

Z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat. Fiz. Chem. UMCS
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Włodzimierz HUBICKI, Maria WÓJCIK

**Intensivierung der Ionenaustauschmethode
zur Trennung der Lanthaniden mit Hilfe von HEDTA ***

**Intensyfikacja jonowymiennego rozdziału lantanowców
przy pomocy HEDTA**

**Интенсифицирование ионообменного разделения лантанидов
при помощи HEDTA**

Die Hydroxyäthyläthylendiamintriessigsäure, abgekürzt HEDTA, ist als Elutionsmittel in der auf Ionenaustausch beruhenden Trennung Seltener Erden von Spedding [1—4] und seinen Mitarbeitern theoretisch bearbeitet und angewendet worden. Diese Säure zeigt bei der Trennung der leichten Lanthaniden besondere Vorzüge im Vergleich mit anderen Verbindungen komplexbildenden Charakters. Nämlich:

a) sie kann in viel grösserer Konzentration angewendet werden, als andere komplexbildende Substanzen,

b) sie ruft keine unerwünschten Störungen in der Säule hervor (z. B. Kristallisation), da sie mit den Lanthaniden Komplexe bildet, die sich gut in Wasser lösen,

c) sie kann sehr leicht und mit fast voller Ausbeute regeneriert werden,

d) der Ionenaustauscher der Säulen, in denen die Trennung der Lanthaniden erfolgt, ist in H-Form.

Zieht man nun in Betracht, dass trotz der Empfehlung HEDTA zur Trennung der Lanthaniden zu benutzen, die Angaben in der Literatur darüber überaus karg sind und ohne konkrete zahlenmässige Erfassung

* Dieser Aufsatz wurde auf der Internationalen Konferenz über Seltene Erden in Leipzig den 13. Februar 1964 vorgetragen.

der erreichten Trennungen, dass sie sich ausserdem auch noch widersprechen, was die Reihenfolge der Auswaschung von Yttrium aus den Säulen anlangt, so ergibt sich die im folgenden in Angriff genommene Aufgabe, die Trennung der Lanthaniden unter Anwendung von HEDTA mit dem Ziel einer eventuellen Intensivierung des Prozesses zu untersuchen und gleichzeitig die Frage der Reihenfolge der Auswaschung des Yttriums zu klären.

EXPERIMENTELLER TEIL

Es wurde der Kationenaustauscher Montecatini C 300 (Styrol-Divinylbenzolsulfonsäure, Korngrösse 0,3—0,9) benutzt und Glassäulen von 2 m Höhe, wobei die Höhe des Ionenaustauschers 165 cm betrug und der Durchmesser 9 cm. Die Trennung wurde in fünf hintereinandergeschalteten Säulen durchgeführt; jede Säule konnte in einem beliebigen Zeitpunkt umgeschaltet werden.

Die Ausgangsoxyde hatten folgende Zusammensetzung: 8,5% La_2O_3 , 12% Pr_6O_{11} , 62% Nd_2O_3 , 0,6% Sm_2O_3 , 16,9% bestanden aus Oxyden des Yttriums, Gadoliniums und schwerer Elemente. Die so zusammengesetzten Oxyde, insgesamt 1491 g, wurden in Salzsäure gelöst und abgedampft bis sie trocken waren; die erhaltenen Chloride wurden in 100 Liter Wasser gelöst und der ersten Säule zugeführt.

Die erste Säule und drei viertel der zweiten waren mit Lanthaniden besetzt, der übrige Teil des Ionenaustauschers in den Säulen war in H-Form. Das Längenverhältnis des mit Seltenen Erden besetzten Teiles zur Gesamtlänge des Ionenaustauschers in den Säule betrug 285 cm : 825 cm.

Die Konzentration der verwendeten HEDTA betrug 8 g/l; die HEDTA-Lösungen wurden mit Ammoniak auf $\text{pH} = 7,5$ gebracht. Das Elutionsmittel floss mit einer Geschwindigkeit von 0,43 cm/min., d. i. 1,6 Liter pro Stunde.

Die Trennung in den Säulen wurde mit ultravioletten Licht verfolgt (Osram Hg V 500), mit dem man bei der Trennung der Elemente der Seltenen Erden die deutlichen Grenzen La/Pr, Pr/Nd sowie Nd/andere Lanthanide beobachten konnte; auch die HEDTA-Front war deutlich zu sehen.

Die Trennung wurde so durchgeführt, dass die aus den Säulen herausgewaschene HEDTA nach Verdünnung mit Wasser und Wiederherstellung des $\text{pH} = 7,5$ den Säulen wieder zugeführt werden konnte.

Nachdem sich die Grenze La/Pr nach Säule IV verschoben hatte, wurde das in Säule III verbliebene Lanthan mit 1 n Ammoniumazetat ausgewaschen. Bei Verschiebung der Pr/Nd Grenze bis zu 5 cm Höhe in

Säule IV (von unten gerechnet) wurde das in dieser Säule befindliche Lanthan, Praseodym und Neodym in eine kleine Säule geleitet (Länge 70 cm, Durchmesser 4 cm), die mit demselben Ionenaustauscher gefüllt war, und mit HEDTA gewaschen.

Unabhängig davon wurden aus Säule V das Nd, Y und andere Lanthanide herausgewaschen in Fraktionen von 10—12 Litern. Insgesamt wurden 60 Fraktionen erhalten; die Konzentration der Elutionslösung betrug 2 bis 3 g Ln_2O_3 pro Liter.

ERGEBNISSE

Elutionslösung der Säule V

Nr der Fraktion	Gehalt
1—5	Oxyde von Schweren Lanthaniden Gd, Sm, Y (enthielten kein Nd)
5—8	Nd_2O_3 , Sm_2O_3 u. a.
9—19	60—90% Nd_2O_3 , der Rest Y_2O_3
20—30	90—99,4% Nd_2O_3
31—40	99,9% Nd_2O_3

Elutionslösung der Säule IV

Nr der Fraktion	Gehalt
1—3	99,9% Nd_2O_3
4—6	93% Nd_2O_3 , der Rest Pr_6O_{11}
7—10	35—80% Nd_2O_3 , der Rest Pr_6O_{11}
11—16	75—93% Pr_6O_{11}
17	39% Pr_6O_{11}
18—20	98% La_2O_3

Die Eluierung des Lanthans aus Säule III ergab Lanthan mit einer Verunreinigung von 1% Praseodym.

Als Resultat der durchgeführten Trennung der Ausgangsoxyde (in denen enthalten waren: Pr_6O_{11} — 179,45 g, Nd_2O_3 — 928,49 g, La_2O_3 — 127 g, und Rest — Oxyde von Yttrium u. andere S. E.) wurden erhalten:

Produkt	Menge	Ausbeute
Nd ₂ O ₃ mehr als 99%	407,86 g	ca 43%
Nd ₂ O ₃ 98% (der Rest Pr ₆ O ₁₁)	44,61 g	ca 4%
Nd ₂ O ₃ über 90%, (der Rest Y ₂ O ₃)	256,65 g	ca 25%
Nd ₂ O ₃ 75%, (der Rest Y ₂ O ₃)	238,68 g	ca 20%
Pr ₆ O ₁₁ über 90%	114,26 g	ca 66%
La ₂ O ₃ mehr als 98%	121,97 g	ca 95%
Nd ₂ O ₃ weniger als 4,5%, Sm 7,2%, (der Rest Y u. schwere E.S. Elemente)	147,34 g	
verschiedene Mittelfractionen	159,63 g	ca 11%

Die Zusammensetzung der Seltenen Erden Gemische wurde mit Hilger „Uvispec“ Spektrophotometer bestimmt; Praseodym wurde bei 4444 Å, Neodym bei 5752 Å und Samarium bei 4015 Å photometriert.

Aus den obigen Angaben sieht man, dass der durchgeführte Prozess sehr günstig ist, besonders für die Gewinnung von Neodym mit grosser Ausbeute; man erhält nämlich grosse Mengen Neodym, das nur durch Yttrium verunreinigt ist, welches man verhältnismässig leicht vom Neodym unmittelbar aus der Säule trennen kann, indem man es nach der Methode von Holleck und Hartinger [5] mit einer NTA-Lösung von pH = 3,5 auswäscht. Eine andere Methode zur Reinigung des Neodyms besteht darin, dass man nach Verschwinden des Samariums in der Elutionslösung der Säule V, diese mit 1 n Ammoniumazetat wäscht und aus der erhaltenen Lösung das Neodym in Form von Doppelsulfaten niederschlägt, indem man zur angesäuerten Lösung Natriumsulfat zusetzt; Yttrium bleibt dann in der Lösung.

Die von uns erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass man bei der Trennung von La, Pr und Nd Mischungen das Volumenverhältnis des besetzten Ionenaustauschers zum trennenden mit Erfolg von 1 : 2 auf 1 : 1,5 erhöhen kann. In kurzer Zeit kann man eine 99% reine Lanthan-Fraktion erhalten. Konzentrate mit über 90% Praseodym und über 99% Neodym mit sehr grosser Ausbeute.

Auch eine weitere Intensivierung ist möglich, da man sowohl die Geschwindigkeit der Elution, wie auch die Konzentration des Eluenten vergrössern kann.

Yttrium placiert sich, wie aus den Ergebnissen folgt, zwischen Neodym und Samarium und nicht zwischen Praseodym und Neodym, wie man das aus der Grösse der Stabilitätskonstanten ihrer Komplexe mit HEDTA annehmen sollte.

LITERATURNACHWEIS

1. Spedding F. H., Powell J. E., Wheelwright E. J.: J. Am. Chem. Soc., **78**, 34—37 (1956).
2. Powell I. J., Spedding F. H., James D. B.: Journal of Chem. Educ., **37**, 629—633 (1960).
3. Spedding F. H., Daane A. H.: The Rare Earths, J. Wiley, New York 1961.
4. James D. B., Powell J. E., Spedding F. H.: Journal of Inorgan. and Nuclear Chemistry, **19** (1961).
5. Holleck L., Hartinger L.: Angew. Chem., **68**, 411—412 (1956).

STRESZCZENIE

W pracy wykazano, że przy stosunku (1 : 2, a nawet 1 : 1,5), wysokości kolumn jonitowych, obsadzonych lantanowcami do wysokości kolumn, na których rozwija się chromatogram przy pomocy HEDTA, można uzyskać dobre efekty rozdziału dla par La-Pr, Pr-Nd, Nd-(Y)-Sm.

Przy zastosowaniu pięciu kolumn, z których dwie są obsadzone pierwiastkami ziem rzadkich, lantan może być wymywany już z trzeciej kolumny, prazeodym — z czwartej a neodym, itr i samar — z piątej.

РЕЗЮМЕ

В результате исследований обнаружено, что при отношении высот ионообменных колонок, насыщенных лантанидами, и колонок для развития хроматограммы при помощи HEDTA, равными 1 : 2 и 1 : 1,5, получается хорошее разделение для следующих пар: La-Pr, Pr-Nd, Nd-(Y)-Sm.

При использовании пяти колонок, из которых две насыщены редкоземельными элементами, лантанид вымывается уже из третьей колонки, празеодим — из четвертой, а неодим, иттрий и самарий — из пятой.

