

## Die Verteilungskoeffizienten von Dysprosium-, Erbium- und Yttriumnitrat zwischen Tributylphosphat und 8 bis 1 *M*-Salpetersäure

(*Craig*-Verteilung von Seltenerdelementen im System Tributylphosphat—Salpetersäure, 9. Mitt.)

**Kurt Rossmanith\*** und **Heinz Tscheplak**

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

(Eingegangen 30. September 1980. Angenommen 22. Oktober 1980)

*The Distribution Coefficients for the Nitrates of Dysprosium, Erbium, and Yttrium Between Tributylphosphate and 8 to 1 M-Nitric Acid*

The distribution coefficients  $K$  for Dy-, Er-, and Y-nitrate between *TBP* and 8 to 1 *M*- $\text{HNO}_3$  were determined for a wide range of concentrations.  $K_{\text{Er}}$  was higher than  $K_{\text{Y}}$  for the whole range investigated, the separation coefficient reaching its maximum at lowest acidities. The relative place of Dy changed with acidity. On addition of 1 *M*- $\text{NH}_4\text{NO}_3$  all distribution coefficients were raised.

(*Keywords: Distribution coefficients, Dy-, Er-, Y-nitrates; Dysprosium nitrate; Erbium nitrate; Yttrium nitrate*)

### Einleitung

Seit 1970 konnte in einer Reihe von Arbeiten gezeigt werden, daß die *Craig*-Verteilung im System Tributylphosphat(*TBP*)-Salpetersäure zu praktischen Seltenerd-trennungen im Labormaßstab dienen kann, wobei zuletzt Terbium-, Dysprosium- und Holmiumoxid in hoher Reinheit hergestellt werden konnten<sup>1,2</sup>; es wurden stets hohe Säurestärken um 11 *M*- $\text{HNO}_3$  angewendet, die sich hierfür als optimal erwiesen hatten. Für die Fortsetzung der Trennarbeiten bildete jedoch das Verhalten des sehr häufig vorkommenden Yttriums ein entscheidendes Hindernis, weil dieses Element unter den angewendeten Bedingungen praktisch nicht von Erbium getrennt wird.

Die analytische Bestimmung von Verteilungskoeffizienten  $K$  zwischen  $TBP$  und  $12-9M-HNO_3$  nach Verteilung in Scheidetrichtern<sup>3</sup> ergab für die Nitrate des Yttriums und Erbiums gleiche Werte in Abhängigkeit von der Erdkonzentration. Unter den etwas anderen Verhältnissen bei *Craig*-Verteilungen konnte zwar durch genaue Untersuchungen<sup>2</sup> bei kleinem Einsatz eine gerade merkliche Trennung beobachtet werden, die mit abnehmender  $HNO_3$ -Molarität etwas zunahm; der Effekt ist aber für die praktische Anwendung zu klein.

Es sollte nun geprüft werden, ob nicht bei weiterer Herabsetzung der Säurestärke eine verwertbare Trennung erreicht werden könnte: in dieser Arbeit werden daher die erwähnten Scheidetrichterversuche<sup>3</sup> zur Bestimmung der  $K$ -Werte von Yttrium- und Erbiumnitrat (als Anhaltspunkte für die *Craig*-Verteilung) zu niedrigeren Säurestärken fortgesetzt. Als Repräsentant der anderen Erden dient wieder Dysprosimnitrat; auch soll die Wirkung von Ammonitratzusatz untersucht werden.

### Arbeitsmethodik

#### *Sättigung der Oberphase mit $HNO_3$*

Das verwendete  $TBP$  war vorgereinigt wie in <sup>3</sup> und im Vak. destilliert (Kp.  $161^\circ C/12$  mm,  $n_D^{22} = 1,4220$ ); es wurde mit  $HNO_3$  gesättigt, bis in der Unterphase die gewünschte Konzentration erreicht war (8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 und  $1M$ ), festgestellt durch aräometrische Dichtebestimmung in der Unterphase (wie bei den *Craig*-Verteilungen) und durch Wägung kontrolliert (die geringe Änderung durch  $TBP$ -Sättigung wurde vernachlässigt).

#### *Herstellung der Unterphasen und Verteilung*

Wie in <sup>3</sup> wurden  $1g Y_2O_3$  bzw. je  $1,5g Er_2O_3$  und  $Dy_2O_3$  (alle Oxide reiner als 99,9%) in verd.  $HNO_3$  gelöst und vorsichtig zur Trockne gedampft (Oberflächenverdampfer); der in  $HNO_3$  der jeweiligen Konzentration gelöste Rückstand wurde auf  $10ml$  gebracht,  $5ml$  herauspipettiert, wieder mit  $HNO_3$  der betreffenden Konzentration aufgefüllt usw. Hierdurch resultierten 8 Lösungen mit jeweils dem halben Erdgehalt der vorigen. Ab  $4M-HNO_3$  erwies es sich als ausreichend, nur von der halben Erdenwaage auszugehen (entsprechend 7 Proben). Je  $5ml$  dieser Erdlösungen (für die Versuche mit Salzzusatz mit je  $0,4g NH_4NO_3$  versetzt) wurden im Scheidetrichter mit  $5ml$  entsprechend gesättigter Oberphase geschüttelt und zuletzt mindestens  $15min$  bei genau  $20^\circ C$  belassen.

#### *Bestimmung der Erdkonzentration*

Ober- und Unterphase wurden getrennt, je  $2ml$  entnommen und diese entweder direkt titriert oder (bei höheren Erdkonzentrationen) verdünnt und aliquote Teile verwendet (bei den organischen Phasen setzte man vor dem Verdünnen Alkohol zu). Der Erdgehalt wurde durch Titration mit  $0,01M$ -Komplexonlösung aus einer  $10ml$ -Bürette bestimmt (Teilung  $0,02ml$ ).

Es bewährte sich wieder das in <sup>3</sup> beschriebene Titrationsverfahren mit Hexamethylentetramin als Puffer und Methylthymolblau als Indikator (scharfer Umschlag von Blau nach Gelb). Das Verhältnis der Erdmengen in Ober- und Unterphase ist der gesuchte Verteilungskoeffizient.

#### Standardabweichung

Die relative Standardabweichung der Titrationswerte wurde nach der von *Kaiser* und *Specker*<sup>4</sup> angegebenen Formel aus den Doppelbestimmungen berechnet:

$$s = \sqrt{\frac{\sum \delta_i^2}{g}}$$

wenn  $\delta_i$  die prozentuelle Abweichung der Einzelmessungen vom Mittelwert und  $g$  die Zahl der Titrationspaare ist.  $s$  betrug im Mittel aller Reihen (mit Ausnahme der jeweils kleinsten Erdkonzentration) 0,7%.

### Ergebnisse und Diskussion

Die erhaltenen Verteilungskoeffizienten sind in Abhängigkeit von der Erdkonzentration auf den Abb. 1 bis 8 logarithmisch dargestellt. Wie zu erwarten, nehmen sie mit fallender Acidität allgemein ab. Yttrium und Erbium haben bereits in 8 *M*-HNO<sub>3</sub> verschieden große Verteilungskoeffizienten,  $K_{\text{Er}}$  ist bis herab zu 1 *M*-HNO<sub>3</sub> größer als  $K_{\text{Y}}$ . Die relative Lage des Dysprosiums wechselt jedoch: während  $K_{\text{Dy}}$  zunächst, wie gewohnt, unter dem Wert des Yttriums liegt, wird es zwischen 7 und 6 *M*-HNO<sub>3</sub> gleich  $K_{\text{Y}}$ , erreicht in 5 *M*-HNO<sub>3</sub> den Wert des Erbiums und übertrifft schließlich auch diesen in den darunter liegenden Aciditäten (Abb. 9).

Interessant ist auch die Abhängigkeit von der Erdkonzentration: die gewohnte Abnahme von  $K$  mit steigender Erdkonzentration<sup>3</sup> wird mit fallender Säurestärke immer weniger ausgeprägt, bis in 4 *M*-HNO<sub>3</sub> die  $K$ -Werte praktisch konzentrationsunabhängig sind (hier müßte zahlenmäßige Gleichheit mit dem die *Craig*-Verteilung charakterisierenden effektiven Verteilungskoeffizienten eintreten); bei noch niedrigerer Molarität der Salpetersäure kehrt sich die Abhängigkeit um, die  $K$ -Werte nehmen mit der Erdkonzentration immer stärker zu.

Die sich hieraus ergebenden Trennmöglichkeiten, am wichtigsten die von Yttrium und Erbium, zeigen die aus den experimentellen Kurven berechneten (theoretischen) Trennfaktoren  $\beta$  als Quotienten der Verteilungskoeffizienten der betreffenden Erdnitrate. Der Trennfaktor Er/Y nimmt in 0,1 *M*-Erdlösung von 1,08 in 8 *M*-HNO<sub>3</sub> auf 1,37 in 2 und 1 *M*-HNO<sub>3</sub> zu (für sehr kleine Erdkonzentrationen, die aber für praktische Trennungen aus Einsatzgründen nicht erreichbar sind, zeigt sich sogar ein Optimum von 1,42 in 2 *M*-HNO<sub>3</sub> (Tab. 1).

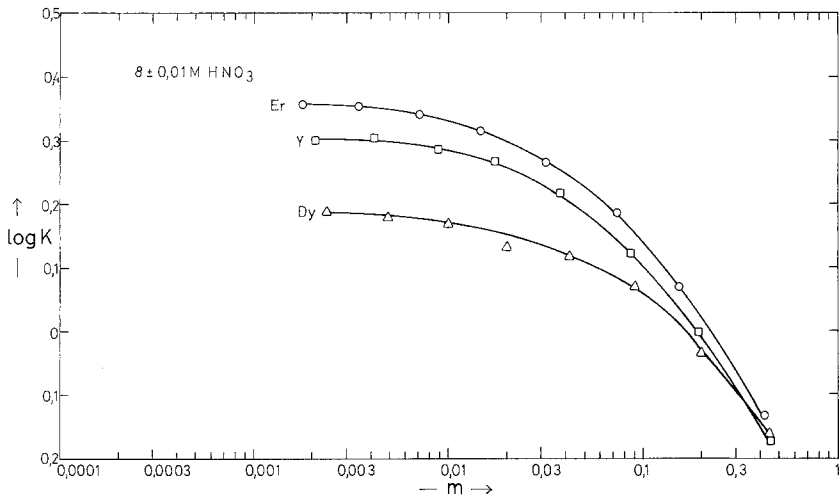


Abb. 1

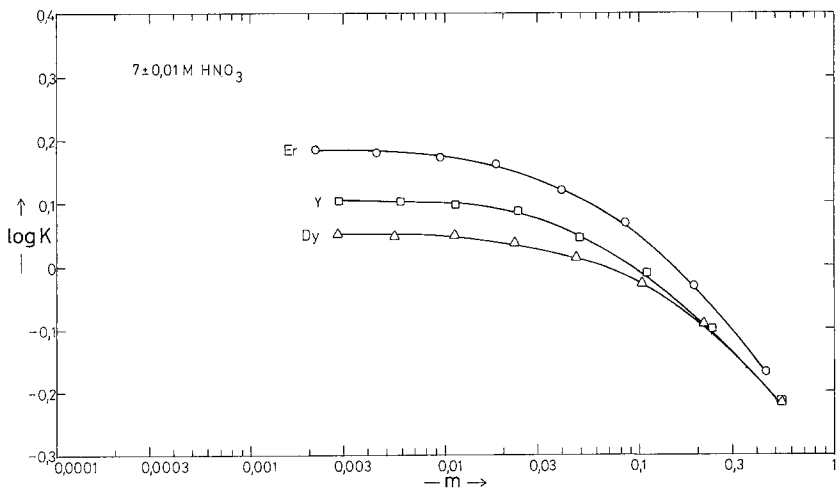


Abb. 2

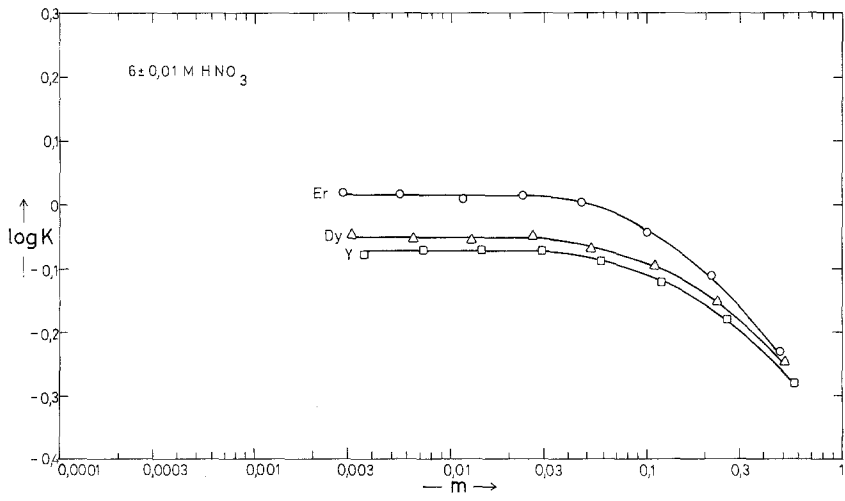


Abb. 3

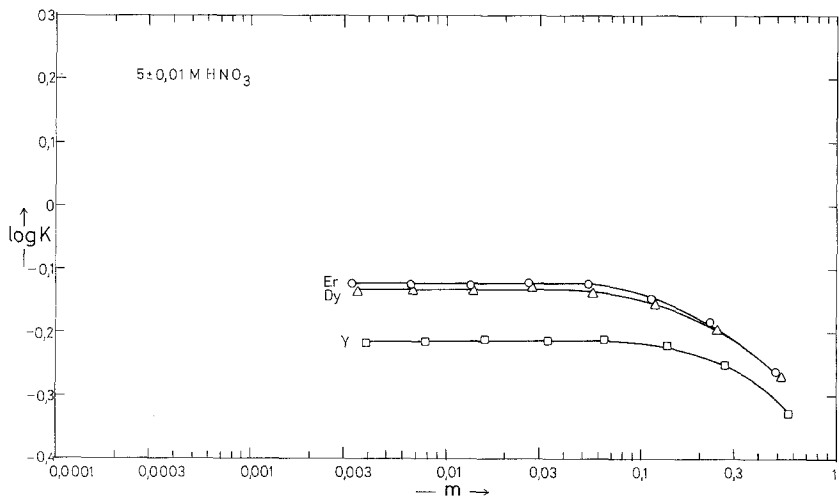


Abb. 4

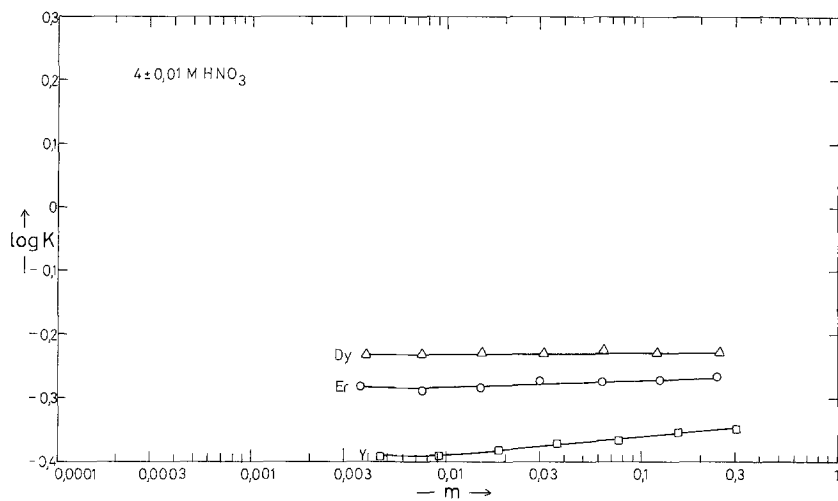


Abb. 5

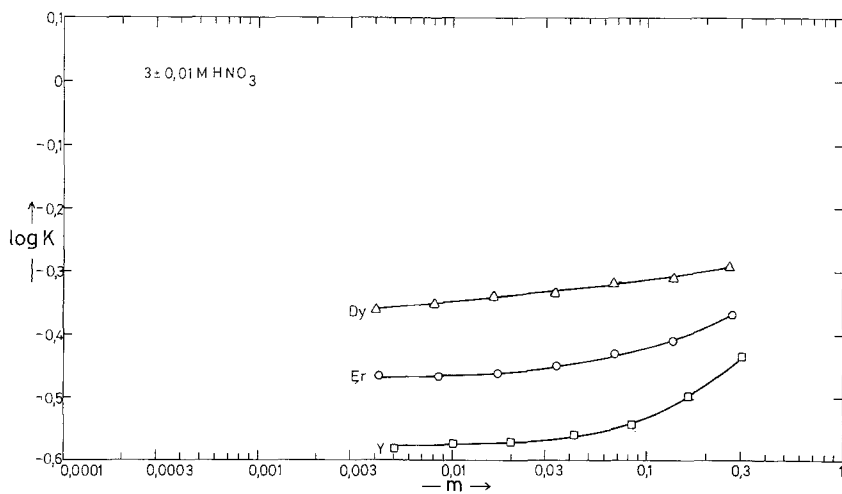


Abb. 6

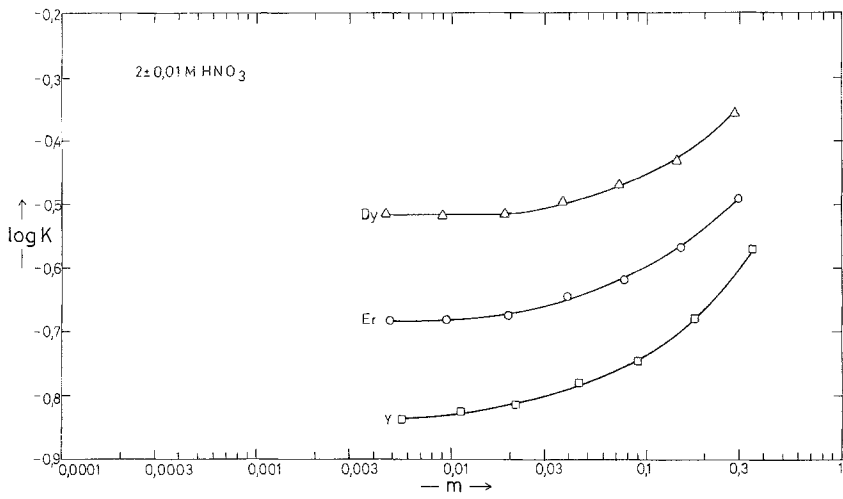


Abb. 7

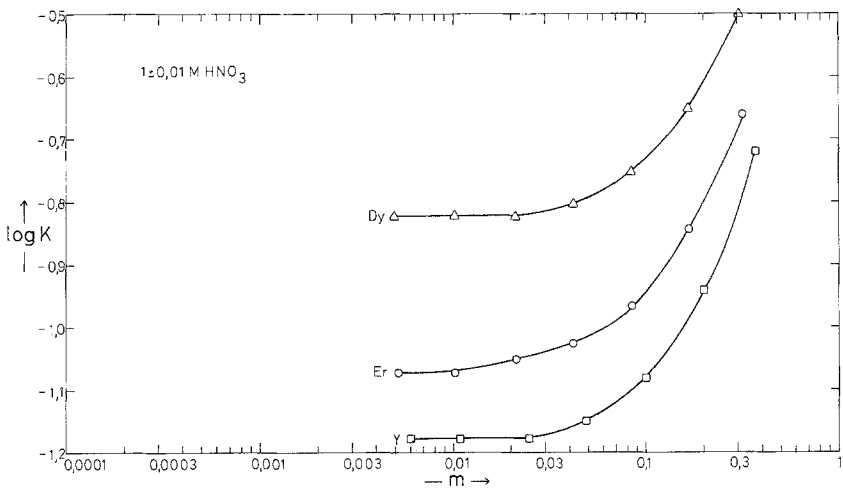


Abb. 8

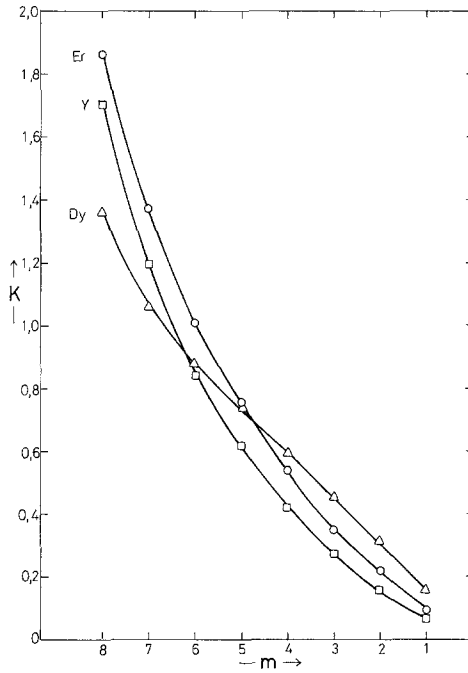


Abb. 9. Verteilungskoeffizienten bei einer Erdkonzentration von 0,03 M in Abhängigkeit von der Molarität der Salpetersäure

Tabelle 1. Die Trennfaktoren  $\beta$  in Abhängigkeit von der Molarität der  $\text{HNO}_3$  bei verschiedenen Erdkonzentrationen

	[SE <sup>3+</sup> ]	0,1 M			0,03 M			0,005 M		
		$\beta_{\text{Er/Dy}}$	$\beta_{\text{Er/Y}}$	$\beta_{\text{Y/Dy}}$	$\beta_{\text{Er/Dy}}$	$\beta_{\text{Er/Y}}$	$\beta_{\text{Y/Dy}}$	$\beta_{\text{Er/Dy}}$	$\beta_{\text{Er/Y}}$	$\beta_{\text{Y/Dy}}$
1 M-HNO <sub>3</sub>	0,613 <sub>5</sub>	1,37	0,447 <sub>5</sub>	0,603	1,37	0,440	0,559 <sub>5</sub>	1,26 <sub>5</sub>	0,442	
2 M-HNO <sub>3</sub>	0,715	1,37 <sub>5</sub>	0,520	0,702	1,38	0,508	0,677 <sub>5</sub>	1,42	0,478	
3 M-HNO <sub>3</sub>	0,782	1,29	0,605	0,754	1,30	0,580	0,771	1,28	0,601 <sub>5</sub>	
4 M-HNO <sub>3</sub>	0,895	1,22	0,733	0,907	1,27	0,715	0,883	1,27 <sub>5</sub>	0,692	
5 M-HNO <sub>3</sub>	1,02	1,20	0,849 <sub>5</sub>	1,02	1,23	0,830	1,02	1,23	0,828	
6 M-HNO <sub>3</sub>	1,10 <sub>5</sub>	1,16	0,954	1,17 <sub>5</sub>	1,22 <sub>5</sub>	0,959	1,16	1,21 <sub>5</sub>	0,953	
7 M-HNO <sub>3</sub>	1,18 <sub>5</sub>	1,14	1,04	1,29	1,15	1,12	1,36 <sub>5</sub>	1,20 <sub>5</sub>	1,13	
8 M-HNO <sub>3</sub>	1,18	1,08	1,09	1,37	1,09 <sub>5</sub>	1,25	1,46	1,12 <sub>5</sub>	1,30	



Weiter wurde der Zusatz von 1 *M*-Ammonnitrat zu 1–4 *M*-HNO<sub>3</sub> untersucht: es zeigte sich, daß hierdurch die Absolutwerte von *K* erhöht werden, und zwar mit abfallender Wirkung bei steigender HNO<sub>3</sub>-Konzentration (in 10 *M*-HNO<sub>3</sub> war bereits eine Abnahme gefunden worden<sup>3</sup>). Das Verhältnis der *K*-Werte mit NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Zusatz zu denen ohne Salzzugabe variierte nur wenig mit der Konzentration und zeigte für Yttrium- und Erbiumnitrat im Mittel folgende Werte: in 1 *M*-HNO<sub>3</sub> 2,45, in 2 *M*-HNO<sub>3</sub> 1,45, in 3 *M*-HNO<sub>3</sub> 1,23 und in 4 *M*-HNO<sub>3</sub> 1,13. Der Trennfaktor Er/Y wurde dabei kaum geändert. Zusatz von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> bietet also eine Möglichkeit, die bei niedrigen Säurestärken für praktische Anwendung unangenehm kleinen *K*-Werte zu erhöhen.

Während die Ergebnisse dieser Arbeit zwanglos an die von <sup>3</sup> anschließen, ergeben sich Unterschiede gegenüber den Angaben von Hesford und Mitarbeitern<sup>5</sup>: zwischen 10 *M*- und etwa 2,5 *M*-HNO<sub>3</sub> wird die scheinbare Ordnungszahl des Y mit etwa 68 angegeben, sein *K*-Wert müßte also in diesem ganzen Bereich mit dem des Er praktisch zusammenfallen; eine Trennung wäre erst unterhalb von etwa 2 *M*-HNO<sub>3</sub> möglich.

Als wichtigstes Resultat ergibt sich, daß, im Gegensatz zu den Verhältnissen zwischen 12 *M*- und 9 *M*-HNO<sub>3</sub><sup>3</sup>, im jetzt untersuchten Bereich von 8 *M*- bis 1 *M*-HNO<sub>3</sub> der Verteilungskoeffizient von Erbium stets höher liegt als der von Yttrium, wobei der Trennfaktor für die kleinsten Säurestärken ein Maximum aufweist. Zusatz von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> verschiebt die *K*-Werte um so mehr nach oben, je kleiner die Acidität. Es sind Arbeiten im Gange, die aufgezeigten Möglichkeiten zur praktischen Yttrium-Erbiumtrennung durch Craig-Verteilung anzuwenden.

Wir danken den Treibacher Chemischen Werken, Abteilung Forschung und Entwicklung, für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Literatur

- <sup>1</sup> Rossmanith, K., Mh. Chem. **105**, 1025 (1974).
- <sup>2</sup> Rossmanith, K., Mecl, R., Mh. Chem. **111**, 693 (1980).
- <sup>3</sup> Rossmanith, K., Mh. Chem. **108**, 681 (1977).
- <sup>4</sup> Kaiser, H., Specker, N., Fresenius Z. anal. Chem. **149**, 46 (1956).
- <sup>5</sup> Hesford, E., Jackson, E. E., McKay, A. C., J. Inorg. Nucl. Chem. **9**, 279 (1959).