

Präparative Anreicherung von Yttererden durch *Craig*-Verteilung

Craig-Verteilung von Seltenerdelementen im System
Tri-*n*-Butylphosphat—Salpetersäure, 7. Mitt.

Kurze Mitteilung

K. Rossmannith* und **R. Meel**

Institut für Anorganische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 19. Dezember 1977. Angenommen 4. Januar 1978)

*Craig-Distribution of Rare Earth Elements in the System Tri-*n*-butylphosphate—Nitric Acid, VII.: Preparative Enrichment of Yttrium Earths (Short Communication)*

A crude *Craig*-distribution in the system 11*M* HNO₃—*TBP* (input up to 200 g oxide) proved to be a rapid method to get highly enriched mixtures of yttrium earths completely free from cerium earths, which can be further separated economically, e.g. by *Craig*-distribution.

Für die Reindarstellung von Yttererden benötigt man, unabhängig von der Art und Trennschärfe der schließlich zu verwendenden Methode, zunächst Konzentrate, welche eine ausreichende Menge des herzustellenden Erdoxids enthalten; das gilt bereits für die Reindarstellung von Dysprosium, in besonderem Maße aber für die von Terbium und Holmium, die in den üblichen Oxidgemischen nur in Zehntelprozenten vorkommen.

Das klassische Verfahren zur Erzielung solcher Anreicherungen aus größeren Mengen Ausgangsmaterial ist die fraktionierte Fällung bzw. fraktionierte Kristallisation. Sind im Ausgangsgemisch noch zuviel Ceriterden vorhanden, so ist ihre Verringerung durch Doppelsulfatfällung kaum zu umgehen; die weitere Konzentrierung der Yttererden kann z. B. durch basische Fällung oder Kristallisation der Bromate erfolgen.

Will man jedoch solche, ausschließlich durch Fraktionierung erhaltenen Konzentrate zur Feintrennung durch *Craig*-Verteilung mit Entnahme der Unterphase einsetzen, so hat man eine große Mehrarbeit durch die niemals ganz entfernten Ceriterden. Es sollte daher versucht werden, derartige Yttererdkonzentrate durch grobe *Craig*-Verteilung

zu gewinnen, wobei innerhalb der Yttererden keine scharfe Trennung angestrebt zu werden brauchte, wenn nur möglichst zeitsparend aus größeren Einsätzen die Ceriterden völlig entfernt würden. Nach verschiedenen Versuchen erwies sich folgendes Vorgehen als geeignet:

1. Grobanreicherung

Ausgangsmaterial: etwa 1250 g Oxidgemisch mit reichlich Ceriterden. Portionsweise je eine Doppelsulfatfällung mit wasserfreiem Na_2SO_4 , Hydroxidfällung des Filtrats, Lösen des Niederschlags und Fällung als Oxalat. Es resultierten insgesamt 750 g Erdoxid mit etwa 50% Y_2O_3 , 14% $\text{Dy}_2\text{O}_3 + \text{Ho}_2\text{O}_3$, 4% Tb_4O_7 , 13% Gd_2O_3 und nur mehr 17% restliche Ceriterden, vor allem Nd- und Sm-oxid.

2. Anreicherung durch Craig-Verteilung (bisher beste Ausführung)

Einsatz: 200 g angereichertes Yttererdoxid obiger Zusammensetzung, gelöst in konz. HNO_3 , in den ersten 20 Elementen der Craig-Apparatur von insgesamt 160 Elementen; Unterphase 11M HNO_3 , Oberphase vorgesättigtes Tributylphosphat (TBP). Nach Beendigung der Grundverteilung Weiterverteilung unter Entnahme der Oberphase, die nur solange fortgesetzt wurde, bis (entsprechend den Erfahrungen vorangegangener Versuche) das Gd-Maximum die Apparatur verlassen hatte, wobei gleichzeitig weitere Auftrennung der in der Unterphase verbliebenen Ceriterden eintrat. Zahl der maximalen Verteilungen $n_{\text{max}} = 400$; die Ermittlung der Konzentrationen erfolgte durch Emissions- und Absorptionsspektralanalyse.

Trotz des relativ geringen Arbeitsaufwandes ergaben sich folgende Trenneffekte (vgl. Abb. 1):

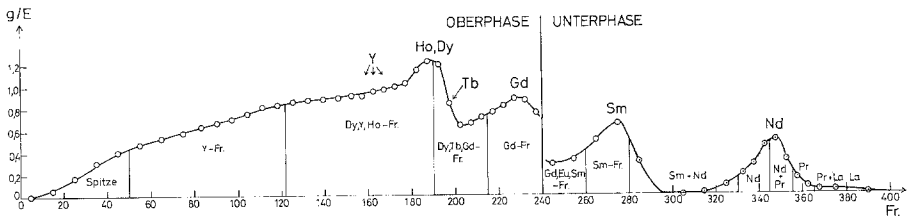


Abb. 1. Craig-Verteilung von 200 g Yttererdgemisch im System 11M HNO_3 —TBP

1. Die Ceriterden vor dem Sm wurden quantitativ abgetrennt.
2. Sm und Gd wurden in guter Anreicherung erhalten (Reinheit im Maximum besser als 99,9 bzw. 99,8%).
3. Die eigentlichen Yttererden ergaben ebenfalls eine gute Grobtrennung; so hatte z. B. die Fraktion des Dy-Maximums eine Reinheit von 85%. Die Einteilung in Sammelfractionen wird sich nach dem interessierenden Problem und der Gesamtmenge richten, in der vor-

liegenden Arbeit wurden die Yttererden nur soweit in Fraktionen zerteilt, als für die geplante Feinreinigung von Dy zur Vermeidung von Substanzverlusten günstig schien:

Y/Dy-Fraktion: Y_2O_3 mit etwa 20% Dy-, 4% Ho- und 1% Tb-oxid.
Y-Fraktion: Y_2O_3 mit etwa 6% Dy- und Ho-oxid.
Spitze: Y_2O_3 mit etwa 3% Yb_2O_3 neben restlichem Dy- und Ho-oxid.

Der Er_2O_3 -Gehalt betrug konstant etwa 8% vom Y_2O_3 , da unter den angewendeten Bedingungen keine Trennung von Y und Er eintritt, wie kürzlich durch Bestimmung der Verteilungskoeffizienten mittels Scheidetrichterversuchen nachgewiesen wurde¹.

Literatur

¹ K. *Rossmannith*, Mh. Chem. **108**, 681 (1977).