

**Die Verteilungskoeffizienten von Dysprosium-, Erbium- und Yttriumnitrat zwischen Tri-*n*-butylphosphat und 9—12*M*-Salpetersäure\***

Von

**Kurt Rossmanith**

Institut für Anorganische Chemie, Universität Wien, Österreich

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Oktober 1976)

*The Distribution Coefficients for the Nitrates of Dysprosium, Erbium, and Yttrium Between Tri-*n*-butyl Phosphate and 9-, 10-, 11-, and 12*M*-Nitric Acid*

The distribution coefficients for the nitrates of Dy, Er and Y between *TBP* and 9, 10, 11, and 12*M*-HNO<sub>3</sub> were determined for a wide range of concentrations (20 °C). The distribution coefficients of yttrium nitrate were within the experimental error equal to those of erbium nitrate. The separation factors Y/Dy and Er/Dy, resp., showed a flat maximum at 10*M*-HNO<sub>3</sub>. By adding NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (1*M*) to 10*M*-HNO<sub>3</sub> the distribution coefficients were lowered in the same proportion, as to leave the separation factors unchanged.

In einer Reihe von Arbeiten wurde die Verwendbarkeit des Systems Tributylphosphat-(*TBP*)—Salpetersäure zur praktischen Trennung von Seltenerd-nitraten im Labormaßstab gezeigt, wobei in den letzten Arbeiten<sup>1, 2</sup> Samarium-, Gadolinium- und Terbiumoxid rein hergestellt werden konnten. Bei Ausdehnung dieser Arbeiten auf Yttererden ergab sich das Problem, welchen Platz das sehr häufige Yttrium in der Reihe der Yttererden in Abhängigkeit von der Salpetersäure- und der Erdnitratkonzentration einnimmt.

Von den sehr zahlreichen Untersuchungen über das System *TBP*—HNO<sub>3</sub>—*SE*(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> wurden die meisten mit äußerst geringen Erdkonzentrationen ausgeführt (radioaktive Indikatoren, z. B. <sup>3, 4</sup>) und bzw. oder enthielten zumeist nur die Elemente der Lanthanoide selbst ohne Yttrium (z. B. <sup>5</sup>).

\* *Craig*-Verteilung von Seltenerdelementen im System Tri-*n*-butylphosphat—Salpetersäure, 6. Mitt.

*Hesford* und Mitarb.<sup>6</sup> ermittelten Verteilungsdaten für die Yttererdelemente einschließlich des Yttriums, jedoch nur für sehr kleine Erdkonzentrationen. Sie fanden, daß der Platz des Yttriums innerhalb der Reihe der Yttererden von der Salpetersäurekonzentration abhängt und in 14*M*-HNO<sub>3</sub> etwa beim Thulium, in 12*M*-HNO<sub>3</sub> beim Erbium und ab 10*M*-HNO<sub>3</sub> zwischen Holmium und Erbium liegt. *Michlin* und *Korpusov*<sup>7</sup> arbeiteten bei variabler Konzentration an Seltenerdinitraten, untersuchten also auch die für eine praktische Trennung maßgeblichen höheren Konzentrationen, doch wurden von den interessierenden Elementen nur die Verteilungskoeffizienten von Dysprosium, Holmium und Yttrium gemessen, so daß die Position des Yttriums relativ zu der des Erbiums unbestimmt blieb.

Bei den eigenen Arbeiten hatte sich aber gezeigt, daß im vorliegenden System der gegenseitigen Lage von Yttrium und Erbium für die praktische Trennung von Yttererdgemischen größte Bedeutung zukommt. Die vorliegende Arbeit befaßt sich daher mit der Ermittlung der Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von Yttrium, Erbium und Dysprosium (letzteres als Vergleich gegenüber Erbium) von der Molarität der Salpetersäure und von der Konzentration an Seltenerdinitrat.

#### Arbeitsmethodik

Die Verteilung erfolgte in Scheidetrichtern bei 20 °C mit je 5 ml Ober- und Unterphase.

Reinigung des *TBP*: Schütteln mit Wasser, mit verd. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung, gründlich waschen, vorsichtig das gelöste Wasser abdestillieren und schließlich Destillation im Vak. (165 °C/19 mm).

Es erschien wichtig, die Abhängigkeit der Ergebnisse von der Beschaffenheit des verwendeten *TBP* zu untersuchen, da bei den praktischen Trennungen eine jedesmalige Reinigung des gebrauchten *TBP* zu umständlich wäre. Für eine Bestimmungsreihe (Er in 12*M*-HNO<sub>3</sub>) wurde daher blaßgelbes, mehrfach gebrauchtes *TBP* aus dem Betrieb, ein zweites Mal, sowie für alle übrigen Bestimmungsreihen frisch gereinigtes *TBP* verwendet.

Sättigung der Oberphase mit HNO<sub>3</sub>: Das *TBP* wurde unter gutem Schütteln stufenweise mit HNO<sub>3</sub> steigender Konzentration gesättigt, bis in der Unterphase die gewünschte HNO<sub>3</sub>-Konzentration erreicht war (12, 11, 10 und 9*M*). Dies wurde (wie auch bei den praktischen Trennungen) durch aräometrische Dichtebestimmung der Unterphase festgestellt und durch Wägung kontrolliert (die geringfügige Dichteänderung durch die *TBP*-Sättigung wurde beidemal vernachlässigt).

#### Herstellung der Unterphasen

Gewogenen Mengen von Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden in verd. HNO<sub>3</sub> gelöst und die Lösung mit dem Oberflächenverdampfer sehr vorsichtig zur Trockene gebracht. Der Rückstand wurde quantitativ in HNO<sub>3</sub> der jeweiligen Konzentration gelöst, in einem 10 ml-Meßkolben mit HNO<sub>3</sub> aufgefüllt, 5 ml davon herauspipettiert, wiederum mit HNO<sub>3</sub> der betreffenden Konzentration aufgefüllt usw. und so eine Reihe von Erdnitratlösungen mit jeweils dem halben Gehalt der vorherigen erzeugt, von denen

je 5 ml mit je 5 ml wie oben gesätt. Oberphase zur Verteilung gebracht wurden. (Hierbei ist bei den höheren Konzentrationen wegen des Hydratwassergehalts der Nitate eine gewisse Verringerung der Molarität der  $\text{HNO}_3$  zu erwarten, die aber für stärkere Verdünnungen zu vernachlässigen ist; außerdem entspricht die Vorgangsweise den Verhältnissen bei der wirklichen Trennung.)

#### *Bestimmung der Erdkonzentration*

Ober- und Unterphase wurden getrennt, von jeder Phase 2 ml, entnommen und entweder direkt titriert oder (für die höheren Konzentrationen) im Meßkolben verdünnt und für die Titration aliquote Teile entnommen. Die Titration des Erdgehalts erfolgte mit 0,01M-Komplexonlösung aus einer 10 ml-Bürette, die in 0,02 ml geteilt war. Für die Ausführung der Titration bewährte sich nach verschiedenen Versuchen folgendes Verfahren\*: die zu titrierende Lösung wurde mit Wasser (Unterphasen) bzw. mit einer Wasser—Alkoholmischung (Oberphasen) etwas verdünnt, so daß die Lösung noch homogen blieb, sehr wenig einer Methylthymolblau— $\text{KNO}_3$ -Verreibung (1 : 100) zugegeben, mit soviel Hexamethylentetramin versetzt, daß die Farbe der Lösung nach Blau umschlug (die stark sauren Lösungen von der Direkttitration wurden zuvor mit  $\text{NH}_3$  fast neutralisiert) und vorsichtig bis zu dem sehr scharfen Umschlag nach Gelb titriert. Wiederholte Bestimmungen ergaben eine Reproduzierbarkeit besser als 0,5%; die Meßpunkte sind Mittelwerte aus mindestens zwei gut zusammenliegenden Bestimmungen.

Berechnung der Verteilungskoeffizienten: Die Verteilungskoeffizienten  $K$  wurden durch Division der gefundenen Konzentrationen für die org. und die wäßr. Gleichgewichtsphase erhalten, so daß Fehler beim Einwiegen, Verdünnen usw. nicht ins Gewicht fielen. Die Trennfaktoren  $\beta$ , die Quotienten aus den Verteilungskoeffizienten der Erdionen, wurden aus den Abständen der logarithmisch aufgetragenen Konzentrationskurven der beiden Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Konzentration ermittelt.

### Ergebnisse und Diskussion

Die erhaltenen Verteilungskoeffizienten sind in Abhängigkeit von der Erdkonzentration auf den Abb. 1—4 dargestellt.

Vergleich mit den Literaturdaten: um mit den Ergebnissen von *Hesford* und Mitarb.<sup>6</sup> vergleichen zu können, muß man die gemessenen Daten auf verschwindende Konzentration extrapolieren, was für alle  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen, außer 12M möglich war (die bei vielen Kurven auftretende Krümmung nach unten im Gebiet sehr kleiner Konzentrationen wurde dabei außer acht gelassen; sie ist höchstwahrscheinlich auf die rasch anwachsenden Titrierfehler zurückzuführen, da der Verbrauch hier nur mehr einige Zehntel ml betrug). Die Übereinstimmung ist recht befriedigend, z. B. für 11M- $\text{HNO}_3$  und Dy:  $K(\text{extr}) = 5,6$  (Lit.<sup>6</sup> 5,3) oder für 10M- $\text{HNO}_3$  und Er:  $K(\text{extr}) = 6,3$  (Lit.<sup>6</sup> 6,1). Dabei wurden die Vergleichszahlen bei 25 °C gemessen und müs-

\* Wertvolle Hinweise und erste Versuche hierzu verdanke ich Herrn cand. phil. *W. Otrebski*.

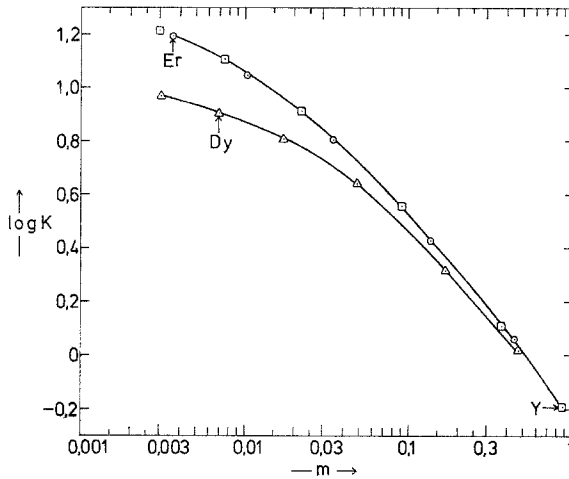


Abb. 1. Die Verteilungskoeffizienten von Dysprosium-, Erbium- und Yttriumnitrat zwischen 12,02M-HNO<sub>3</sub> und TBP

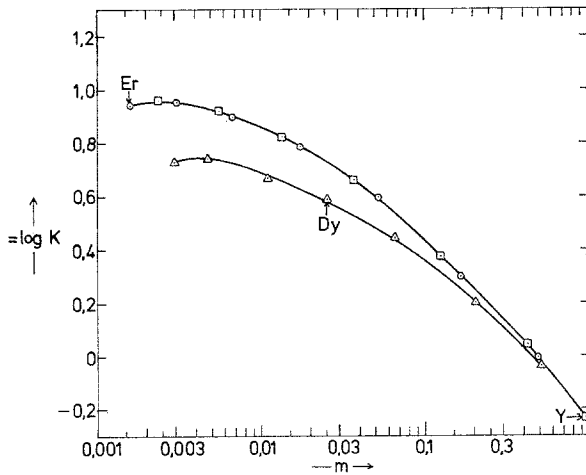


Abb. 2. Die Verteilungskoeffizienten von Dysprosium-, Erbium- und Yttriumnitrat zwischen 11,02M-HNO<sub>3</sub> und TBP

sen daher etwas kleiner sein, da die Verteilungskoeffizienten im gegebenen System mit steigender Temperatur abnehmen<sup>4</sup>.

*Michlin* und *Korpusov*<sup>7</sup> arbeiteten bei größeren Konzentrationen (gemessen bei 20 °C); ein Vergleich ist möglich für 10M- und 12M-HNO<sub>3</sub>. Zum Beispiel: für HNO<sub>3</sub> 10M- und Dy:  $1,1 \cdot 10^{-2} M K$  (gef.) = 3,02 (Lit. 2,87), für Y 0,125M K (gef.) = 2,00 (Lit. 1,7). Für 12M-

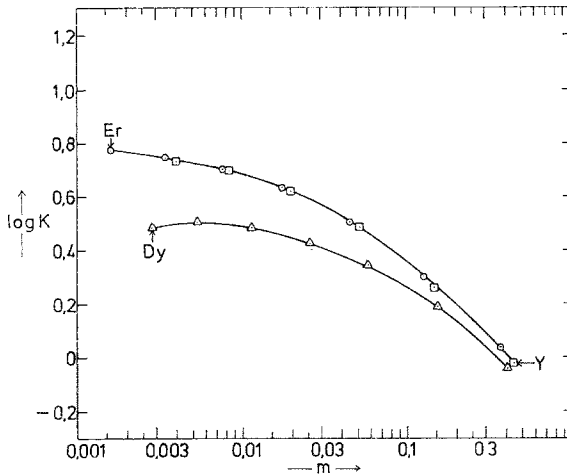


Abb. 3. Die Verteilungskoeffizienten von Dysprosium-, Erbium- und Yttriumnitrat zwischen 10,02M-HNO<sub>3</sub> und TBP

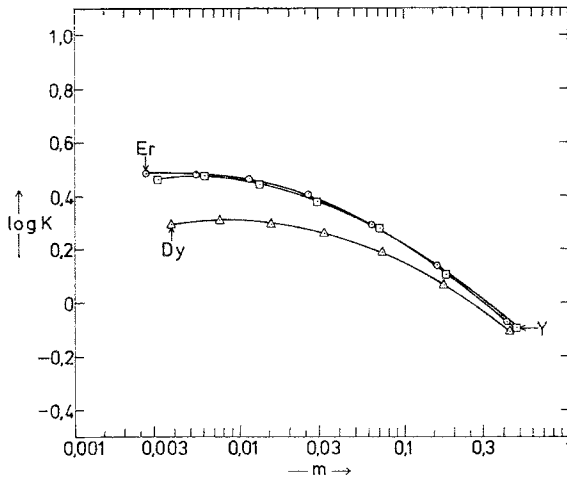


Abb. 4. Die Verteilungskoeffizienten von Dysprosium-, Erbium- und Yttriumnitrat zwischen 9,01M-HNO<sub>3</sub> und TBP

HNO<sub>3</sub> ist die Übereinstimmung weniger gut, z. B. Dy  $4,8 \cdot 10^{-2}M$ :  $K$  (gef.) = 4,36 (Lit. 3,6).

Für 12M-HNO<sub>3</sub> ergab sich für Erbiumnitrat bei Verwendung von mehrfach gebrauchtem TBP einerseits und frisch gereinigtem TBP andererseits innerhalb der Fehler der Methodik exakt die gleiche Kurve. Die mit frisch destilliertem TBP erhaltenen K-Werte lassen sich also

auf die Verhältnisse bei der praktischen Trennung, wo das Lösungsmittel nur in größeren Abständen gereinigt wird, anwenden.

Hinsichtlich der Position des Yttriums ergibt sich aus den Kurven, daß die Verteilungskoeffizienten dieses Elementes im untersuchten Konzentrationsbereich von Erdnitrat und  $\text{HNO}_3$  mit denen des Erbiums innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmen. Hiermit wurde der Befund von *Hesford* und Mitarb.<sup>6</sup>, daß der Verteilungskoeffizient des Yttriums in  $12M\text{-HNO}_3$  für verschwindende Erdkonzentration mit

Tabelle 1. Die Trennfaktoren  $Y/Dy$  bzw.  $Er/Dy$  in Abhängigkeit von Erdkonzentration  $M\text{-SE}$  in Salpetersäure verschiedener Molarität

$M\text{-SE}$	12M	11M	10M	9M- $\text{HNO}_3$
0,2	1,09	1,12	1,15	1,12
0,1	1,17	1,18	1,25	1,16
0,05	1,23	1,30	1,35	1,25
0,03	1,29	1,40	1,44	1,29
0,02	1,38	1,43	1,48	1,36
0,01	1,55	1,51	1,57	1,41
0,005	1,68	1,53	1,68	1,48

dem des Erbiums zusammenfällt, auch für praktisch interessante Konzentrationen bestätigt; die Verschiebung gegen Holmium, welche nach <sup>6</sup> schon bei  $10M\text{-HNO}_3$  einsetzen sollte, konnte dagegen nicht gefunden werden (äußerstenfalls sehr geringe Andeutungen davon in  $9M\text{-HNO}_3$ , zu deren sicherem Nachweis aber die Genauigkeit der Methodik nicht ausreichte).

Hiermit ist gezeigt, daß unter den Bedingungen der praktischen Trennung im System  $TBP\text{---HNO}_3$  Yttrium und Erbium stets beisammen bleiben müssen, wie das bei allen bisher unternommenen Trennversuchen stets gefunden wurde. Obgleich eine Trennung von Yttrium und Erbium demnach unter den untersuchten Bedingungen nicht möglich ist, ergibt sich jedoch eine nützliche Anreicherung des selteneren Erbiums, das mit dem häufigen Yttrium als „Sammler“ in dieser Form von allen anderen Erden getrennt werden kann.

Abhängigkeit der Trennfaktoren von der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration: Wie Tab. 1 zeigt, nehmen die aus den Kurven graphisch (wenn auch nicht allzu genau) zu ermittelnden Trennfaktoren interessanterweise nicht, wie bisher allgemein angenommen, mit sinkender Konzentration an  $\text{HNO}_3$  ab, sondern steigen von  $12M\text{-}$  über  $11M\text{-}$  bis zu  $10M\text{-HNO}_3$  merklich an, um erst dann, wie erwartet, abzufallen. Dieses Verhalten könnte für die praktische Trennung Bedeutung gewinnen.

Es wurde noch versucht, die Größe der Verteilungskoeffizienten in  $10M\text{-HNO}_3$  durch Zusatz von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  zu beeinflussen, indem jede Unterphase durch Zusatz von festem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  zugleich  $1M$ - an Ammonitrat gemacht wurde; Abb. 5 zeigt die erhaltenen logarithmischen Kurven der Verteilungskoeffizienten. Diese sind alle nach unten ver-

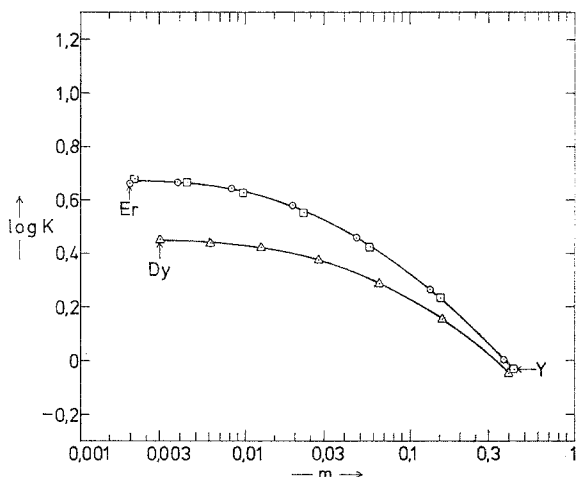


Abb. 5. Die Verteilungskoeffizienten von Dysprosium-, Erbium- und Yttriumnitrat zwischen  $10,03M\text{-HNO}_3/1M\text{-NH}_4\text{NO}_3$  und  $TBP$

Tabelle 2. Die Trennfaktoren  $\beta$  (Y/Dy) bzw.  $\beta$  (Er/Dy) bei verschiedenen Erdkonzentrationen  $M\text{-SE}$  in  $10M\text{-HNO}_3$  (1) und in  $10M\text{-HNO}_3/1M\text{-NH}_4\text{NO}_3$  (2)

$M\text{-SE}$	0,3	0,2	0,1	0,05	0,03	0,02	0,01	0,005
$\beta$ (1)	1,12	1,15	1,25	1,35	1,44	1,48	1,57	1,68
$\beta$ (2)	1,11	1,15	1,25	1,35	1,43	1,49	1,57	1,64

schoben, jedoch um den gleichen Betrag, so daß die Verteilungskoeffizienten zwar kleiner werden, die Trennfaktoren aber innerhalb der Versuchsfehler gleich bleiben, wie Tab. 2 zeigt.

## Resultate

1. Mit frisch gereinigtem  $TBP$  ergaben sich innerhalb der Fehler der Methodik gleiche Verteilungskoeffizienten und Trennfaktoren wie mit mehrfach gebrauchtem  $TBP$ , so daß die hier gewonnenen Ergebnisse auf die praktischen Trennungen durch *Craig*-Verteilung anwendbar sind.

2. Unter den gewählten Bedingungen haben Yttrium und Erbium über den ganzen untersuchten Konzentrationsbereich an  $SE$  und an  $HNO_3$  innerhalb der Versuchsfehler gleiche Verteilungskoeffizienten, allenfalls wäre eine ganz leichte Verschiebung gegen Holmium bei  $9M$ - $HNO_3$  mit den Ergebnissen verträglich.

3. Die Trennfaktoren  $Y/Dy$  bzw.  $Er/Dy$  haben bei  $10M$ - $HNO_3$  ein, wenn auch schwaches, Maximum.

4. Zugabe von  $1 \text{ Mol/l } NH_4NO_3$  zu  $10M$ - $HNO_3$  setzte die Verteilungskoeffizienten gleichmäßig herab, so daß die Trennfaktoren innerhalb der Versuchsfehler gleich blieben.

### Literatur

- <sup>1</sup> K. Rossmannith, Mh. Chem. **105**, 1025 (1974).
- <sup>2</sup> K. Rossmannith, Mh. Chem. **104**, 758 (1973).
- <sup>3</sup> D. F. Peppard, W. J. Driscoll, R. J. Sironen und S. McCarty, J. Inorg. Nucl. Chem. **4**, 326 (1957).
- <sup>4</sup> I. Fidelis, J. Inorg. Nucl. Chem. **32**, 997 (1970).
- <sup>5</sup> A. W. Nikolaev und A. I. Ryabinin, Isv. Sibirsk Otdel. Akad. Nauk SSSR **5**, 33 (1969).
- <sup>6</sup> E. Hesford, E. E. Jackson und A. C. McKay, J. Inorg. Nucl. Chem. **9**, 279 (1959).
- <sup>7</sup> E. B. Michlin und G. W. Korpusov, Zh. Neorg. Khim. **XII**, 1633 (1967).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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