were characterized by the number of effective stages and the effective separation factors, which were demonstrated to show the tetrad effect. A much better separation could be achieved especially in the neighborhood of Sm, Eu and Gd; up to 80% of the input (60 g) were collected in a purity better than 90 or 99%, a significant part of La-, Nd- and Sm-oxides was already better than 99.9%.

Starting with products of a purity near 99%,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  resulted in a purity of 99.9–99.99% and  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  better than 99.9% (yield 70 and 58%, resp.).

In einer Apparatur mit 120 bzw. 160 Elementen wurde der Verlauf der präparativen *Craig*-Verteilung von Ytterterdgemischen unter Entnahme der Oberphase bei systematischer Veränderung der Bedingungen untersucht und durch die wirksamen Stufenzahlen und die effektiven Trennfaktoren charakterisiert, für die sich der Tetradeneffekt nachweisen ließ. Die Trennung wurde vor allem im Gebiet Sm—Eu—Gd wesentlich verbessert, bis zu 80% des Einsatzes (60 g) ließen sich reiner als 90 bzw. 99% erhalten; ein großer Teil des La-, Nd- und Sm-oxids fiel bereits reiner als 99,9% an.

Aus etwa 99proz. Produkten wurde  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  in einer Reinheit von 99,9 bis 99,99% und  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  reiner als 99,9% erhalten (Ausb. 70 bzw. 58%).

In vorhergehenden Arbeiten<sup>1-3</sup> wurde mit einer Apparatur von zuletzt 80 Elementen bei Oberphasenentnahme eine bereits praktisch brauchbare Gemischtrennung bis etwa zum Gadolinium erzielt; beim besten Versuch wurden 62% der Komponenten in einer Reinheit größer als 90 bzw. 99% erhalten (Einsatz 60 g), ein Teil des Neodyms und Samariums schon besser als 99,9%. Aus angereicherten Präparaten ließen sich  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  und  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  in guten Ausbeuten und mit Reinheiten von 99,9—99,99% gewinnen.

Um nun weiter Samarium und Gadolinium in größeren Mengen und mit guten Ausbeuten rein darstellen zu können, erschien es nötig, zunächst die Gemischtrennung, vor allem im Gebiet Sm—Eu—Gd—Tb, weiter zu verbessern. Hierzu sollte die Zahl der Elemente der Apparatur erhöht, das Ausgangsgemisch variiert und das Volumverhältnis  $\alpha$  von Ober- zu Unterphase verändert werden, um die in diesem Rahmen besten Trennbedingungen, d. h. die größtmöglichen effektiven Trennfaktoren und wirksamen Stufenzahlen zu ermitteln. Mit diesen optimalen Bedingungen sollten dann größere Mengen angereicherter Produkte auf reinstes Samarium- bzw. Gadoliniumoxid aufgearbeitet werden.

### Experimenteller Teil

#### Allgemeine Durchführung

Die bei den früheren Trennungen verwendete *Craig*-Apparatur wurde zuerst auf 120 und sodann auf 160 Elemente erweitert. Um den Einfluß der zu untersuchenden Variablen genau feststellen zu können, mußten alle übrigen Parameter der Versuche streng konstant gehalten werden. Da die besonders interessierenden Elemente Sm, Eu und Gd in 12*m*- $\text{HNO}_3$  bereits ziemlich hohe Verteilungskoeffizienten besitzen, wodurch die Zahl der maximal möglichen wirksamen Stufen verringert wird, wurde für alle Versuche (für die Gemischtrennungen und die Reindarstellungen) 11*m*- $\text{HNO}_3$  als Unterphase gewählt, wobei die Äquilibrierung mit der Oberphase in üblicher Weise erfolgte.

Für die Gemischtrennungen standen 2 Oxide zur Verfügung; Oxid 1 hatte gegenüber Oxid 2 einen geringeren Gehalt an Sm und Gd, jedoch einen höheren an Yttererden.

Zusammensetzung in Prozent (aus der Verteilungskurve ermittelt, wobei reproduzierbare Werte erhalten wurden):

	Gd	Sm	Nd	Pr	Ce	La	(als Oxide)
Oxid 1	14,0	12,3	7,5	0,9	0,5	0,5	Rest Yttererden
Oxid 2	18,8	21,6	15,8	1,4	0,5	2,6	

Oxid 2 hatte ursprünglich 2,6%  $\text{CeO}_2$  und wurde auch für einen Versuch so eingesetzt, später wurde durch Fällung mit  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  (pH 3—4) die Hauptmenge des Ce entfernt.

Von diesen Oxiden wurden für die Gemischtrennungen je 60 g eingesetzt; die Durchführung der Verteilung unter Entnahme der Oberphase und die Gewinnung der Erden aus den zu Sammelfractionen vereinigten Ober- und Unterphasen erfolgte wie in den früheren Arbeiten beschrieben<sup>2, 3</sup>, das Volumverhältnis  $\alpha$  von Ober- zu Unterphase war jedoch eine experimentelle Variable, deren Einfluß zu untersuchen war. Über die Berechnung der Verteilungskoeffizienten vgl.<sup>2</sup> Die Temperatur betrug bei allen Versuchen  $21 \pm 1$  °C, lediglich bei dem Gemischtrennungsversuch mit  $\alpha = 0,8$  lag die Raumtemp. um 25 °C.

### Reinheitskontrolle

Für die Gemischtrennungen konnten die früher zur Reinheitsbestimmung ausgearbeiteten Methoden Anwendung finden; für die Analyse von Reinst-Sm und -Gd waren diese jedoch zu erweitern. Die emissionsspektralanalytische Bestimmung von Verunreinigungen in Reinst-Sm wurde vom Verf. schon früher ausgearbeitet<sup>4</sup>; die Ergebnisse dieser Untersuchung hinsichtlich der verwendbaren Linien sowie die Eichplatten konnten übernommen werden. Die quantitative Auswertung erfolgte wieder visuell nach dem in <sup>3</sup> beschriebenen allgemein anwendbaren System, welches auch die Übertragung der mit etwas anderen Aufnahmebedingungen gewonnenen Ergebnisse in <sup>4</sup> auf das vorliegende Problem ermöglichte. Bei Gd mußten, analog wie in <sup>3</sup> beschrieben, Eichproben mit genau bekannten Gehalten an Verunreinigungen hergestellt werden, die dann auf einer eigenen Eichplatte mit den dort beschriebenen Bedingungen aufgenommen wurden. Folgende Nachweislinien bewährten sich am besten (Wellenlängen in Å nach <sup>5</sup>):

Untersuchung von Reinst-Sm: Nd 4012,25 und 4303,57, Eu 3971,99 und 4129,73.

Untersuchung von Reinst-Gd: Tb 3976,84 und 4325,83, Eu 4129,73 und 4435,53. Der Nachweis von Nd und Tb hatte unter den gewählten Bedingungen die übliche Empfindlichkeit von etwa 0,03%, der des Eu dagegen ließ sich um fast eine Größenordnung empfindlicher ausführen.

Für den Gehalt von Tb in Gd lieferte die Farbe offenbar reproduzierbare Hinweise (bei gleichartigem Verglühen und nicht zu wenig Erde); schon Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-Gehalte von 0,1% ergaben einen deutlichen Gelbstich.

Die aus den Trennungen gewonnenen Fraktionen mit einer Reinheit größer als 99,9% wurden in gewohnter Weise vereinigt, aufgelöst und durch Oxalat-Umfällung gereinigt.

## Ergebnisse und Diskussion

### A. Gemischtrennungen mit 120 und 160 Elementen

Die beiden folgenden Tabellen geben eine Zusammenfassung der Ergebnisse von 4 Trennversuchen, bei denen folgende Bedingungen systematisch verändert wurden: die Oxidzusammensetzung (Zeile 1 und 2), die Zahl der Elemente der Apparatur (Zeile 2 und 3) und das Volumenverhältnis  $\alpha$  (Zeile 3 und 4).

Tabelle 1. Effektive Verteilungskoeffizienten bei Veränderung der Bedingungen

Oxid	Elem.	$\alpha$	Dy	Tb	Gd	Eu	Sm	Nd	Pr	Ce	La
1	120	1	1,305	1,230	1,020	0,870	0,718	0,290	0,198	0,115	0,082
2	120	1	1,570	1,430	1,058	0,890	0,683	0,270	0,181	0,108	0,070
2	160	1	1,740	1,492	1,098	0,927	0,693	0,273	0,178	0,099	0,062
2	160	0,8	1,780	1,525	1,093	0,942	0,690	0,279	0,188	0,116	0,066

Tabelle 2. Trennfaktoren ( $\beta$ ), wirksame Stufenzahlen und Ausbeuten bei Veränderung der Bedingungen

Oxid	Elem.	$\alpha$	Dy/Tb	Tb/Gd	Gd/Eu	Eu/Sm	Sm/Nd
1	120	1	1,06 (210)	1,21 (222)	1,17 (242)	1,21 (266)	2,48 (340)
2	120	1	1,10 (195)	1,35 (204)	1,19 (240)	1,30 (271)	2,53 (342)
2	160	1	1,168 (255)	1,360 (282)	1,185 (314)	1,340 (356)	2,540 (416)
2	160	0,8	1,168 (277)	1,395 (311)	1,160 (350)	1,365 (405)	2,480 (507)

			Nd/Pr	Pr/Ce	Ce/La	Ausbeute (Summe 90 + 99 + 99,9)
1	120	1	1,47 (384)	1,72 (356)	1,40 (340)	58,3%
2	120	1	1,49 (379)	1,68 (354)	1,54 (337)	74,9%
2	160	1	1,535 (429)	1,80 (397)	1,60 (377)	76,9%
2	160	0,8	1,485 (553)	1,61 (524)	1,76 (476)	79,7%

## 1. Veränderung der Oxidzusammensetzung

Die beiden Versuche in Zeile 1 und 2 zeigen klar, daß der Verlauf der Trennung von der Oxidzusammensetzung abhängt. Oxid 1 enthielt mehr Yttererden und weniger Gd, Sm und Cererden als Oxid 2; durch Verringerung der Verteilungskoeffizienten infolge der höheren Konzentration wurden die Yttererden gebremst, weniger dagegen Gd und Sm; der Abstand ihrer Maxima wurde geringer, entsprechend einem kleineren effektiven Trennfaktor. In dem an Yttererden ärmeren Oxid 2 konnten diese rascher wandern, wodurch bessere effektive Trennfaktoren resultierten. Den Einfluß auf die tatsächliche Trennung zeigt die letzte Spalte in Tab. 2, welche die erhaltenen Ausbeuten an Erdoxiden reiner als 90 bzw. 99 bzw. 99,9% angibt. Für eine gute Trennung im Bereich Tb—Gd—Eu—Sm sind also Oxide vorzuziehen, welche neben diesen Elementen nur wenig höhere Yttererden enthalten. Es wurde daher nur mehr mit Oxid 2 weitergearbeitet.

## 2. *Veränderung der Anzahl der Elemente der Apparatur*

Bei der Erhöhung der Elementzahl der Apparatur muß bei sonst analoger Durchführung eine Erhöhung der Zahl der wirksamen Stufen eintreten. Darüber hinaus erfolgt aber auch eine Erhöhung der Verteilungskoeffizienten (Tab. 1). Da sich der gleiche Einsatz auf mehr Elemente verteilen kann, sinkt die Erdkonzentration in der Apparatur; wie schon früher gefunden<sup>2</sup>, muß dies zu einer Zunahme der Verteilungskoeffizienten führen, und zwar um so mehr, je höher die Ordnungszahl ist. Daraus folgt aber wieder, daß die Trennfaktoren aufeinanderfolgender Erdelemente zunehmen, wie dies Tab. 2 zeigt (der geringe Abfall bei  $\beta$  Gd/Eu ist nicht signifikant, da die Position dieses Elements schwierig genau festzulegen ist; andererseits scheint Ce, offenbar durch teilweise Vierwertigkeit, gelegentlich höhere Verteilungskoeffizienten aufzuweisen).

Durch die Erhöhung der effektiven Stufenzahlen und Verbesserung der Trennfaktoren muß sich also die Trennung bei Einsatz von Apparaturen mit mehr Elementen verbessern, wie die letzte Spalte von Tab. 2 dartut.

## 3. *Veränderung des Volumsverhältnisses $\alpha$*

Bei Entnahme der Oberphase wirkt sich eine Verringerung des Volumsverhältnisses von Ober- zu Unterphase dahingehend aus, daß die wirksame Stufenzahl zunimmt, da die Stoffe länger in der Apparatur verweilen. Die Tabellen zeigen aber (3. und 4. Zeile), daß darüber hinaus auch eine Erhöhung der effektiven Verteilungskoeffizienten eintritt, und zwar um so mehr, je höher die Ordnungszahl, was nach dem oben Gesagten eine weitere Erhöhung der Trennfaktoren zur Folge haben muß. Die durch beide Veränderungen bewirkte Verbesserung der Trennung wird in der letzten Spalte von Tab. 2 ausgewiesen (der Effekt wird durch die höhere Raumtemperatur beim letzten Versuch abgeschwächt, er sollte bei tieferer Temperatur noch mehr hervortreten, was aus der — allerdings nur für sehr kleine Erdkonzentration — bekannten Temperaturabhängigkeit der Verteilungskoeffizienten im System *TBP*—*HNO*<sub>3</sub> [12,5*m*] hervorgeht<sup>6</sup>).

Das Verfahren der Oberphasenentnahme ergab also bei einem Volumverhältnis  $\alpha = 0,8$  mit einer Apparatur von 160 Elementen und einem Oxid, das relativ wenig Yttererden enthielt, die besten Resultate, so daß die Gemischtrennung damit bis etwa zum Terbium ausreichend scheint. Der Trennverlauf des bisher besten Versuches ist in Abb. 1 wiedergegeben. 79,7% des Einsatzes von 60 g wurden reiner als 90 bzw. 99% erhalten (vgl. Tab. 2), wobei ein großer Teil des Lanthans, Neodyms und Samariums bereits besser als 99,9% anfiel. Ein beträchtlicher Teil

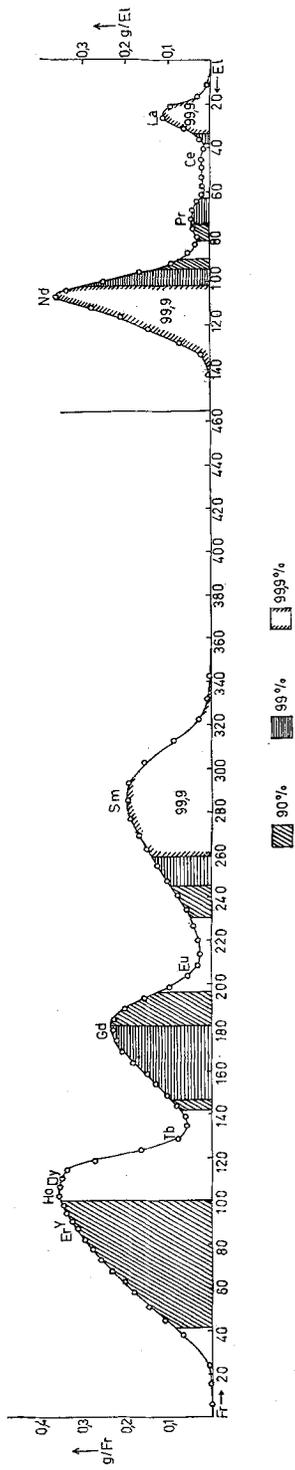


Abb. 1. Trennung eines Ytterdgemisches (Oberphasentnahme) (160 Elemente,  $\alpha = 0,8$ )

des Dysprosiums wurde als etwa 85proz. Präparat erhalten. Bei den Ceriterden ab dem Neodym wurde keine optimale Trennung mehr angestrebt, die Zahl der wirksamen Stufen hätte hier noch gesteigert werden können.

#### 4. Nachweis des Tetradeneffekts

Die Verteilungskoeffizienten der Seltenerd-nitrate in *TBP* zeigen für sehr kleine Erdkonzentrationen nach genauen Messungen von *Fidelis*<sup>6</sup> eine eigenartige Abhängigkeit von der Ordnungszahl, die zuerst bei den Verteilungskoeffizienten in anderen Systemen bemerkt wurde<sup>7</sup>: die

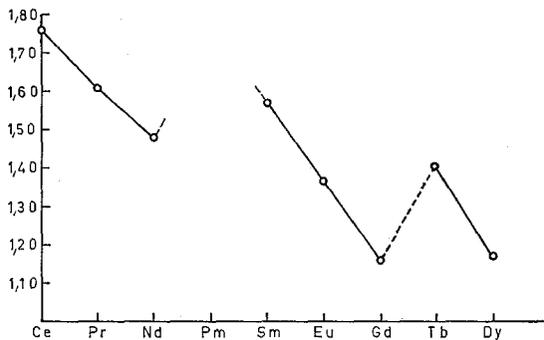


Abb. 2. Effektive Trennfaktoren der Erdelemente (jeweils zum vorhergehenden Element). Statt  $\beta$  (Sm/Pm) wurde annäherungsweise  $\sqrt{\beta}$  (Sm/Nd) eingesetzt

Logarithmen der *K*-Werte, gegen die Ordnungszahl aufgetragen, liegen nicht auf Geraden, wie früher angenommen<sup>8, 9</sup>, sondern auf flachen Kurvenzügen für je 4 Erdelemente, daher der Name „Tetradeneffekt“. Beim Aneinanderstoßen derartiger Kurvenzüge entstehen Knicke, von denen der besonders ausgeprägte beim Gadolinium (welches zwei Kurvenzügen gemeinsam ist) von ganz anderen Eigenschaften her den Erdenchemikern schon lange bekannt ist (z. B. unter der Bezeichnung „Gadolinium-Ecke“<sup>10</sup>).

Aus den Zahlen von Tab. 1 kann abgeleitet werden, daß diese Art der Abhängigkeit auch für die effektiven Verteilungskoeffizienten gegeben ist, wodurch erstmals gezeigt wurde, daß der Tetradeneffekt auch bei den höheren, für praktischen Trennungen verwendeten Erdkonzentrationen auftritt. Unmittelbar deutlich wird das, wenn man die effektiven Trennfaktoren betrachtet. Bei Vorliegen des Tetradeneffektes müssen die Trennfaktoren aufeinanderfolgender Erdelemente innerhalb einer Tetrade von einem höchsten zu einem tiefsten Wert abfallen. In

Abb. 2 sind die effektiven Trennfaktoren aus dem bisher besten Trennversuch aufgetragen; sie zeigen klar die durch den Tetradeneffekt bedingte Abhängigkeit von der Ordnungszahl. Diese Tatsache ist für die praktische Trennung von großer Bedeutung; sie erklärt z. B., warum Terbium von Gadolinium viel leichter zu trennen ist als Gadolinium von Europium, während Europium vom Samarium wieder besser getrennt werden kann; der besonders hohe Wert von  $\beta$  (Sm/Nd) erklärt sich sowohl aus dem Tetradeneffekt als auch aus der Tatsache, daß Promethium in natürlichem Material nicht auftritt.

### B. Reindarstellung von $\text{Sm}_2\text{O}_3$

Obwohl bei den besten Gemischtrennungen ein beträchtlicher Teil (beim letzten Versuch z. B. 9,8 g) des  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  bereits reiner als 99,9% anfiel, erschien es doch nötig, Trennversuche mit größeren Mengen von angereichertem Samariumoxid durchzuführen, um daraus in möglichst guter Ausbeute Produkte besser als 99,9% zu erhalten.

Samarium hat nur einen nächsten Nachbarn, das Europium, von dem es nach Tab. 2 und dem Obigen mäßig schwierig abgetrennt werden kann; die quantitative Trennung von Neodym macht dagegen aus den besprochenen Gründen keinerlei Schwierigkeiten.

Es wurden 100 g eines  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  mit 0,3%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 0,6%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , 0,2%  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  und 0,1%  $\text{La}_2\text{O}_3$  eingesetzt; die wirksame Stufenzahl für das Maximum betrug  $n = 484$ , das Volumsverhältnis  $\alpha$  war 1. 69,4 g wurden reiner als 99,9% erhalten, ein beträchtlicher Teil reiner als 99,99%, wobei stets nur Europium nachweisbar war. Die enthaltenen Ceriterden fielen in beträchtlicher Reinheit an.

Die hier beschriebene Herstellung von reinstem  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  mit Hilfe der Craig-Verteilung erscheint somit der elektrolytischen Reinigung überlegen, welche vor längerer Zeit vom Verfasser untersucht wurde<sup>11</sup>; hierbei war die eingesetzte Menge geringer, die Trennung vom Europium war zwar von ähnlicher Schärfe, doch konnte das im Ausgangsmaterial enthaltene Ytterbium und Neodym durch die Amalgamelektrolyse nicht entfernt werden.

### C. Reindarstellung von $\text{Gd}_2\text{O}_3$

Diese ist ziemlich schwierig, da hier erstmals zwei nächste Nachbarn abzutrennen sind. Wegen des Tetradeneffekts ist dabei der Trennfaktor Terbium/Gadolinium ausreichend groß, der von Gadolinium/Europium ist jedoch klein. (Wegen der hohen Konzentrationsabhängigkeit der effektiven Verteilungskoeffizienten bei Samarium und besonders Gadolinium sind bei Reindarstellungen die aus ihnen zu berechnenden Trennfaktoren für die wirkliche Trennung nicht mehr charakteristisch,

so daß für die Beurteilung der Trennungsmöglichkeit nur mehr die aus Gemischtrennungen erhaltenen Werte herangezogen werden können.) Das erklärt, warum das Gadolinium aus den Gemischtrennungen bisher höchstens als 99% anfiel, so daß zunächst nötig war, mit derartigen angereicherten Gadoliniumpräparaten eine vorbereitende Trennung durchzuführen.

66,3 g  $Gd_2O_3$  mit 1,4%  $Tb_4O_7$ , 1,3%  $Eu_2O_3$ , 2,7%  $Sm_2O_3$  und etwas Yttererden ergaben mit  $\alpha = 0,8$  und einer wirksamen Stufenzahl  $n = 407$  (bezogen auf das Maximum) 47,6 g  $Gd_2O_3$  reiner als 99%. Das so erhaltene Produkt wurde unter den gleichen Bedingungen einer erneuten Verteilung unterworfen und ergab dann 27,5 g eines Präparates reiner als 99,9% entsprechend einer Ausb. von 58%.

Ich danke Herrn Dr. H. Blaha für seine Hilfe bei der Erweiterung der Apparatur und den Treibacher Chemischen Werken für die Überlassung von Erdmaterial und Chemikalien.

### Literatur

- <sup>1</sup> K. Rossmannith, Mh. Chem. **101**, 1665 (1970).
- <sup>2</sup> K. Rossmannith, Mh. Chem. **104**, 234 (1973).
- <sup>3</sup> K. Rossmannith, Mh. Chem. **104**, 515 (1973).
- <sup>4</sup> K. Rossmannith, Mh. Chem. **88**, 569 (1957).
- <sup>5</sup> A. Gatterer und J. Junkes, Atlas der Restlinien der Seltenerden. Specola Vaticana. 1945.
- <sup>6</sup> I. Fidelis, J. Inorg. Nucl. Chem. **32**, 997 (1970).
- <sup>7</sup> D. F. Peppard, G. W. Mason und S. Lewey, J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 2271 (1969).
- <sup>8</sup> D. F. Peppard, J. P. Faris, P. R. Gray und G. W. Mason, J. Physic. Chem. **57**, 294 (1953).
- <sup>9</sup> D. F. Peppard, W. J. Driscoll, R. J. Sironen und S. McCarty, J. Inorg. Nucl. Chem. **4**, 326 (1957).
- <sup>10</sup> G. Schwarzenbach und R. Gut, Helv. Chim. Acta **39**, 1589 (1956).
- <sup>11</sup> K. Rossmannith, Dissertation Univ. Wien, 1957.