

## Über das extraktions-chromatographische Verhalten des Neodyms bei höherer Beladung

Von

**Chr. Vasilev und L. Faitondjiev**

Aus der Abteilung für NE-Metallurgie des Chemisch-technologischen  
Instituts, Sofia, Bulgarien

und

**I. Havesov**

Aus dem Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der  
Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia, Bulgarien

Mit 4 Abbildungen

*(Eingegangen am 24. Februar 1975)*

### *On the Extraction Chromatographic Behavior of Neodymium with High Loading*

The effect of HCl concentration in the mobile phase on the extraction chromatographic behavior of Nd with high column loading was investigated. Significant differences in Nd behavior at low and high HCl concentration were established.

Die Extraktionschromatographie wird mit großem Erfolg bei der Trennung Seltener Erden verwendet. Die besten Ergebnisse bei der extraktiven Trennung wurden mit Di-(2-äthylhexyl)-phosphorsäure (HDÄHP) erzielt. Der Hauptteil der Untersuchungen über das extraktionschromatographische System wurde mit der Radiotracer-Methode durchgeführt<sup>1-3</sup>.

Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung unserer Untersuchungen über das Verhalten Seltener Erden bei höherer Beladung der Säule<sup>4</sup>. Wir haben uns hier die Aufgabe gesetzt, den Einfluß der HCl-Konzentration im Eluent auf das Verhalten der Seltener Erden zu studieren.

### Experimenteller Teil

Als stationäre Phase (Extraktionsmittel) wurde HDÄHP verwendet, die nach <sup>5</sup> gereinigt war.

Als mobile Phase (Eluent) dienten HCl-Lösungen unterschiedlicher

Konzentration. Die Salzsäure (p. a.) wurde zusätzlich durch Destillation gereinigt.

Als Trägermaterial der stationären Phase diente Chromosorb W-AW-DMCS (100—120 mesh) der Fa. Johns-Manville Corp.

Die Säulenfüllung wurde durch längeres Mischen von Chromosorb/*HDÄHP* in Verhältnis 2:1 (*W/W*) und Hexan (p. a.) hergestellt. Die Lösungsmittelreste ließen sich unter vermindertem Druck durch Erwärmen auf 60 °C bis zu konstantem Gewicht entfernen. Verwendet wurden thermostatierte Glassäulen von 360 mm Länge und 10 mm innerem Durchmesser. Die Säulenfüllung wurde als wäßr. Suspension in die Trennsäule eingeführt; anhaftende Luftbläschen ließen sich unter vermindertem Druck durch Erwärmen auf 60 °C entfernen.

Die Konzentration der Seltenen Erden wurde komplexometrisch bestimmt<sup>6</sup>. Die HCl-Konzentration der Nd-Lösungen wurde acidimetrisch (Methylorange) bestimmt. (Durch Analyse der potentiometrischen Titrationskurve wurde festgestellt, daß das Nd die Bestimmung der Wasserstoffionkonzentration nicht stört.)

In die Säule wurde 50 mg Nd als Lösung mit pH = 2 gegeben (2—4 mg/ml Nd). Bei diesen Bedingungen wurde in der Säule ein harter, paraffinartiger Stoff — Nd(*DÄHP*)<sub>3</sub> gebildet<sup>4</sup>. Die Fließrate war 0,5 ml/min, bei 25 °C.

### Ergebnisse und Diskussion

Das Maximum und die Form der Elutionskurve hängen stark von der HCl-Konzentration im Eluent ab. Sie wurden aus dem Verteilungskoeffizienten (*D*) sowie auch aus der effektiven Höhe eines theoretischen Bodens (*H*) bestimmt<sup>1-4</sup> (Tab. 1).

Tabelle 1. *Einfluß der HCl-Konzentration im Eluent auf H und D*

HCl, mol/l	<i>H</i> , cm	<i>D</i>
0,305	1,25	16,4
0,359	0,96	11,5
0,625	0,34	3,9
0,783	0,22	2,3
0,903	0,20	1,9

In <sup>1</sup> wurde gezeigt, daß *H* mit steigendem *D* kleiner wird. Bei *D* > 8 bleibt *H* fast konstant. Bei niedrigeren HCl-Konzentrationen haben wir schwanzartige Kurven bekommen, was in <sup>1</sup> nicht beobachtet wurde. Wir haben vermutet, daß diese unterschiedlichen Elutionskurven eine Folge der Beladung mit Seltenen Erden sind.

Um den Elutionsvorgang besser erklären zu können, wurde in den Elutionsfraktionen die Konzentration der Seltenen Erden sowie die

der Wasserstoffionenkonzentration bestimmt. Es ist aus Abb. 1 und 2 ersichtlich, daß die Peaks stark von der Änderung der Wasserstoffionenkonzentration im Filtrat abhängig sind. Den Peaks der Seltenen

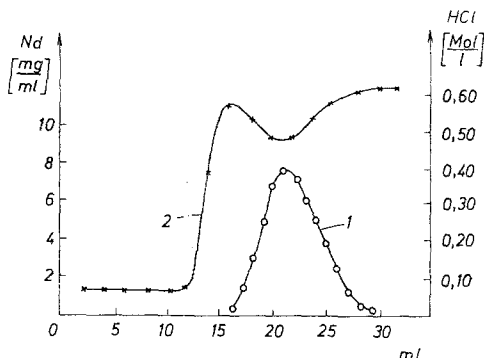


Abb. 1. Elutionskurve des Nd (1) und die entsprechende Kurve der Veränderung der HCl-Konzentration (2) beim Eluent 0,625M-HCl

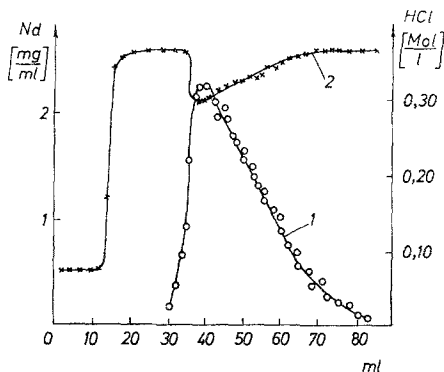


Abb. 2. Elutionskurve des Nd (1) und die entsprechende Kurve der Veränderung der HCl-Konzentration (2) beim Eluent 0,359M-HCl

Erden im Filtrat entsprechen stark ausgeprägte Minima auf der parallel aufgenommenen Abhängigkeit der Wasserstoffionenkonzentration.

Diese Änderung der Wasserstoffionenkonzentration ist bei Elution von Indikatormengen zu vernachlässigen, stellt aber viele Probleme in Systemen mit höherer Beladung dar. Es ist nicht sicher, ob die einfache chromatographische Theorie auf die *D*-Bestimmung anzuwenden ist.

Um einen Vergleich mit *D* des extraktionschromatographischen Systems machen zu können, wurde *D* für Nd mit unverdünnter HDÄHP

bei unterschiedlicher HCl-Konzentration in der Ausgangslösung mit dem batch-Verfahren bei Bedingungen, bei denen eine Extraktion mit dimerisierten HDÄHP möglich wäre<sup>7</sup>, untersucht; d. h. es wurde  $M[H(DÄHP)_2]_3$  extrahiert (Abb. 3).

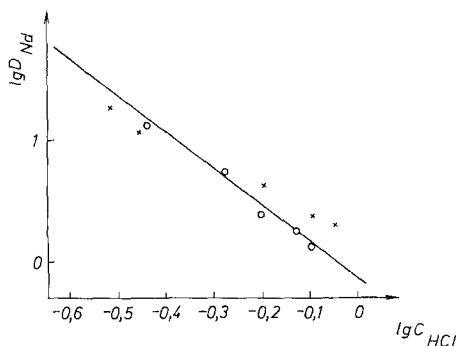


Abb. 3. Abhängigkeit des  $\lg D_{Nd}$  von  $\lg c_{HCl}$  mit unverdünnter HDÄHP: Flüssig—Flüssig-Extraktion (die Gerade); batch-Verfahren (o); Extraktionschromatographie (x). (Für das chromatographische System ist die Anfangskonzentration der HCl im Eluent fixiert)

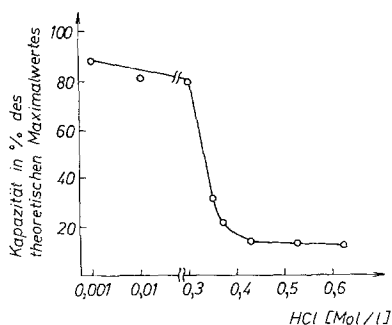


Abb. 4. Einfluß der HCl-Konzentration in der Ausgangslösung, enthaltend 4,7 mg/ml Nd, auf die Kapazität der Säulenfüllung

Man sieht eine gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen aus der Flüssig—Flüssig-Extraktion mit denen bei dem entsprechenden batch-Verfahren. Das ist ein Beweis, daß der Kieselgurträger keinen Einfluß auf den Extraktionsmechanismus hat.

Vergleicht man die Ergebnisse für  $D$ , bei statischen und dynamischen Bedingungen, so zeigt sich, daß die Ergebnisse der Flüssig—Flüssig-

sig-Extraktion als Orientierung für die Stellung des Maximums der Elutionskurve auch bei höheren Beladungen dienen können. Trotzdem merkt man eine Erhöhung des  $D$  beim chromatographischen System im Vergleich mit den Ergebnissen aus der statischen Extraktion bei höheren HCl-Konzentrationen sowie auch eine Erniedrigung bei niedrigeren HCl-Konzentrationen.

Wenn man in Abb. 3 die Minimalwerte der Wasserstoffionenkonzentration betrachtet, sieht man, daß die Unterschiede bei höheren HCl-Konzentrationen in der beweglichen Phase kleiner werden und andererseits bei niedrigeren zunehmen. Es gibt folglich wesentliche Unterschiede im Verhalten Seltener Erden in Säulen mit  $HD\ddot{A}HP$  bei niedrigeren und höheren HCl-Konzentrationen.

Um zusätzliche Angaben über das Verhalten Seltener Erden zu bekommen, haben wir die Kapazität bei der dynamischen Methode mit unterschiedlichen HCl-Konzentrationen in der Ausgangslösung (Nd-Konzentration = 4,7 mg/ml) bestimmt. Die Kapazität der Säulenfüllung, verglichen mit der maximalen theoretischen Kapazität [auf Basis der extrahierbaren Verbindung  $Nd(D\ddot{A}HP)_3$ ], ist in Abb. 4 gezeigt.

Das Ergebnis überzeugt, daß bei niedriger HCl-Konzentration  $Nd(D\ddot{A}HP)_3$  bei der Extraktion gebildet wird.

Vor kurzem wurde eine ähnliche Abhängigkeit veröffentlicht<sup>8</sup>. Trotz der Unterschiede in den experimentellen Bedingungen war eine gute Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen zu finden.

Die von uns ermittelten Besonderheiten im Verhalten des Nd bei höherer Beladung der Säule sind auf die Bildung eines festen Films aus  $Nd(D\ddot{A}HP)_3$  auf dem Träger zurückzuführen. So eine Phase bildet sich in der Säule bei höherer Beladung mit Seltenen Erden. Es ist aber auch möglich, daß eine solche Phase auch im Elutionsprozeß bei Lösungen mit niedriger HCl-Konzentration entsteht. Das schwierige Auflösen der festen Phase kann, wie zur Bildung der Schwänze in den Elutionskurven, auch zum Unterschied von  $D$  bei Bestimmung mit Hilfe von verschiedenen Methoden führen.

## Literatur

- <sup>1</sup> H. Grosse-Ruyken und J. Bosholm, J. prakt. Chem. **25**, 79 (1964).
- <sup>2</sup> S. Siekierski und R. J. Sochacka, J. Chromatogr. **16**, 385 (1964).
- <sup>3</sup> E. P. Horwitz, C. A. A. Bloomquist und D. J. Henderson, J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 1149 (1969).
- <sup>4</sup> Chr. Vasilev, L. Faitondjiev und I. Havesov, Mh. Chem. **105**, 1199 (1974).
- <sup>5</sup> J. A. Partridge und R. C. Jensen, J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 2587 (1969).
- <sup>6</sup> G. Tereshin und I. Tananaev, J. Anal. Khim. [russ.] **17**, 526 (1962).

- <sup>7</sup> *D. F. Peppard*, Liquid-Liquid Extraction of Metal Ions, in: *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 9. (*H. J. Emeléus* und *A. G. Sharpe*, Hrsg.), S. 1. New York: Academic Press. 1966.
- <sup>8</sup> *E. Herrmann*, *H. Grosse-Ruyken* und *W. Chalkin*, *J. Chromatogr.* **87**, 351 (1973).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Chr. Vasilev*

*Abteilung für NE-Metallurgie*

*Chemisch-technologisches Institut*

*Sofia 56*

*Bulgarien*