

Reindarstellung von Terbiumoxid durch Craig-Verteilung**

Von

K. Rossmanith*

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 22. April 1974)

Preparation of Pure Terbium-Oxide by Craig Distribution

In the preparative Craig distribution of Tb-nitrate between HNO_3 and tributyl phosphate the method of lower phase withdrawal using 12*m*- HNO_3 has been shown to be far superior to upper phase withdrawal; the superiority becomes even more marked as the atomic number of the rare earth element increases. From mixtures enriched in Tb by oxidation melting, Tb_4O_7 of more than 99% purity was separated, from which Tb_4O_7 of over 99.9% purity was obtained in 87% yield using up to 960 effective stages.

In einer vorhergehenden Arbeit¹ wurde mit einer Craig-Apparatur von 160 Elementen und Oberphasenentnahme eine befriedigende Gemischtrennung bis etwa zum Gadolinium erzielt, von dem das Terbium noch ziemlich scharf abgetrennt wurde; bei einem Volumverhältnis der Phasen von $\alpha = 0,8$ diente 11*m*- HNO_3 als Unterphase, während die Oberphase stets unverdünntes Tributylphosphat (*TBP*) war.

Für die Reindarstellung des Terbiums ließen diese Bedingungen jedoch noch eine ungenügende Trennwirkung erwarten: der Trennfaktor β Tb/Gd betrug zwar 1,395, wobei im Mittel 311 Verteilungsstufen wirksam waren, β Dy/Tb war aber nur 1,168 bei 277 wirksamen Stufen. Gerade beim seltenen Terbium müssen aber besondere Anforderungen an die Effektivität der Trennung gestellt werden; die Ausarbeitung eines verbesserten Verfahrens für Terbium erschien daher nötig.

* Herrn Prof. Dr. O. Hoffmann-Ostenhof mit den besten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Craig-Verteilung von Seltenerdinitraten im System Tri-*n*-butylphosphat—Salpetersäure, 5. Mitt.

Zunächst mußten Anreicherungsverfahren geprüft werden, um zu reicheren Ausgangsmaterialien zu gelangen; solche Verfahren (z. B. ^{2,3}) beruhen auf der potentiellen Vierwertigkeit des Terbioms, durch die es sich von seinen Nachbar-Elementen unterscheidet. Zur Verbesserung des Trennverfahrens sollte einerseits versucht werden, die bisher benutzte Methode der Entnahme der Oberphase weiter zu verfeinern, wobei aber nur mehr eine weitere Verringerung des Volumsverhältnisses α gangbar schien. Andererseits war zu erwarten, daß ab dem Terbium das Verfahren der Unterphasenentnahme vorteilhafter sein müßte; die Rechnung ergibt nämlich, daß die Oberphasenentnahme bei gleicher Säurekonzentration nur solange eine günstigere Trennung ergibt als die Unterphasenentnahme, als das Produkt $K \sqrt{\alpha}$ (K = Verteilungskoeffizient) kleiner ist als 1, anderenfalls die Unterphasenentnahme günstiger ist. Beim obigen Trennversuch mit $\alpha = 0,8$ betrug dieser charakteristische Wert für Gadolinium 0,93, für Terbium aber bereits 1,3. Ein wichtiger Vorteil des Verfahrens der Unterphasenentnahme ist es, daß hier die effektive Stufenzahl um so größer gemacht werden kann, je stärker die verwendete Säure ist, die ihrerseits wieder bessere Trennfaktoren liefert. In gleicher Richtung müßte die Verringerung der Erdkonzentration wirken, wie sie bei dem seltenen Vorkommen des Terbioms zu erwarten war.

Experimenteller Teil

Anreicherung von Terbiumoxid

Es standen verschiedene Fraktionen aus früheren Trennversuchen sowie Yttererdfractionen mit Terbiomgehalten um 1% zur Verfügung. Letztere wurden über die Doppelsulfate und dann über die Hexacyanoferrate(III) vorkonzentriert. Zur Tb-Anreicherung in derartigen Fraktionen bewährte sich folgende Modifikation des Verfahrens nach Beck²:

Je 30 g des Oxids wurden in einer Fe-Schale mit 80 g KOH und 2 ml H₂O geschmolzen, bis Auflösung eingetreten war, 2 g KClO₃ zugesetzt und bis zur kräftigen O₂-Entwicklung erhitzt; hierbei färbte sich die Schmelze dunkelbraun durch ausgeschiedenes TbO₂. Es gelang jedoch nicht, dieses nach Beck durch Abgießen der Schmelze zu isolieren, daher wurde die ganze Schmelze mit Eis aufgelöst, das dabei schmolz, und die ausgeschiedenen Hydroxide zentrifugiert. Nach dem Auswaschen wurde der Niederschlag in ein Becherglas gespült, mit 60 ml Eisessig versetzt, genau 5 Min. bei Raumtemp. gerührt und sofort zentrifugiert. Dann wurde nochmals mit 10proz. Essigsäure nachgewaschen. Hierbei reicherte sich das Tb im Rückstand an; dieser wurde mit HNO₃ und H₂O₂ gelöst, mit Oxalsäure gefällt und zum Oxid verglüht, ebenso die Erden aus der essigsauren Lösung. Die Anreicherung des Tb war an der wesentlich dunkleren Farbe des Rückstandes zu erkennen, der Anreicherungsfaktor wurde zu etwa 3 geschätzt, was für den vorliegenden Zweck bereits wertvoll war.

*Pajakoff*³ schlug zur Anreicherung von Terbium 4stdg. Erhitzen der gefällten und getrockneten Erdecarbonate bei 360° im O₂-Strom vor, gefolgt von selektiver Extraktion mit alk. EDT-Lösung. Ein eigener Versuch mit diesen Bedingungen, jedoch mit Extraktion durch verd. Essigsäure wie oben, ergab aber keine merkliche Tb-Anreicherung.

Allgemeine Durchführung

Für die Oberphasentrennung wurde wie in der vorhergehenden Arbeit¹ mit 11*m*-HNO₃ gearbeitet, α wurde jedoch auf 0,6 herabgesetzt, um bessere Trennung zu erzielen. Der Einsatz betrug 35 g Oxid. Das eingesetzte *TBP* wurde wie üblich mit Unterphase vorgesättigt.

Für die Versuche mit Unterphasenentnahme diente 12*m*-HNO₃ als Unterphase bei einem Volumsverhältnis $\alpha = 1$ (eine noch stärkere HNO₃ erschien nicht nötig). Die Grundverteilung wurde etwas früher beendet, so daß noch soviel Oberphasen frei blieben, als hernach Unterphasen in Gruppen entnommen werden sollten. Der Ausgang der Apparatur wurde mit dem Oberphaseneinlaß verbunden und nun weiter verteilt. Die Entnahme der Unterphase erfolgte in Gruppen zu 4—10, hernach wurden die Gefäße einmal mit H₂O nachgespült. War die gewünschte Zahl von Verteilungen erreicht, wurde der Ausgang der Apparatur wieder vom Einlaß gelöst und dort die beim Weiterverteilen ausfließende Oberphase in gewohnter Weise abgenommen.

Die Gewinnung der Erden aus den Sammelfractionen erfolgte, wie früher beschrieben^{4, 5}, durch Oxalatfällung und Verglühen zum Oxid. Die erhaltenen Reinst-Fractionen wurden vereinigt, in HNO₃ gelöst und durch Umfällen als Oxalat gereinigt.

Die effektiven Verteilungskoeffizienten für die Unterphasenentnahme ergaben sich nach der Formel:

$$K = \frac{\text{Nr.} - c}{160 - z},$$

wobei Nr. die fortlaufende Nummer der Fraktion bedeutet, c , wie früher, den Schwerpunkt der eingesetzten Erdlösung $\left(c = \frac{a-1}{2}\right)$, wenn a die Zahl der zu Beginn mit Substanzlösung gefüllten Elemente ist und z die Zahl der bei der Grundverteilung fehlenden Oberphasen. Letztere ist gleich der Zahl der auf einmal entnommenen Unterphasen.

Reinheitskontrolle

Für die Reinheitsprüfung von Tb auf die Nachbarelemente Dy und Gd diente die Emissionsspektralanalyse. Es wurden Eichproben aus reinstem Tb-oxid mit genau bekannten Gehalten an Dy und Gd hergestellt und auf einer Eichplatte aufgenommen (vgl. ⁵). Zur Auswertung wurde je eine Nachweislinie des nachzuweisenden Elements und die entsprechende Vergleichslinie von Tb visuell verglichen, wobei sich folgende Nachweislinien bewährten:

Gd 4225,86, Gd 4346,46 sowie Dy 3944,70 und Dy 4000,48
(Wellenlängen in Å nach ⁶).

Ergebnisse und Diskussion

A. Vergleich von Oberphasen- und Unterphasenentnahme

Es wurde je ein Versuch mit Oberphasenentnahme (I) und mit Unterphasenentnahme (II) an einem Gemisch mit ähnlicher Zusammensetzung und mit ähnlichem Einsatz ausgeführt. Dabei ergaben sich folgende effektive Verteilungskoeffizienten K , Trennfaktoren β und mittlere effektive Stufenzahlen \bar{n} für die in Betracht kommenden Elemente; in der letzten Spalte sind die maximalen Stufenzahlen angegeben, die bei jedem Versuch erreicht werden konnten.

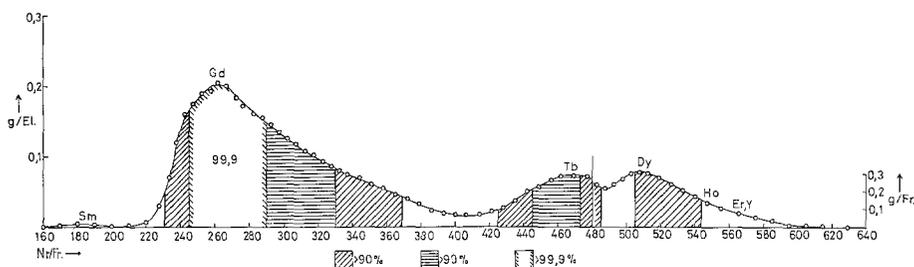


Abb. 1. Trennung eines Tb-Konzentrats mit Unterphasenentnahme
($\text{HNO}_3 = 12m$, Einsatz 41,6 g)

Versuch	α	HNO_3	K_{Dy}	K_{Tb}	K_{Gd}	$\beta_{\text{Dy/Tb}}$	$\beta_{\text{Tb/Gd}}$	n_{max}
I	0,6	11m	1,956	1,650	1,173	1,187 (306)	1,407 (351)	420
II	1	12m	3,795	3,040	1,675	1,248 (649)	1,815 (525)	640

Man sieht, daß beim Versuch mit Oberphasenentnahme infolge des Volumsverhältnisses $\alpha = 0,6$ eine bessere Trennung resultierte als beim besten Versuch der vorhergehenden¹ Arbeit, da sowohl die Trennfaktoren als auch die wirksamen Stufenzahlen höher lagen. Die Methode der Entnahme der Unterphase lieferte aber noch wesentlich bessere Ergebnisse, weil hier bei nochmals höheren Trennfaktoren die wirksamen Stufenzahlen ganz wesentlich höher lagen. Vor allem wirkte sich vorteilhaft aus, daß bei der Unterphasenentnahme die schwierige Trennung Dy/Tb mit besonders hoher Stufenzahl ausgeführt werden kann; diese nimmt hier mit steigender Ordnungszahl des Elements zu. Die Überlegenheit der Unterphasenentnahme gegenüber der Oberphasenentnahme für die Reindarstellung des Terbioms zeigte sich daher darin, daß in Versuch I ein großer Teil des vorhan-

denen Tb reiner als 90%, in Versuch II aber darüber hinaus ein Teil reiner als 99% gewonnen werden konnte. Den Verlauf dieser Trennung zeigt die Abbildung. Daher wurde im folgenden nur mehr mit Unterphasenentnahme gearbeitet, wobei versucht wurde, durch eine möglichst hohe effektive Stufenzahl eine möglichst scharfe Trennung des nur in mäßiger Menge vorhandenen Terbioms zu erzielen.

B. Reindarstellung von Terbiumoxid

Aus allen zur Verfügung stehenden terbiumreichen Oxiden wurde das Tb_4O_7 in zwei weiteren Unterphasentrennungen möglichst wirksam abgetrennt, wobei zuletzt eine maximale Stufenzahl von 800 zur Wirkung kam. Es resultierten 9,9 g Tb_4O_7 reiner als 99%; diese wurden sodann endgültig gereinigt. Durch die geringe Konzentration konnten bei dieser Verteilung besonders hohe Verteilungskoeffizienten erzielt werden (der von Tb lag bei 3,56), so daß die Anwendung von maximal 960 wirksamen Stufen möglich war; die hohen Verteilungskoeffizienten ergaben zudem sehr gute Trennfaktoren, so daß die gesamte Trennung besonders scharf ausgeführt werden konnte: es resultierten 8,53 g Tb_4O_7 reiner als 99,9%, das sind 87% des gesamten erhaltenen Oxids.

Es wurde also gezeigt, daß sich die Methode der Unterphasenentnahme zur Reindarstellung von Terbium besser eignet als die Oberphasenentnahme. Diese konnte bei geringer Konzentration sehr wirksam gestaltet werden; ihre Wirksamkeit nimmt mit steigender Ordnungszahl des Erdelements noch zu, wie in weiteren Arbeiten näher untersucht werden soll.

Ich danke den Treibacher Chemischen Werken für die Überlassung von Erdmaterial und Chemikalien.

Literatur

- ¹ K. Rossmannith, Mh. Chem. **104**, 758 (1973).
- ² G. Beck, Angew. Chem. **52**, 536 (1939).
- ³ Sw. Pajakoff, Mh. Chem. **99**, 1409 (1968).
- ⁴ K. Rossmannith, Mh. Chem. **104**, 234 (1973).
- ⁵ K. Rossmannith, Mh. Chem. **104**, 515 (1973).
- ⁶ A. Gatterer und J. Junkes, Atlas der Restlinien der Seltenen Erden. Specola Vaticana. 1945.

Doz. Dr. K. Rossmannith
Institut für Anorganische Chemie
Universität Wien
Währinger Straße 42
A-1090 Wien
Österreich