

Reindarstellung von Erbiumoxid durch *Craig*-Verteilung

Craig-Verteilung von Seltenerdelementen im System Tributylphosphat-Salpetersäure, 12. Mitt.

Kurt Rossmanith* und Peter Unfried

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

(Eingegangen 23. April 1986. Angenommen 7. Mai 1986)

Craig-Distribution of Rare Earth Elements in the System Tributylphosphate-Nitric Acid, XII. Preparation of Pure Erbium Oxide

1.6 kg of yttrium earth mixtures (4–6% Er) were concentrated to 60% erbium oxide by repeated *Craig*-distributions with 4 M HNO₃ lower phase for separation of yttrium, and with 11 M for separation of holmium and thulium. During these experiments the optimal conditions were studied with regard to acidity and input. The 60% Er₂O₃ was further purified by using 4 M followed by 11 M HNO₃ lower phase several times. There resulted nearly 20 g Er₂O₃ 99.9% pure. The concept of the effective distribution coefficients characterising preparative *Craig*-distributions was further verified by discussion of the values of selected separations.

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

Einleitung

In den vorangegangenen Arbeiten dieser Reihe konnte nachgewiesen werden, daß die *Craig*-Verteilung im System Tributylphosphat (TBP)-Salpetersäure zu präparativen Seltenerd-trennungen im Labormaßstab gut geeignet ist, wie durch Reindarstellung größerer Mengen von Lanthan-, Praseodym-, Neodym-, Samarium-, Gadolinium-, Terbium- und Dysprosi-umoxid gezeigt werden konnte [1]; hierbei bewährte sich 11 M HNO₃ als Unterphase am besten.

Erbium, das nächste Element in der Lanthanidenreihe, fällt aber unter diesen Bedingungen mit dem sehr häufigen Yttrium praktisch zusammen.

* Dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. Dr. K. L. Komarek, mit den besten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

Bei Bestimmungen der Verteilungskoeffizienten in Scheidetrichtern [2] ergab sich, daß mit verdünnterer Salpetersäure als Unterphase eine praktische Trennung erreichbar sein sollte. Diese Trennproblematik und ihre schließliche Lösung durch Verwendung von 3 *M* und 4 *M* HNO₃ als Unterphase ist in einer früheren Arbeit geschildert [3], in der die Darstellung von über 200 g Y₂O₃ mit einer Reinheit besser als 99.9% beschrieben wurde. Hierbei wurden die restlichen Verunreinigungen an Thulium und Ytterbium bei 11 *M* HNO₃, das begleitende Erbium jedoch bei 4 *M* HNO₃ als Unterphase entfernt (über die Reihenfolge der effektiven Verteilungskoeffizienten aller Erdnitate in 4 *M* HNO₃ wurde kürzlich berichtet [4]).

In der vorliegenden Arbeit sollten diese Ergebnisse zur Reindarstellung von Erbiumoxid angewendet werden; hierbei war aber gegenüber der Yttrium-Reinigung mit Erschwerungen zu rechnen:

a) In den zur Verfügung stehenden Yttererdgemischen betrug der Erbiumanteil im Durchschnitt etwa 6%, so daß nach Erweiterung der Substanzbasis durch Grobtrennungen eine Konzentrierung aus größeren Mengen Ausgangsmaterial nötig sein würde.

b) Während das dem Erbium benachbarte Holmium bei der Yttrium-Reindarstellung keine wesentliche Rolle spielte, würde es hier nur durch sorgfältige Reinigung in starker HNO₃ zu entfernen sein, zusammen mit Dysprosium und Thulium.

c) Das mengenmäßig zunächst weit überwiegende Yttrium ist hier Verunreinigung; es würde nur durch wiederholte Trennung mit schwacher HNO₃ völlig zu entfernen sein.

Wie in früheren Arbeiten, sollten auch hier die der Anreicherung dienenden Grobtrennversuche gleichzeitig zur Optimierung der Trennbedingungen verwendet werden, um sodann mit den gewonnenen Konzentraten die Erbiumoxid-Reindarstellung unter den bestmöglichen Bedingungen durchführen zu können.

Experimentelles

Allgemeine Durchführung

Es wurde die in früheren Arbeiten beschriebene „Craig“-Apparatur in der durch v. Metzsch angegebenen verbesserten Form [5] verwendet; sie hatte 160 Elemente (Röhrchen), die Schüttelung erfolgte maschinell, die übrige Bedienung von Hand. Zur reproduzierbaren Einstellung der Schüttelzahl wurde ein elektronisches Zählwerk gebaut, für dessen Anfertigung wir Herrn Dr. J. Scharf herzlich danken. Nach Beendigung der Grundverteilung wurde entweder nach der Methode der Oberphasenentnahme weitergearbeitet (bei den Grobtrennungen mit 11 *M* HNO₃ sowie bei den Trennungen mit 4 *M* HNO₃ als Unterphase) oder nach der Methode der Unterphasenentnahme (bei den Feintrennungen mit 11 *M* HNO₃ als Unterphase, um die wirksame Stufenzahl möglichst hoch zu halten). Bei letzteren Versuchen wurde zwecks Erzielung einer glatten Kurve die Korrektur für

das Volumen der Röhchengruppen und für restliche Oberphasenanteile wie früher verwendet. Die nähere Ausführung der Verteilung und die Gewinnung der Erden aus den zu Sammelfraktionen vereinigten Einzelfraktionen erfolgte wie bisher bei den Oberphasen durch Ausschütteln mit Wasser, Abdestillieren des Großteils der HNO_3 , Fällung mit Oxalsäure und Verglühen der abfiltrierten Niederschläge zum Oxid, aus den Unterphasen nach Abtrennen der restlichen Oberphase und Abdestillieren des Großteils der Säure in analoger Weise. Die gewonnenen Oxide wurden zu passend gewählten Reinheitsklassen zusammengefaßt.

Das angefallene *TBP* wurde wiederum mit HNO_3 bis zur entsprechenden Molarität gesättigt (Dichtekontrolle in der Unterphase) und erneut eingesetzt, die abdestillierte verd. HNO_3 wurde in einer Rektifikationskolonne laufend auf konz. HNO_3 aufgearbeitet, die von neuem zur Sättigung von *TBP* diente [6].

Auswertung der Kurven, Reinheitsbestimmung

Bei Auftragung der (korrigierten) Oxidgewichte je Fraktion gegen die Fraktionsnummer wurden in gewohnter Weise die Verteilungskurven erhalten, aus denen zu Beginn nur das Y-Maximum direkt abgelesen werden konnte. Die Bestimmung des Er-Maximums erfolgte mit Hilfe der 523 nm-Absorptionsbande im Vergleich gegen Eichlösungen (Tischspektroskop mit Vergleichsprisma). Bei Ansteigen der Er-Gehalte wurde das Y-Maximum durch Subtraktion der Er-Kurve von der Gesamtkurve erhalten; erst bei höherer Anreicherung trat das Er-Maximum direkt in der Kurve auf. Die Bestimmung des Ho erfolgte mit der Bande bei 537 nm; Dy lag in der Verteilung noch jenseits des Ho und ergab sich, wo mehr davon vorhanden war, angenähert aus der Kurvenform durch Differenzbildung. Als Beispiele seien die Kurven je eines Trennversuchs mit 4 M und 11 M HNO_3 als Unterphase gegeben (Abb. 1 und 2).

Für Tm sowie Y in kleineren Gehalten, ebenso für die Reinheitsbestimmung von bereits höher gereinigtem Er_2O_3 mußte die Emissionsspektralanalyse herangezogen werden. Die verwendeten Bedingungen waren: Spektrograph Hilger large glass and quartz, Glasprisma, Oxid in Spektralkohle RWIV, mit Kohlepulver

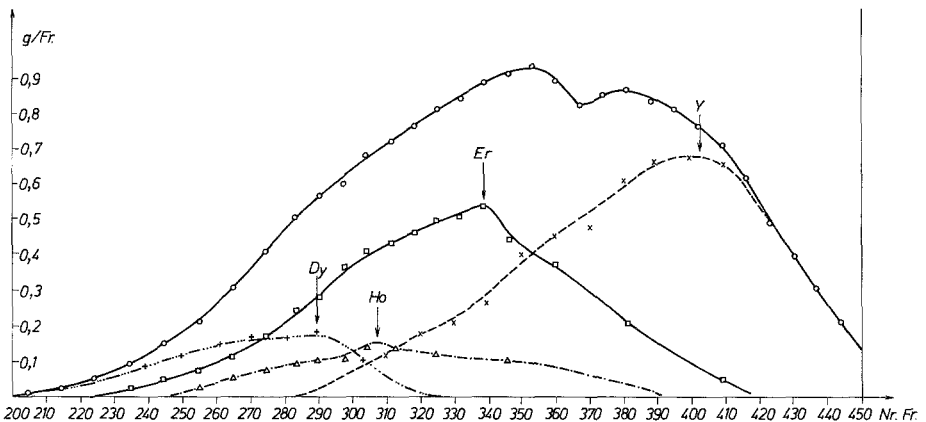


Abb. 1. Verteilungstrennung eines Yttererdmischs mit 4 M HNO_3 als Unterphase; Einsatz 135.5 g Oxid (36% Er)

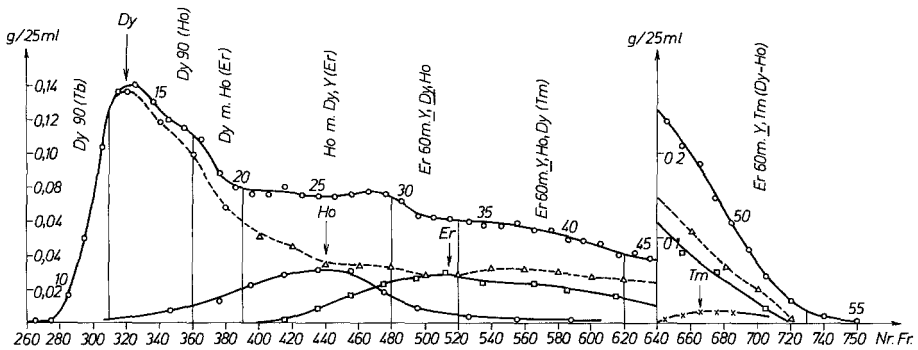


Abb. 2. Verteilungstrennung eines Yttererdgemischs mit 11 M HNO_3 als Unterphase; Einsatz 42.7 g Oxid (22% Er)

über- und unterschichtet, anodische Anregung im Gleichstromdauerbogen 220 V/8 A, Spektralplatte Agfa-Gevaert-Scientia 23 D 56, Vergleich gegen Eichproben; diese wurden aus reinstem Er_2O_3 mit abgestuften Zusätzen an Ho-, Y- und Tm-Oxid durch gemeinsame Fällung als Oxalat und Verglühen zum Oxid erhalten.

Hauptsächlich verwendete Nachweislinien (Wellenlänge in \AA): Ho 4045.44 und 4053.93, Y 4643.70 und Tm 4242.16.

Die, in früheren Arbeiten zur Charakterisierung von präparativen *Craig*-Verteilungen verwendeten effektiven Verteilungskoeffizienten K_{eff} wurden wie gewohnt berechnet:

$$\text{für Oberphasenentnahme: } K_{\text{eff}} = \frac{160 - c}{\text{Nr. Fr.}}$$

$$\text{für Unterphasenentnahme: } K_{\text{eff}} = \frac{\text{Nr. Fr.} - c}{160 - z}$$

wo c den Schwerpunkt des Einsatzes, Nr. Fr. die Nummer der fortlaufenden Fraktionen und z die Zahl der gleichzeitig entnommenen Unterphasen bedeuten.

Vortrennungen und Ausgangsmaterial

Zur Herstellung eines möglichst Er-reichen, einheitlichen Ausgangsmaterials dienten zunächst 927 g Yttererdgemisch, das aus früheren Trennarbeiten stammte und nur mehr wenig Ceriterden enthielt; es war durch basische Fällung etwas angereichert worden. Das Material wurde in insgesamt 4 Trennversuchen aus 11 M HNO_3 einer Grobtrennung unterworfen (Oberphasenentnahme, maximale Stufenzahl um 470). Bei derartigen Trennungen kann, wie früher gezeigt [7], am schnellsten völlige Abtrennung der Ceriterden sowie eine starke Anreicherung der Yttererden erreicht werden: dabei wird mit Oberphasenentnahme und relativ hohen Einsätzen gearbeitet (hier bis zu 260 g); es wurden jeweils die Er-reichsten Fraktionen gesammelt, weitere Anteile wurden in einem 5. Trennversuch aufgearbeitet. Zu den so gewonnenen 488 g Oxid kamen noch 264 g aus früheren Trennarbeiten, so daß als Ausgangsmaterial für die vorliegende Arbeit insgesamt 752 g Y_2O_3 mit 6% Er, etwa 2% Ho sowie merklichen Gehalten an Dy und Tm zur Verfügung standen.

Ergebnisse und Diskussion

Erbiumoxid-Reindarstellung

1. Herstellung von Konzentraten und Optimierung der Trennmethodik

Es erschien günstiger, zunächst das stark überwiegende Yttrium möglichst weitgehend abzureichern, um eine rasche Verminderung der einzusetzenden Substanzmenge zu erreichen; nach den früheren Ergebnissen kann das bei niedriger Säurestärke in der Unterphase erreicht werden, wobei aber Holmium und Thulium nach der Größe ihrer K_{eff} -Werte bei dieser Säurestärke [4] im wesentlichen beim Erbium bleiben. Hierbei sollten über die bereits untersuchten Molaritäten von 3 M und 4 M hinaus [3] die Abhängigkeiten genauer untersucht werden, um für die schwierigen Trennungen bestmögliche Bedingungen einsetzen zu können.

3 Trennversuche mit je 60 g Einsatz ergaben, daß 24 Schüttelvorgänge zur völligen Gleichgewichtseinstellung ausreichend sind; bei 18 Schüttelungen ergaben sich im Durchschnitt um etwa 2% kleinere K_{eff} -Werte. Zwei Versuche mit 80 g Einsatz bei 28.4 und 15.8 °C ausgeführt, ermöglichten die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der K_{eff} -Werte zu etwa -1% je Grad. Hiermit wurden sämtliche K_{eff} -Werte auf die Normtemperatur von 22 °C umgerechnet, um sie untereinander vergleichen zu können.

Eine ausführliche Untersuchung wurde der wichtigen Abhängigkeit vom Einsatz gewidmet. Dieser wurde in insgesamt 8 Trennversuchen von 60 g bis 100 g verändert, wobei die Säurestärke in der Unterphase einheitlich 4 M betrug. Es konnte die frühere Beobachtung [3] bestätigt werden, daß die K_{eff} -Werte bei dieser Molarität vom Einsatz nur wenig abhängen (Abb. 3); dieses wichtige Ergebnis wird später genauer diskutiert.

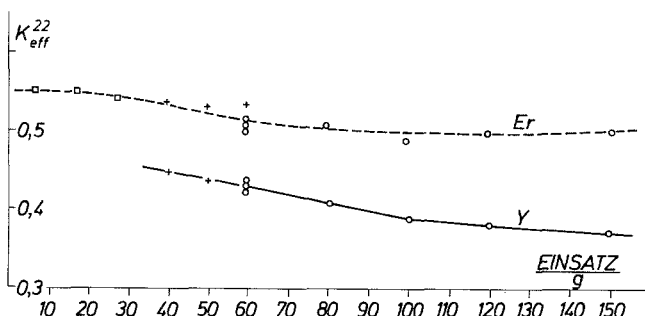


Abb. 3. Abhängigkeit der K_{eff} -Werte von Er und Y vom Einsatz bei 4 M HNO_3 als Unterphase (+ : Y-Arbeit [3])

Die Ausbeute an 30% Er_2O_3 zeigte bei 80 g Einsatz ein Maximum, so daß 80—100 g Oxideinsatz für die vorliegende Trennung als optimal angesehen werden kann.

Für die 4 Versuche mit Variation der Säurestärke in der Unterphase wurde je 100 g eines neuen Ausgangsgemisches mit etwa 4% Er, sowie 1.5% Ho und Tm eingesetzt. Mit einer Schüttelzahl von 24 und bei 22 °C ausgeführt bzw. umgerechnet, wurden die in Tab. 1 zusammengefaßten Ergebnisse erhalten.

Tabelle 1. *Variation der Säurestärke in der Unterphase*

	V ₁₅	V ₁₆	V ₁₇	V ₁₈
$c\text{HNO}_3/M$	3.7	4.0	4.3	4.6
$K_{eff}(\text{Er})$	0.457	0.486	0.494	0.494
$K_{eff}(\text{Y})$	0.394	0.394	0.392	0.400
$\beta_{eff}(\text{Er/Y})$	1.164	1.234	1.259	1.235
Oxid 4% Er/%	32	29	38	31
Absitzzeit/min	5.0	3.5	2.5	2–2.5

Erhöhung der Säurestärke in der Unterphase hatte daher im untersuchten Bereich einen geringen Anstieg der K_{eff} -Werte zur Folge, welcher außerhalb der Fehlergrenze von etwa 1% liegt. Der Trennfaktor β_{eff} , welcher dem Quotienten der K_{eff} -Werte entspricht, hatte bei 4.3 M ein Maximum. Berücksichtigt man noch die Ausbeute an Oxid besser als 4% Er sowie die Absitzzeit, welche die Gesamtdauer einer Trennung entscheidend beeinflusst, so ergeben alle Kriterien ein flaches Maximum der Trennwirkung bei 4.3 M HNO_3 . Die weiteren Trennungen wurden jedoch meist bei der fast ebenso guten Säurestärke von 4 M HNO_3 ausgeführt, um mit früheren Daten vergleichen zu können.

2. Konzentrierung auf 60% Erbium

Nach Ermittlung der besten Bedingungen für die Er/Y-Trennung wurden nun die vorhandenen bzw. erhaltenen, an Erbium angereicherten Oxide weiter gereinigt.

Es standen, größtenteils aus den hier beschriebenen Trennversuchen, 30.2 g Oxid mit 4—10%, 170.9 g mit 10—25% und 58.7 g mit 25—40% Er zur Verfügung, unterteilt nach verschiedenem Ho-Gehalt. Hierzu kamen noch 247.3 g Oxid mit 20—30% Er, welche vor allem bei den Reindarstellungen von Dysprosium- [1] und Yttriumoxid [3] angefallen waren und jeweils diese Elemente als Hauptbestandteile hatten. Damit erreichte der Gesamteinsatz an Oxid 1 600 g mit rund 104 g Er-Inhalt.

Da die Hauptmenge des ganzen Materials aus Yttrium bestand, sollte dieses möglichst schnell unter optimalen Bedingungen entfernt werden,

also nach obigem bei 4.3 *M* bzw. 4 *M* HNO_3 ; Holmium und Thulium werden dabei aber nach [4] nur wenig abgereichert, so daß diese Verunreinigungen in starker HNO_3 als Unterphase zu entfernen waren.

Um die bereits geleistete Trennarbeit möglichst zu erhalten sowie wegen der beschränkten Gesamtmenge an Erbium wurde bei den niedrigsten Oxiden begonnen; die hierbei gewonnenen konzentrierteren Oxide wurden den vorhandenen Oxiden mit höherem Erbiumgehalt zugefügt und mit diesen weiter gereinigt. Nach jeweils mehreren Versuchen wurden die angefallenen Erbiumoxide niedrigeren Gehalts in Nachreinigungsversuchen ebenfalls auf konzentrierte aufgearbeitet.

Hierfür waren, einschließlich der Nachreinigungsversuche (je eine Verteilung mit den Fraktionen links und rechts des Er-Maximums) 9 Einzelversuche notwendig, wovon drei zur Abreicherung von Dy und Ho mit 11 *M* HNO_3 unter Anwendung der Methode der Unterphasenentnahme ausgeführt wurden; es wurden dabei bis 75% des Ho und bis 99% des Dy entfernt.

Hierbei resultierten folgende Oxidmengen mit etwa 60% Er: 46.5 g mit viel Y und Dy, sowie etwas Ho (Oxid I), 42.4 g mit viel Y, Dy und Ho sowie etwas Tm (Oxid II) und 28.9 g mit viel Y sowie Tm und wenig Ho (Oxid III). Diese Oxide enthielten noch rund 68% des ursprünglich eingesetzten Er. Die Versuchsbedingungen entsprachen den früher verwendeten, die Einsätze betragen je 80–100 g.

3. Feinreinigung

Die oben erhaltenen Oxide mit etwa 60% Erbium wurden erneut der Trennung unterworfen. Oxid I mit viel Dy wurde in 11 *M* HNO_3 verteilt: es erfolgte eine sehr gute Abtrennung von Dy und eine gute von Ho und Tm, während der Yttriumgehalt wie bekannt unverändert blieb; aus den beiden anderen Oxiden wurde mit 4 *M* HNO_3 in erster Linie Yttrium entfernt. Durch entsprechende Aufteilung der getrennten Fraktionen ergaben sich 34.6 g eines etwa 90%igen Er_2O_3 mit Y, Ho und wenig Tm (Oxid IV) und 46.1 g eines an Er gleichkonzentrierten mit Y, Tm und wenig Ho (Oxid V).

Oxid IV wurde nun in stark saurer Lösung verteilt, um Ho sowie Tm zu entfernen, während der Yttriumgehalt wieder unverändert blieb; hierbei resultierte erstmalig 95prozentiges Er_2O_3 mit Y, Ho und Tm (Oxid VI) in einer Ausbeute von 13.5 g (38% des Einsatzes). Die links und rechts von diesem Anteil angefallenen Fraktionen wurden gemeinsam mit Oxid V aufgearbeitet und zusätzliches Oxid VI erhalten, so daß nach einem weiteren Nachreinigungsversuch von diesem 95% Er_2O_3 insgesamt 48 g vorlagen.

Vom ursprünglichen Er-Gehalt waren nun nach zusammen 36 Trennversuchen noch 46 g Er (rund 44% des Einsatzes) als 95% Produkt vorhanden. Die relativ große Zahl von Trennversuchen war nötig, um die optimale Kapazität der Apparatur nicht zu überschreiten und die Trennung zu verschlechtern, sowie wegen des begrenzten Er-Vorrats insgesamt, wodurch Nachreinigungsversuche nötig wurden.

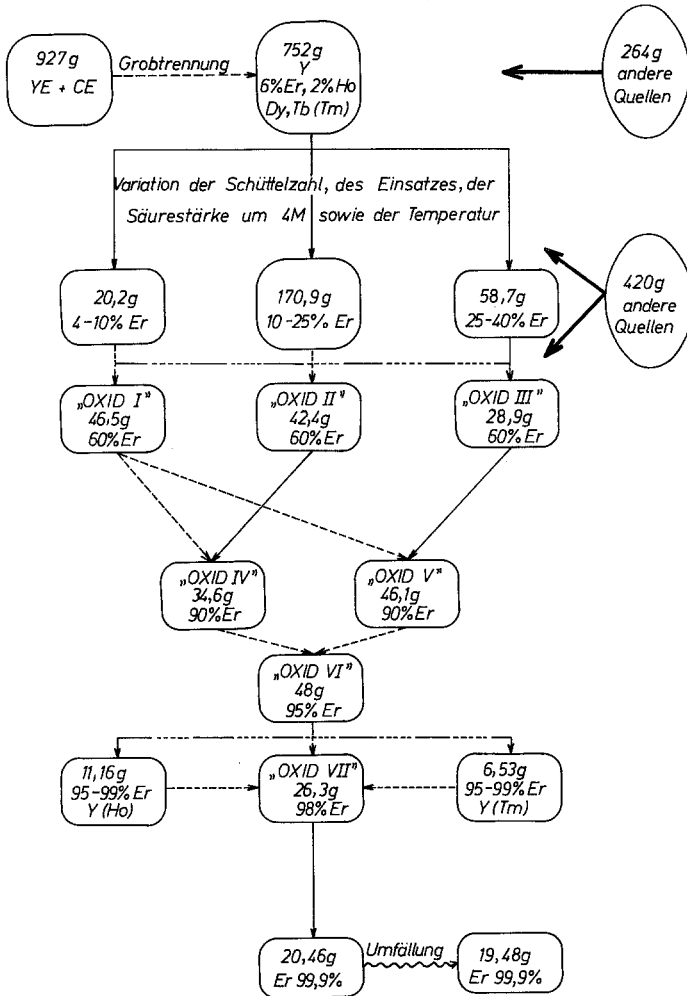


Abb. 4. Mengen-Flußdiagramm der Erbiumreinigung

4. Endreinigung

Für die folgenden Verteilungstrennungen konnte jedesmal die gesamte noch vorhandene Oxidmenge eingesetzt werden, wodurch sich die Trennwirkung weiter verbesserte; es war jedoch nötig, abwechselnd in 11 M HNO₃ Holmium und Thulium und in 4 M HNO₃ das restliche Yttrium zu entfernen. Der Arbeitsaufwand je Trennversuch wurde durch die geringeren Mengen und die größere Einheitlichkeit der Oxide kleiner, die Reinheitsprüfung konnte allerdings nur mehr mit der Emissionsspektroskopie

analyse durchgeführt werden. Während die aus einem 4 M HNO₃-Versuch stammenden, weiter zu verwendenden Oxide direkt im darauffolgenden 11 M HNO₃-Versuch eingesetzt wurden, fielen bei jedem 11 M HNO₃-Versuch Fraktionen mit entweder mehr Holmium oder mehr Thulium an, die später getrennt gereinigt wurden.

In einem Trennversuch mit 4 M HNO₃ als Unterphase wurde aus den 48 g 95% Er₂O₃ der Großteil des Y entfernt sowie Ho etwas abgereichert. Das verbleibende Oxid (40.3 g) ergab mit 11 M HNO₃ 30.1 g 98% Er₂O₃ neben verwertbaren Randfraktionen Er 99—95 mit Ho bzw. Tm. Erneute Trennung bei 4 M und danach 11 M HNO₃ ergab neben verwertbaren Randfraktionen 18.12 g ziemlich reines Er₂O₃, das nach einem Trennversuch bei hoher Säurestärke bereits Ho und Tm unter 0.03% hatte (14.08 g, Oxid VII).

Die Aufarbeitung der Randfraktionen aus den vorigen Versuchen mit 11 M HNO₃ erfolgte getrennt. 1. Oxid: Einsatz 11.26 g Er₂O₃ mit 5% Ho und 10% Y mit $n_{max} = 950$ und 2. Oxid: Einsatz 6.53 g Er₂O₃ mit restlichem Tm mit 1110 wirksamen Stufen. Es zeigte sich bei den beiden Versuchen, bedingt durch die geringe Konzentration, ein K_{eff} von 4.8 bzw. 5.8; die Ausbeuten an Oxid VII betragen 7.42 g (66.4%) und 4.8 g (75%).

Es standen nun 26.3 g Er₂O₃ zur Verfügung, welche hinsichtlich Holmium und Thulium bereits Endreinheit aufwiesen, während der restliche Yttriumanteil etwa 2.9% betrug. Dieser wurde nun mit 4 M HNO₃ als Unterphase abgetrennt: bei $n_{max} = 570$ resultierten 6.12 g Er₂O₃ 99.9 (23% vom Einsatz). Die äußersten Spitzen der Verteilung, in denen noch etwas Holmium bzw. Thulium angereichert waren, wurden abgetrennt und der verbleibende Rest (16.45 g) nochmals getrennt. Durch das etwas reinere Ausgangsmaterial und die geringere Menge ergaben sich jetzt 8.86 g Er₂O₃ 99.9 (54%). Die restlichen 6.9 g Oxid lieferten schließlich bei der Trennung nochmals 5.48 g Er₂O₃ 99.9 (76%). Abb. 4 gibt in einem Diagramm vereinfacht die Stoffbewegungen wieder, welche zum reinen Erbiumoxid führten.

Insgesamt ergaben sich als Produkt der gesamten Trennarbeit 20.46 g Er₂O₃ mit etwas unter 0.05% Ho, etwas über 0.02% Y und weniger als 0.01% Tm.

Die Reinigung von restlichem Phosphat (aus dem TBP), sowie von Nichterden erfolgte durch Lösen in HNO₃, Einstellen von $p_H = 4$, Füllen mit NH₃, Filtration der Trübung, Füllen mit Oxalsäure und Verglühen des abfiltrierten Oxalats zum Oxid bei 800 °C. Das so gereinigte Er₂O₃ wog 19.46 g; erneute Reinheitskontrolle durch Emissionsspektralanalyse bestätigte die obigen Werte.

Diskussion einiger Werte von K_{eff}

Während der fortschreitenden Reinigung stieg der Erbiumgehalt laufend an; dies bot die interessante Möglichkeit, durch Vergleiche ausgewählter Trennversuche den Einfluß von Zusammensetzung und Gesamteinsatz auf die Werte von K_{eff} zu untersuchen, um die Grundlagen

der bisher stets bewährten Theorie der effektiven Verteilungskoeffizienten zur Charakterisierung von präparativen *Craig*-Verteilungen an reichem Datenmaterial erneut zu überprüfen. Nach dieser, schon in den ersten Arbeiten der Reihe angewendeten Behandlung ist K_{eff} jener Wert, der aus dem Substanzmaximum einer Verteilungskurve so berechnet wird, als ob der Verteilungskoeffizient K nicht konzentrationsabhängig wäre. Da dies aber zumeist der Fall ist, sind die Werte von K und K_{eff} im allgemeinen verschieden. Wie jedoch schon früher gezeigt werden konnte [2], liegt in etwa 4 M HNO_3 der Spezialfall vor, daß $K(\text{Er})$ und $K(\text{Y})$ in guter Näherung konzentrationsunabhängig sind; die K -Werte und die K_{eff} -Werte müssen daher zusammenfallen. Wie schon in [3] gefunden, ist dies tatsächlich der Fall. Dieses wichtige Ergebnis konnte hier an wesentlich breiterem Material bestätigt werden.

1. Zusammensetzungsunabhängigkeit von K

Für eine allgemeine Anwendung von K_{eff} -Werten zur Charakterisierung von experimentellen Verteilungen ist es aber eine notwendige Annahme, daß die Verteilungskoeffizienten K der einzelnen Ionen nur von der Gesamtkonzentration an Erden, aber (praktisch) nicht von der Erdzusammensetzung abhängen. Diese Grundannahme kann wegen der weitgehenden Unabhängigkeit von K von der jeweils eigenen Konzentration bei 4 M HNO_3 durch Vergleich der Daten von *Craig*-Verteilungen mit verschiedener Erdzusammensetzung überprüft werden. Tabelle 2 faßt die Daten einiger Versuche zusammen, die alle bei Einsätzen um 60 g, aber mit verschiedener Erdzusammensetzung ausgeführt wurden.

Tabelle 2. K_{eff} -Werte in Abhängigkeit von der Erdzusammensetzung

	V_8	V_{24}	V_{26}	V_{27}
% Er	6	13	26	59
$K_{eff}(\text{Er})$	0.497	0.500	0.510	0.500
$K_{eff}(\text{Y})$	0.423	0.420	0.427	0.426
$\beta_{eff}(\text{Er/Y})$	1.175	1.190	1.194	1.174

Die innerhalb der Fehlergrenzen liegende praktische Konstanz der Werte zeigt direkt, daß die Annahme der praktischen Unabhängigkeit der K -Werte (die hier gleich den K_{eff} -Werten sind) vom Mischungsverhältnis der Erden zutrifft.

Im allgemeinen Fall der Konzentrationsabhängigkeit von K hängt dieser Wert nur von der Konzentration der gesamten Erden ab; die einzelnen K_{eff} -Werte können in Abhängigkeit von der Erdzusammensetzung

zung und dem Einsatz berechnet werden, wenn die Daten für die betreffenden Erdelemente bekannt sind. Dies wurde früher für die Erdnitrate um Dysprosium gezeigt [1].

2. Abhängigkeit vom Einsatz

Im Spezialfall der Konzentrationsunabhängigkeit von K (und K_{eff}), der in 4 M HNO_3 vorliegt, muß K_{eff} vom Einsatz unabhängig sein; dies wurde schon zu Beginn der Erbium-Trennungen gesichert (Abb. 3). Für die zahlreichen später ausgeführten Verteilungstrennungen läßt sich dieses Ergebnis weiter überprüfen: vergleicht man z. B. die Reindarstellungsversuche mit den Einsätzen 26.3 g, 16.45 g und 6.9 g, so weichen die K_{eff} -Werte für Erbium mit 0.539, 0.550 und 0.550 nur geringfügig ab; andererseits zeigt sich mit abnehmendem Einsatz, wie erwähnt, eine Erhöhung der Ausbeute an reinstem Produkt.

Wenn K jedoch von der Konzentration abhängt, wie in 11 M HNO_3 , so ist K_{eff} von K zahlenmäßig verschieden, muß aber mit kleiner werdendem Einsatz wachsen und sich dem Wert von K annähern. Dies zu prüfen, boten die Feinreinigungsversuche des Er_2O_3 mit 11 M HNO_3 eine gute Möglichkeit: tatsächlich ergaben die K_{eff} -Werte, gegen fallenden Einsatz aufgetragen und auf den Einsatz Null extrapoliert, etwa den aus Scheidetrichterversuchen [8] bestimmten K -Wert. Es wurde durch die beschriebenen Versuche daher erneut und in weitergehendem Maß die Richtigkeit der verwendeten Grundannahmen bestätigt: infolge der Konzentrationsabhängigkeit der K -Werte, die jedoch nur von der Gesamtkonzentration abhängen, unterscheiden sich die aus der präparativen *Craig*-Verteilung berechneten K_{eff} -Werte der einzelnen Erdionen von den in Scheidetrichterversuchen bestimmbareren K -Werten, nähern sich ihnen aber mit abnehmender Erdkonzentration d. h. sinkendem Gesamteinsatz. Ist aber K von der Konzentration unabhängig, so ist K_{eff} diesem (praktisch) gleich und hängt nicht vom Gesamteinsatz und der Zusammensetzung ab.

Zusammenfassung und Ausblick

Es konnte nunmehr auch Er_2O_3 durch die Methode der *Craig*-Verteilung im System $TBP-HNO_3$ rein dargestellt werden, wobei die relativ hohe Zahl der benötigten Trennversuche durch die begrenzte Erbiummenge und dessen mäßige Konzentration im Ausgangsmaterial erforderlich waren. Dies zeigt den Weg, der einzuschlagen ist, um das Ziel schneller erreichen zu können:

a) Verwendung von möglichst hoch angereichertem Ausgangsmaterial, insbesondere möglichst Yttrium-armem; zur Abreicherung kommen klassische Trennverfahren in Betracht, wenn ausreichend Substanz vorliegt.

b) Erhöhung der in einem Trennversuch rationell einsetzbaren Menge, also Vergrößerung der Kapazität der *Craig*-Apparatur. Dies könnte durch Vermehrung der Röhrenchenzahl erreicht werden, falls der Arbeitsaufwand hierdurch nicht zu stark ansteigt; gleichzeitig würde die wirksame Stufenzahl und damit die Güte der Trennung zunehmen.

Dies sind zugleich die Wege, welche zur Reindarstellung der noch selteneren Yttererdelemente Thulium, Ytterbium und Lutetium (Cassiopeium) einzuschlagen sein werden, wozu derzeit vorbereitende Arbeiten im Gange sind.

Wir danken der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] *Rossmannith K, Mecl R* (1980) *Monatsh Chem* 111: 693
- [2] *Rossmannith K, Tschepalak H* (1981) *Monatsh Chem* 112: 553
- [3] *Rossmannith K* (1982) *Monatsh Chem* 113: 705
- [4] *Rossmannith K* (1983) *Monatsh Chem* 114: 407
- [5] *v Metzsch FA* (1953) *Chemie-Ing-Techn* 25: 66
- [6] *Unfried P* (1985) Ausführliche Beschreibung der Methode und der Ergebnisse. Dissertation, Wien
- [7] *Rossmannith K, Mecl R* (1978) *Monatsh Chem* 109: 245
- [8] *Rossmannith K* (1977) *Monatsh Chem* 108: 681