

## Reindarstellung von Yttriumoxid durch *Craig*-Verteilung

*Craig*-Verteilung von Seltenerdelementen im System Tributylphosphat—Salpetersäure 10. Mitt.

Kurt Rossmanith

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

(Eingegangen 21. Dezember 1981. Angenommen 28. Januar 1982)

*Craig-Distribution of Rare Earth Elements in the System Tributylphosphate—Nitric Acid, X: Preparation of Yttrium Oxide in Pure State*

The separation of yttrium and erbium nitrate in 4 *M* and 3 *M* HNO<sub>3</sub> and in 3 *M* HNO<sub>3</sub>/1 *M* NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> was studied with variation of input and characterised by the effective values of *K* and  $\beta$ . The relations of these figures to those from distribution experiments in separatory funnels are discussed. By using 11 *M* HNO<sub>3</sub> as lower phase yttrium concentrates were made practically free from Tm and Yb, then by use of 4 *M* HNO<sub>3</sub> Er was separated from them, yielding over 200 g Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of purity better than 99,9%.

(*Keywords: Craig-distribution; Yttrium oxide, preparation in pure state*)

### Einleitung

In einer Reihe von Arbeiten konnte gezeigt werden, daß die *Craig*-Verteilung im System Tributylphosphat(*TBP*)-Salpetersäure bei entsprechender Wahl der Bedingungen präparative Seltenerd-trennungen im Labormaßstab durchzuführen erlaubt, wobei zuletzt Dysprosium- und Holmiumoxid in hoher Reinheit hergestellt werden konnten<sup>1</sup>. Hierbei, wie bei der Reindarstellung der leichteren Erdoxide, hatten sich stets HNO<sub>3</sub>-Konzentrationen um 11 *M* am besten bewährt.

Es zeigte sich dabei aber, daß unter diesen Bedingungen das Nitrat des Yttriums von dem des Erbiums praktisch nicht getrennt wird. Die analytische Bestimmung von Verteilungskoeffizienten *K* zwischen *TBP* und 12 bis 9 *M* HNO<sub>3</sub><sup>2</sup> bestätigten dies. Durch Fortsetzung dieser Untersuchungen zu niedrigeren Säurestärken<sup>3</sup> gelang es kürzlich zu

zeigen, daß hier der Verteilungskoeffizient des Erbiums größer wird als der des Yttriums, wodurch eine praktische Trennung möglich sein sollte.

Der Trennfaktor  $\beta$  (Er/Y) nahm mit fallender Acidität zu; er betrug für 4 M HNO<sub>3</sub> als Unterphase 1,22, für 3 M HNO<sub>3</sub> 1,29 und für 2 M und 1 M HNO<sub>3</sub> sogar 1,37 (jeweils aus den Werten für 0,1 M beider Erdionen berechnet), wobei aber die  $K$ -Werte von etwa 0,5 bei 4 M auf etwa 0,1 bei 1 M HNO<sub>3</sub> abfielen (diese sollten für die Anwendung bei der *Craig*-Verteilung jedoch nicht zu klein sein). Durch NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Zusatz zur Unterphase stiegen sie (bei praktisch unverändertem  $\beta$ ) an, und zwar umso mehr, je geringer die HNO<sub>3</sub>-Molarität war.

Bis 5 M HNO<sub>3</sub> nahmen die  $K$ -Werte mit steigender Erdkonzentration wie üblich ab, bei 4 M HNO<sub>3</sub> waren sie weitgehend konzentrationsunabhängig, um bei kleineren Säurestärken mit der Erdkonzentration zuzunehmen.

In der vorliegenden Arbeit sollten zunächst die in schwächeren HNO<sub>3</sub>-Konzentrationen aufgezeigten Trennmöglichkeiten genauer untersucht werden, wobei nähere Informationen über die Beziehungen zwischen den, die praktische Trennung charakterisierenden effektiven Verteilungskoeffizienten  $K_{eff}$  und Trennfaktoren  $\beta_{eff}$  und den analytisch bestimmten Werten  $K$  und  $\beta$  zu gewinnen waren.

Bei den Trennversuchen mußte nicht nur auf das Verhalten von Erbium und Yttrium geachtet werden, sondern auch auf die Möglichkeiten zur Abtrennung von Holmium und Dysprosium sowie Thulium und Ytterbium, welche die häufigsten Verunreinigungen darstellen. Die Untersuchungen zur Optimierung der Trennbedingungen sollten zugleich angereicherte Fraktionen liefern, aus denen schließlich Yttriumoxid in größerer Menge rein darzustellen war.

## Experimentelles

### *Ausgangsmaterial*

Es standen 450 g eines Oxidgemisches mit etwa 3,5% Er, 0,5% Ho, 0,2% Dy und je etwa 0,3% Tm und Yb zur Verfügung, das aus früheren Verteilungsversuchen und aus Grobtrennungen von rohen Ytererdgemischen stammte; letztere wurden nach der schon früher beschriebenen Methode<sup>4</sup> ausgeführt.

### *Durchführung*

Da bei niedriger HNO<sub>3</sub>-Molarität  $K_{eff}$ -Werte wesentlich kleiner als 1 zu erwarten waren, wurde zur Erzielung einer möglichst hohen wirksamen Stufenzahl  $n$  nach Beendigung der Grundverteilung die Methode der Oberphasenentnahme angewandt. Die *Craig*-Apparatur mit 160 Elementen war die in den vorangegangenen Arbeiten benutzte. Es gelangten 40–60 g Oxid in 4–6 Elementen zum Einsatz (bei den Reindarstellungen entsprechend mehr). Die Ausführung der Verteilung und die Gewinnung der Erden aus den zu Sammel-

fraktionen vereinigten Ober- bzw. Unterphasen erfolgten im Prinzip wie früher beschrieben, wobei die reineren Oxidfraktionen zu Reinheitsklassen zusammengefaßt und für die Reindarstellung von  $Y_2O_3$  aufbewahrt wurden.

Beim Arbeiten mit  $NH_4NO_3$ -Zusatz zur Unterphase fügte man 80 g davon zu je 1 Liter vorgesättigter  $HNO_3$  der betreffenden Konzentration ( $NH_4NO_3$ -Gehalt etwa 1 *M*).

#### Auswertung der Kurven

Das Yttrium-Maximum ergab sich direkt aus der Gewichtskurve, die Bestimmung des Erbium-Maximums mußte (mit einer gewissen Unsicherheit) durch Absorptionsspektralanalyse erfolgen, da bei den eingesetzten Er-Gehalten dessen Kurve bereits von der des Y umhüllt war. Hierzu dienten ein Tischspektroskop mit Vergleichsprisma und Standardlösungen unter Verwendung der Er-Bande 523 nm; analog wurde Ho mit Hilfe der Bande 537 nm lokalisiert.

Die effektiven Verteilungskoeffizienten für Oberphasenentnahme wurden wie früher berechnet nach  $K_{eff} = (160 - c) / Nr.Fr.$ , wobei *c* den Schwerpunkt des Einsatzes und *Nr.Fr.* die Nummer der fortlaufenden Einzelfractionen bedeutet.

Diese Werte haben sich zur Charakterisierung von *Craig*-Verteilungen bei den hier herrschenden nichtidealen Bedingungen bewährt. Bei Trennungen ist es praktisch, auch das Verhältnis der  $K_{eff}$ -Werte anzugeben, welches als effektiver Trennfaktor bezeichnet wurde; er steht in einfachem Zusammenhang mit dem Abstand der Maxima z. B. von Er und Y:

$$\Delta_{max} = Nr.Fr.(Er) (\beta_{eff} - 1)$$

Die Trennversuche wurden meist bei 220 °C durchgeführt; bei Abweichungen war jedoch keine Korrektur nötig, da 2 Versuche mit 4 *M*  $HNO_3$  als Unterphase und dem gleichen Oxid, bei 22 °C und 24 °C ausgeführt, die gleichen  $K_{eff}$ -Werte ergeben hatten. Diese sind also bei niedrigen Säurestärken praktisch temperaturunabhängig, im Gegensatz zu den Verhältnissen bei hohen  $HNO_3$ -Molaritäten, wo die Korrekturen pro Grad 2% und mehr betragen hatten (vgl.<sup>1</sup>).

### Ergebnisse und Diskussion

Unter Variation des Einsatzes wurde zunächst 4 *M*  $HNO_3$  als Unterphase verwendet, sodann ging man zu 3 *M*  $HNO_3$  über. Die Ergebnisse bei letzterer Konzentration ließen ein weiteres Absenken der Säurestärke nicht mehr sinnvoll erscheinen; hingegen wurde die Wirkung von Ammonitratzusatz zu 3 *M*  $HNO_3$  untersucht. Die Tabelle zeigt in Abhängigkeit von Erdeinsatz und Säurestärke, sowie von Zusatz an  $NH_4NO_3$  die erhaltenen  $K_{eff}$ -Werte, die daraus berechneten  $\beta_{eff}$ -Werte, die mittleren wirksamen Stufenzahlen  $\bar{n}$  und den angenäherten Erbiumgehalt im Maximum des Yttriums (als grobes Kriterium für die praktische Trennung).

Die aus den *Craig*-Verteilungen erhaltenen effektiven Verteilungskoeffizienten  $K_{eff}$  können nun mit den Verteilungskoeffizienten *K* aus Scheidetrichterversuchen<sup>3</sup> verglichen werden.

Hierbei ist die Verschiedenheit der Bedingungen zu beachten: Während einer *Craig*-Verteilung ändert sich die Konzentration des zu verteilenden Ions in jedem Element der Apparatur laufend und hierdurch wird sich im allgemeinen der Verteilungskoeffizient  $K$  fortlaufend ändern. Der aus dem Maximum der Gewichtskurve berechnete effektive Verteilungskoeffizient  $K_{eff}$  sollte dann dem Wert von  $K$  bei einer (während der Verteilung durchlaufenen) effektiven Konzentration entsprechen. Bei den ausgeführten Trennungen wird diese aber für Er und Y verschieden sein, da das vorauslaufende Er unter dem Einfluß

Tabelle 1. Kennzahlen der *Craig*-Verteilung in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen

HNO <sub>3</sub>	Einsatz	$K_{eff}(\text{Er})$	$K_{eff}(\text{Y})$	$\beta_{eff}$	$\bar{n}$	%Er(Y-Mx)
4 M	40 g	0,534	0,448	1,19	484	0,7
	50 g	0,527	0,433	1,22	481	0,8
	60 g	0,533	0,428	1,24 <sub>5</sub>	488	0,9
3 M	40 g	0,457	0,422	1,08	518	4,5
	50 g	0,467	0,429	1,09	513	5,0
3 M + 1 M	50 g	0,522	0,461	1,13	481	0,7
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	60 g	0,521	0,463	1,12 <sub>5</sub>	478	1,1

einer kleineren Erdkonzentration stand als das nachfolgende Y. Ist die Konzentrationsabhängigkeit von  $K$  bekannt, so können bei Annahme einer vernünftigen effektiven Konzentration die  $K_{eff}$ -Werte aus  $K$ -Werten abgeschätzt werden. Bei Konzentrationsunabhängigkeit von  $K$  müßten  $K_{eff}$  und  $K$  (und ebenso  $\beta_{eff}$  und  $\beta$ ) zusammenfallen.

Hierbei ist aber vorausgesetzt, daß sich die verschiedenen Erdnitrate auch bei präparativ interessanten Konzentrationen voneinander unabhängig verteilen. Diese Arbeitshypothese hat sich bei allen bisherigen Arbeiten bewährt, obgleich etwa *Michlin* und *Korpusov*<sup>5</sup>, allerdings in 10 M HNO<sub>3</sub> und mit sehr konzentrierten Lösungen, eine deutliche Abhängigkeit fanden.

Die Trennversuche in 4 M HNO<sub>3</sub> boten nun eine Möglichkeit, die Annahme der Zusammensetzungsunabhängigkeit von  $K$  in Gemischen zu prüfen, da bei dieser Säurekonzentration die (individuellen)  $K$ -Werte des Erbium- und Yttriumnitrats nicht bzw. nur sehr wenig von der Erdkonzentration abhängen<sup>3</sup>. In den Scheidetrichterversuchen hatten sich die  $K$ -Werte für Erbium- und Yttriumnitrat zu 0,535 (0,12 M) und 0,449 (0,3 M) ergeben, in guter Übereinstimmung mit den für 40 g Erdeinsatz gefundenen Werten 0,535 und 0,448 (vgl. Tab. 1). Das praktische Zusammenfallen von  $K_{eff}$  und  $K$  in 4 M HNO<sub>3</sub> zeigt aber, daß sich die einzelnen Erdnitrate, wie angenommen, voneinander unabhängig verteilt haben; der im allgemeinen auftretende Unterschied zwischen  $K_{eff}$  und  $K$  ist also, zumindest bei geringen Säure-

stärken, nur auf die Konzentrationsabhängigkeit von  $K$  zurückzuführen.

In 3  $M$   $HNO_3$  dagegen nehmen die  $K$ -Werte mit der Konzentration stark zu. Verwendet man in sehr grober Näherung für Erbium und Yttrium als effektive Konzentration die des jeweiligen Maximums, so liegen die hiermit berechneten  $K$ -Werte zwar 25—30% niedriger als die gefundenen  $K_{eff}$ -Werte, das Verhältnis ergab sich aber zu 1,13 und 1,09, in leidlicher Übereinstimmung mit den  $\beta_{eff}$ -Werten der Tabelle (um 1,09). Bei den Versuchen mit Ammonitratzusatz werden die  $K_{eff}$  sogar besser als 10% wiedergegeben,  $\beta$  berechnet sich zu 1,08 (gefunden 1,13). Bei Kenntnis der Konzentrationsabhängigkeit von  $K$  können also die effektiven Werte zumindest angenähert ermittelt werden.

Die Güte der Trennung wird im idealen Fall (Konzentrationsunabhängigkeit von  $K$ ) nur durch den Trennfaktor und die wirksame Stufenzahl bestimmt (letztere variierte bei allen Trennversuchen nur wenig und kann daher außer Betracht bleiben). Wenn  $K$  dagegen von der Konzentration abhängt, wird  $\beta_{eff}$  die Güte der Trennung nur näherungsweise bestimmen, daneben sollte auch  $\beta$  einen Einfluß haben. Dies zeigen deutlich die Ergebnisse in 3  $M$   $HNO_3$ : obgleich hier nach den Scheidetrichterversuchen das für die Einzelverteilung gültige  $\beta$  höher ist als in 4  $M$   $HNO_3$ , wirkt sich der oben abgeschätzte Abfall von  $\beta_{eff}$  gegenüber  $\beta$  erwartungsgemäß in einer, zumindest im vorderen Teil, schlechteren Trennung aus. Durch Zusatz von Ammonitrat wird aber  $\beta_{eff}$  (bei nach <sup>3</sup> kaum geändertem  $\beta$ ) verbessert, wobei offenbar das relativ hohe  $\beta$  stärkeren Einfluß gewinnt und eine Trennung resultiert, die kaum schlechter ist als in 4  $M$   $HNO_3$ ; allerdings ist die experimentelle Durchführung aufwendiger als die ohne Salzzusatz. Für die praktische Erbium/Yttrium-Trennung erwies sich also 4  $M$   $HNO_3$  ohne Salzzusatz als günstigste Unterphase.

Bei der Anwendung zur Reindarstellung von Yttriumoxid ist aber auch das Verhalten der übrigen Verunreinigungen zu beachten. Bei den beschriebenen Versuchen wurden zwar Dysprosium und Holmium untereinander nur wenig getrennt, desgleichen Holmium von Erbium (die  $\beta_{eff}$  lagen unter 1,10); dennoch hatten diese Elemente größere  $K_{eff}$ -Werte als Erbium und wurden demnach von Yttrium besser getrennt. Ein gewisses Problem bildeten jedoch die restlichen Spuren Thulium und Ytterbium; sie wurden bei den niederen Säurestärken von Yttrium schlecht getrennt, wobei in 4  $M$   $HNO_3$  Thulium nur wenig vor, Ytterbium etwas nach dem Ytterium-Maximum lagen. Im Gegensatz dazu hatte sich in früheren Arbeiten gezeigt, daß diese Elemente bei hohen Säurestärken von der Summe Erbium + Yttrium brauchbar abgetrennt werden.

*Reindarstellung von Yttriumoxid*

Nach Obigem mußten zunächst Thulium und Ytterbium bei hoher Säurestärke weitgehend abgetrennt werden, wobei der Erbiumgehalt praktisch nicht verändert wird, sodann konnte in 4 *M* HNO<sub>3</sub> das Erbium zusammen mit Holmium und Dysprosium entfernt werden, wobei noch eine geringe Abreicherung von Thulium und Ytterbium zu erwarten war.

Zur Yb, Tm-Entfernung wurden alle Fraktionen aus den vorangegangenen Trennungen, die weniger als 1% Er enthielten (252 g, dazu noch 64 g ähnlicher Reinheit von anderer Herkunft), je nach Zusammensetzung in getrennten Versuchen eingesetzt; als Unterphase diente stets 11 *M* HNO<sub>3</sub>. Zunächst wurden 2 Versuche mit Oberphasenentnahme ausgeführt [ $n_{max} = 300$ ,  $K_{eff}(Y) = 1,10$ , Einsatz 88 und 65 g]. Sie ergaben 60 bzw. 51% Material mit Tm, Yb kleiner als 0,1% (das erste Ausgangsoxid war reiner). Um bessere Ausbeuten zu erzielen, wurden die restlichen 2 Versuche mit Unterphasenentnahme ausgeführt [ $n_{max} = 500$ ,  $K_{eff}(Y) = 0,8$  bzw. 0,96]. Bei Einsätzen von 98 bzw. 88 g resultierten 54 bzw. 56% Material wie oben, obwohl die Ausgangsoxide mehr Tm, Yb enthalten hatten. Die Durchführung der *Craig*-Verteilungen mit Unterphasenentnahme erfolgte wie in früheren Arbeiten. Die Reinheitsbestimmung der Oxide erfolgte mit Hilfe der Emissionsspektalanalyse: es wurden Eichproben aus reinstem Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit abgestuften Zusätzen an Er, Tm und Yb hergestellt und auf einer Eichplatte aufgenommen. Die Aufnahmebedingungen entsprachen weitgehend den früher beschriebenen<sup>6</sup>, eine erhöhte Belichtungszeit erwies sich als zweckmäßig. Zur Auswertung wurde je eine Nachweislinie der Verunreinigung mit Vergleichslinien des Y visuell verglichen, wobei sich folgende Nachweislinien bewährten (gerundete Wellenlängen in Å): Dy 4 000 Ho 4 053 Er 4 008 Tm 4 242 Yb 3 988.

Aus den bisherigen Trennungen resultierten an weitgehend Thulium- und Ytterbium-freiem Material: 70 g Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 0,2% Er, 72 g Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 0,4% Er und 86 g Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 0,7% Er.

Die Oxide wurden in 3 Trennversuchen mit Oberphasenentnahme und 4 *M* HNO<sub>3</sub> der *Craig*-Verteilung unterworfen, wobei sich 54,5 g, 42,5 g und 39,9 g an Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reiner als 99,9% ergaben, entsprechend Ausbeuten von 77,7, 59 und 46,4%.

Bei den vorangegangenen Trennungen waren noch 68,5 g eines Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 0,3 Er und Tm, Yb unter 1% angefallen; sie wurden unter den gleichen Bedingungen wie oben mit Unterphasenentnahme aus 11 *M* HNO<sub>3</sub> gereinigt und ergaben 44 g Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Tm, Yb unter 0,1% (für die Mithilfe bei diesem Versuch danke ich Herrn *P. Unfried*). Dieses Oxid wurde mit analogem Material, das bei den Feintrennungen angefallen war, auf 77 g gebracht und der Oberphasentrennung aus 4 *M* HNO<sub>3</sub> zur Entfernung des Erbiums unterworfen. Es ergaben sich weitere 47,1 g Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 99,9% (61,2%). Zuletzt wurden noch 49 g eines praktisch Er-freien, jedoch merklich Tm, Yb-haltigen Oxids (aus den Schwanzfraktionen der Abhängigkeitsversuche) der Unterphasentrennung aus 11 *M* HNO<sub>3</sub> unterworfen und ergaben zusätzliche 28,5 g eines Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 99,9% (58,2%).

Die aus allen Versuchen erhaltenen Yttriumfraktionen mit einer Reinheit größer als 99,9%, insgesamt 212,5 g, wurden zur Reinigung von Phosphat und Nichterden in einzelnen Portionen in  $\text{HNO}_3$  gelöst, mit Oxalsäure gefällt und der Niederschlag zum Oxid verglüht. Es resultierten 208,2 g rein weißes Yttriumoxid, für welches die Emissionsspektralanalyse im Mittel einen Restgehalt von etwa 0,035% Erbium, 0,025% Thulium und 0,020% Ytterbium ergab.

#### Literatur

- <sup>1</sup> *Rossmann K., Mecl R.*, Monatsh. Chem. **111**, 693 (1980).
- <sup>2</sup> *Rossmann K.*, Monatsh. Chem. **108**, 681 (1977).
- <sup>3</sup> *Rossmann K., Tschepalak H.*, Monatsh. Chem. **112**, 553 (1981).
- <sup>4</sup> *Rossmann K., Mecl R.*, Monatsh. Chem. **109**, 245 (1978).
- <sup>5</sup> *Michlin E. B., Korpusov G. W.*, J. Neorg. Khim. **12**, 1633 (1967).
- <sup>6</sup> *Rossmann K.*, Monatsh. Chem. **101**, 1165 (1970).