

Das Verhalten der Ceriterdnitrate in $4M$ HNO_3 als Unterphase

Craig-Verteilung von Seltenerdinitraten im System Tributylphosphat—Salpetersäure, 11. Mitt.

Kurze Mitteilung

Kurt Rossmanith

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

(Eingegangen 12. Januar 1983. Angenommen 2. Februar 1983)

Craig-Distribution of Rare Earth Nitrates in the System Tributylphosphate—Nitric Acid, XI: Behaviour of Cerium Earth Nitrates in $4M$ HNO_3 as Lower Phase (Short Communication)

The effective distribution coefficients of the cerium earth nitrates were determined with input of 100 g oxide, while those of the yttrium earths were estimated from former work. The values rise to a maximum at Dy, then decrease from Ho to Yb. The separation of cerium earths from each other was distinctly better with $11M$ HNO_3 than with $4M$ HNO_3 .

(Keywords: Cerium earth nitrates, behaviour in $4M$ and $11M$ HNO_3 lower phase; Craig-distribution; Rare earth nitrates)

Kürzlich gelang die Herstellung von über 200 g reinstem Yttriumoxid durch *Craig-Verteilung* mit Tributylphosphat (*TBP*) als Oberphase, wobei sich zur Abtrennung von Erbium, Dysprosium und Holmium $4M$ HNO_3 als Unterphase am besten bewährte¹; Thulium und Ytterbium mußten zuvor mit $11M$ HNO_3 entfernt werden. Bei einem der Trennversuche mit $4M$ HNO_3 waren auch merkliche Mengen Ceriterden vorhanden. Hierbei zeigte sich, daß Neodym einen wesentlich kleineren effektiven Verteilungskoeffizienten K_{eff} besaß als Yttrium und von diesem gut getrennt wurde. Im Hinblick auf den möglichen Einsatz derartiger Mischungen erschien es wichtig, das Verhalten der Ceriterden bei der *Craig-Verteilung* mit $4M$ HNO_3 als Unterphase

näher zu untersuchen, um einen Überblick über die Lage der K_{eff} -Werte aller Seltenerd-nitrate bei dieser Säurestärke zu erhalten; ferner sollte die Trenngüte innerhalb der Ceriterden mit der für $11M HNO_3$ verglichen werden, die sich früher² bei der Reindarstellung von Ceriterden bewährt hatte (für Neodymoxid war zunächst $12M HNO_3$ verwendet worden³).

Experimentelles

Als Ausgangsmaterial diente ein Nd_2O_3 mit je etwa 9% Pr + La und Sm + höhere Erden. Wegen der niedrigen K_{eff} -Werte wurde die Methode der Oberphasenentnahme angewendet; der Einsatz betrug, ebenso wie beim Vergleichsversuch mit $11M HNO_3$, je 100 g Oxid. Die allgemeine Durchführung der Verteilungsversuche erfolgte wie in früheren Arbeiten beschrieben. Die Maxima von Sm und Nd konnten aus der Gewichtskurve direkt erhalten werden, das des Pr ergab sich etwas weniger genau aus der Zusammensetzung der erhaltenen Fraktionen; die Maxima der anderen Ceriterden wurden so gut wie möglich abgeschätzt, die Reinheitsbestimmung von Nd_2O_3 erfolgte wie in³. Herrn *E. Haidl* danke ich für die Mithilfe bei dem Vergleichsversuch.

Ergebnisse und Diskussion

Die aus dem Versuch mit $4M HNO_3$ als Unterphase erhaltenen effektiven Verteilungskoeffizienten von Sm, Nd und Pr, sowie die Schätzwerte für die anderen Ceriterden gestatten nun, zusammen mit Daten bzw. plausiblen Schätzwerten für die Yttererden aus Versuchsergebnissen bei der Yttrium-Reindarstellung¹, die Reihenfolge der K_{eff} -Werte aller Seltenerd-nitrate in $4M HNO_3$ als Unterphase anzugeben (Tabelle 1). Der Verlauf ist sehr interessant: es ergibt sich nämlich nicht, wie bei den hohen Säurestärken, ein mehr oder weniger gleichmäßiger Anstieg mit der Ordnungszahl, sondern der K_{eff} -Wert nimmt in der Reihe der Ceriterden und weiter bis zum Dysprosium zu, hat dort ein Maximum, worauf die Werte der folgenden Erden wieder abfallen (eine ähnliche Kurve hatten schon *Peppard* und Mitarbeiter für die K -Werte bei $3,9M HNO_3$ für sehr kleine Erdkonzentration erhalten⁴). Durch die genannte Reihenfolge der K_{eff} -Werte kommt bei der *Craig*-Verteilung mit $4M HNO_3$ als Unterphase Tb etwa an die Stelle des Ho, Gd etwa an die des Er, Sm liegt zwischen Er und Tm, während Nd, wie früher gefunden, nach dem Yb kommt.

Zum Vergleich der Trenngüte innerhalb der Ceriterden bei Verwendung von $4M HNO_3$ als Unterphase gegenüber $11M HNO_3$ sind die charakteristischen Werte der beiden Versuche in Tabelle 2 angegeben. Es zeigt sich klar, daß trotz der etwas niedrigeren mittleren Stufenzahl

Tabelle 1. Die Reihenfolge der effektiven Verteilungskoeffizienten der Erdnitratre zwischen 4M HNO₃ und TBP

Dy 0,58	
Tb 0,55	Ho 0,56
Gd 0,53	Er 0,53
Sm 0,48	Tm 0,42
Nd 0,27	Y 0,40
Pr 0,22	Yb 0,38

Tabelle 2. Kennzahlen für Craig-Verteilungen von Ceriterdnitraten

	4M HNO ₃			11M HNO ₃		
	K_{eff}	β_{eff}	\bar{n}	K_{eff}	β_{eff}	\bar{n}
Sm	0,479	1,75	610	0,890	3,28	530
Nd	0,269	1,21	787	0,271	1,54	747
Pr	0,222			0,176		

\bar{n} 11M HNO₃ eine wesentlich bessere Trennung ergibt als 4M HNO₃, was auch durch die Ausbeute an Nd₂O₃ reiner als 99,9% verdeutlicht wird, welche 60,5 g bei 11M gegenüber nur 13 g bei 4M HNO₃ als Unterphase betrug.

Literatur

- ¹ Rossmannith K., Monatsh. Chem. **113**, 705 (1982).
- ² Rossmannith K., Monatsh. Chem. **104**, 758 (1973).
- ³ Rossmannith K., Monatsh. Chem. **104**, 515 (1973).
- ⁴ Peppard D. F., Driscoll W. J., Sironen R. J., McCarty S., J. Inorg. Nucl. Chem. **4**, 326 (1957).