

## Neuere Fortschritte bei der Trennung der Seltenen Erden

Von Dr. R. BOCK, Hannover

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule

Seit der zusammenfassenden Übersicht von Prandtl<sup>1)</sup> ist besonders durch neuartige Verfahren eine ganze Reihe von Fortschritten bei der Trennung der Seltenen Erden gemacht worden, durch die ihre Reindarstellung wesentlich erleichtert wird. Die wichtigsten in den letzten 10 Jahren veröffentlichten Arbeiten werden besprochen.

- |   |   |
|---|---|
| <p>1) Einleitung<br/>2) Die Aufarbeitung von Mineralien und die Abtrennung von Th und Ce<br/>3) Abtrennung einzelner Erden aus Gemischen:<br/>a) Pr und Tb, b) Sm, Eu und Yb, c) Sc</p> | <p>4) Die Stellung des Yttriums in der Reihe der Seltenen Erden<br/>5) Systematische Trennungsmethoden: a) Fraktionierte Krystallisation und Fällung, b) fraktionierte Verteilung, c) Adsorptions- und Ionenaustauschmethoden, d) Verschiedenes</p> |
|---|---|

### 1) Einleitung

Als „Seltene Erden“ (fortan SE) bezeichnet man die Oxyde der Elemente Sc, Y und La-Cp; gelegentlich werden auch Ac, Ti, Zr, Hf und Th sowie Nb und Ta mit zu dieser Gruppe gezählt, was aber nur wenig gebräuchlich ist und auch im folgenden unterbleiben soll. Für die Elemente Ce-Cp hat sich nach Goldschmidt<sup>2)</sup> die Bezeichnung „Lanthaniden“ eingebürgert. Auf Grund der Zusammensetzung der natürlich vorkommenden Gemische wird schon seit etwa 100 Jahren eine Unterteilung in „Ceriterden“ (Ce-Erden) und „Yttererden“ (Y-Erden) vorgenommen. Während man früher unter den Y-Erden die Elemente Eu-Cp sowie Y verstand, nimmt nach W. Klemm<sup>3)</sup> das Gd hinsichtlich einer ganzen Reihe von Eigenschaften eine ausgesprochene Mittelstellung ein, und es ist daher zweckmäßiger, das Eu noch zu den Ce-Erden zu rechnen und die Y-Erden erst mit dem Gd beginnen zu lassen. Außerdem erscheint eine weitere Unterteilung der letzteren in Terbin-, Erbin- und Ytterbin-Erden heute überflüssig. Um Konfusionen mit der älteren Nomenklatur zu vermeiden, schlägt Marsh<sup>4)</sup> vor, die Reihe La-Cp als „Lanthanons“ und die beiden Untergruppen als „light“ und „heavy Lanthanons“ zu bezeichnen, was sich aber aus sprachlichen Gründen in Deutschland kaum einbürgern dürfte und zudem den Nachteil hat, daß das Y nicht mit zu den „heavy Lanthanons“ gerechnet werden kann.

### 2) Aufarbeitung von Mineralien und Abtrennung von Th und Ce

Zur Gewinnung von Ceriterden-Gemischen schließt man im allgemeinen Monazitsand mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf, löst die Masse in Eiswasser und trennt dann Th, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und sonstige Verunreinigungen, wie z. B. Fe, Mn, Erdalkalien u. a., von den Erden ab. Ein von Pilkington und Wylie<sup>5)</sup> sowie Urie<sup>6)</sup> ausgearbeitetes Verfahren erreicht dies durch Fällen der schwer löslichen Ceriterden-Doppelsulfate mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; anschließend wird Th zusammen mit dem in Lösung verbliebenen Teil der SE mit Oxalsäure gefällt. Eine etwas abgeänderte Methode, bei der Th aus der Sulfat-Lösung mit einem Hydroxyd-Gemisch der dreiwertigen Erden ausgefällt wird, beschreibt Marsh<sup>4)</sup> nach Brit. Pat. 510198 (1938) und US-Pat. 2327992 (1943). Beim Arbeiten im Laboratoriumsmaßstab empfiehlt sich nach Pearce, Hanson und Butler<sup>7)</sup> (vgl. auch Moeller und Kremers<sup>8)</sup>) folgende Arbeitsweise: Man schließt den Monazitsand mit einem sehr kleinen Überschuß an Schwefelsäure auf und verdünnt die wäßrige Lösung so weit, daß Th-Phosphat bereits ausfällt, während die Phosphate der dreiwertigen Erden noch in Lösung bleiben. Nach dem Abfiltrieren gewinnt man durch Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Zugabe die Hauptmenge der Ce-Erden als Doppelsulfate und schließlich den Rest zusammen mit den Y-Erden als Oxalate. Diese Arbeitsweise bringt gegenüber der früher oft verwendeten gemeinsamen

Oxalat-Fällung der SE und des Th mehrere Vorteile: Einmal wird Th gleich anfangs entfernt; z. a. verringert sich der Oxalsäure-Verbrauch wesentlich und schließlich erreicht man eine — allerdings nur rohe — Trennung der Ce-Erden von den Y-Erden.

Die Doppelsulfat-Fällung, die als Trennungsmethode innerhalb der Reihe der SE oft verwendet wird, wurde von Moeller und Kremers<sup>8)</sup> näher untersucht. Wie sich ergab, führt erst umständliches fraktioniertes Fällen zu einer einigermaßen brauchbaren Scheidung der Ce- und Y-Erden. Nach Beydon<sup>9)</sup> reißt beim Fällen eines Gemisches gleicher Teile von Lanthan- und Yttriumsulfat mit K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> der La-Doppelsulfat-Niederschlag 15–20% des Yttriums mit, während einige Prozente Lanthan in Lösung bleiben. Wiederholung der Fällung verschlechtert die Trennung bei jeder Einzeloperation um so mehr, je weniger Y im Ausgangsgemisch vorhanden ist.

Die Entfernung des Cers aus dem Ceriterden-Gemisch geschieht ausschließlich über die vierte Wertigkeitsstufe. Oxyd oder Hydroxyd kann man leicht mit Luftsauerstoff, saure Lösungen dagegen nur mit stärkeren Oxydationsmitteln wie z. B. KMnO<sub>4</sub>, KBrO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> oder elektrolytisch oxydieren. Die eigentliche Abtrennungsmethode richtet sich nach dem jeweiligen Arbeitsziel:

Will man das Ce möglichst vollständig von den anderen Erden abtrennen, ohne Wert auf hohe Reinheit des Niederschlages zu legen, so ist Oxydation in schwach saurer Lösung am günstigsten. Ce(OH)<sub>3</sub> fällt bei geeignetem p<sub>H</sub>-Wert durch Hydrolyse vollständig aus, während die dreiwertigen Erden weitgehend in Lösung bleiben. Wie ein Vergleich verschiedener Ausführungsformen dieser sog. „basischen Fällung“ durch Vickery<sup>10)</sup> ergab, ist der Ce-Niederschlag um so stärker verunreinigt, je schwächer sauer die Lösung bei der Fällung ist. Als günstigste Arbeitsweise erwies sich Oxydation mit Bromat in salpetersaurer Lösung und Fällung bei p<sub>H</sub>=2,7 (Ausbeute an Ce(OH)<sub>3</sub> 97,6%, Reinheit 99,8%). Man kann auch direkt die mäßig stark saure, phosphorsäure-haltige Ausgangslösung elektrolytisch oxydieren und erhält einen Niederschlag von Cer(IV)-phosphat (Atanasiu und Babor<sup>11)</sup>), jedoch ist hier die Reinheit der Fällungen vermutlich nicht allzu groß.

Wenn man möglichst schnell reine Ce-Präparate erhalten will, so empfiehlt sich Abscheidung als (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> durch Zugabe von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> zu der salpetersauren Ce(IV)-Lösung, eine Methode, die schon von Auer v. Welsbach verwendet wurde. Der Komplex kann durch Umkrystallisieren aus Salpetersäure sehr wirksam gereinigt werden, fällt allerdings nicht ganz vollständig aus<sup>12)</sup>.

<sup>1)</sup> Z. anorg. Chem. 238, 321 [1938].

<sup>2)</sup> Geochem. Verteilungsgesetze d. Elemente IV, S. 6. Skrifter utgit av det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo, I. Matem.-Naturvid. Kl., 1925, Nr. 5.

<sup>3)</sup> Z. anorg. Chem. 184, 345 [1929].

<sup>4)</sup> Quarterly Rev. Chem. Soc. 1, S. 126 [1947].

<sup>5)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 66, 387 [1947].

<sup>6)</sup> Ebenda 66, 437 [1947].

<sup>7)</sup> In „Inorganic Syntheses“ Vol. II, S. 38. Mc. Graw Hill Book Co., New York 1946.

<sup>8)</sup> Ind. Engng. Chem., Anal. Edit. 17, 44 [1945].

<sup>9)</sup> C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 224, 1715 [1947].

<sup>10)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 67, 333 [1948].

<sup>11)</sup> Bul. Sect. sci. Acad. Roum. 20, 27 [1938], durch Chem. Zbl. 1939, II, 49.

<sup>12)</sup> E. F. Smith, V. R. Sullivan u. G. Frank, Ind. Engng. Chem. Anal. Edit. 8, 449 [1936].

Extrem reine Ce-Verbindungen erhält man bequem durch Ausschütteln von Ce(IV) aus salpetersaurer Lösung mit Äther. Im Gegensatz zu den Angaben von *Imre*<sup>13)</sup>, der diese Reaktion zuerst beschrieb, läßt sich das Ce schon bei mäßig hohen Salpetersäure-Konzentrationen der Wasserschicht (ca. 4–6 n) extrahieren (*Gryder* und *Dodson*<sup>14)</sup>; *Bock* und *Bock*<sup>15)</sup>). Das ist für die Brauchbarkeit der Methode entscheidend wichtig, da bei hohen HNO<sub>3</sub>-Konzentrationen heftige Zersetzungerscheinungen des Äthers beobachtet wurden.

Eine Vorschrift zur Gewinnung von Yttererden aus Gadolinit geben *W. Fischer, Herrbach, Plempe* und *Wirths*<sup>16)</sup>. Man schließt mit Salzsäure auf, engt die Lösung zur Abscheidung von SiO<sub>2</sub> weitgehend ein und fällt nach Filtration die Y-Erden mit Oxalsäure aus ziemlich stark saurer Lösung. Der kleine in Lösung verbliebene Rest an Erden wird zusammen mit dem wertvollen Be durch NH<sub>3</sub>-Fällung nach Reduktion des Eisens gewonnen. Eine ähnliche Vorschrift geben *Pearce, Russell* und *Butler*<sup>17)</sup>. – Die Oxalate können zur weiteren Verarbeitung durch Glühen bei 600–700° in Oxyde oder durch Kochen mit NaOH-Lösung in Hydroxyde überführt werden.

### 3) Abtrennung einzelner Erden aus Gemischen

#### Praseodym und Terbium

Bekanntlich können außer Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auch Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in höhere Oxyde überführt werden, allerdings bleibt bei den letzteren der Sauerstoff-Gehalt der durch einfaches Glühen an der Luft erhaltenen Präparate immer etwas unter dem für die Dioxyde berechneten. Erst durch Erhitzen mit O<sub>2</sub> unter Druck oder durch Oxydation in alkalischen Schmelzen gelingt es, PrO<sub>2</sub> zu erhalten; Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konnte bisher überhaupt noch nicht völlig bis zum TbO<sub>2</sub> oxydiert werden<sup>18)</sup>.

Im Gegensatz zum Ce ist es bisher weder beim Pr noch beim Tb gelungen, die Oxydation in wäßriger Lösung durchzuführen, was darauf hinweist, daß die Oxydationspotentiale der betreffenden vierwertigen Ionen sehr hoch liegen und in wäßrigem Medium sofort Zersetzung eintritt. Schon beim Ce macht sich dieser Effekt bemerkbar, indem bei Abwesenheit starker Komplexbildner langsam Reduktion unter O<sub>2</sub>-Abspaltung stattfindet. Die in diesem Zusammenhange interessierenden Oxydationspotentiale und ungefähren Beständigkeiten von Ce(IV)-Lösungen haben *Smith* und *Getz*<sup>19)</sup> gemessen:

Ce-Perchlorat .....	1,70–1,87 V je nach Säurekonzentration
Ce-Nitrat .....	1,61–1,56 V " " "
Ce-Sulfat .....	1,44–1,42 V " " "

Tabelle I

Während die Sulfat-Lösungen praktisch beständig waren, änderten sich die Titer von Nitrat- und Perchlorat-Lösungen im Laufe weniger Tage schon merklich.

Man hat nun versucht, in Schmelzen die Bildung der höheren Pr- und Tb-Oxyde zu erzwingen und dann deren unterschiedliches chemisches Verhalten zur Trennung von den dreiwertigen Erden auszunutzen. Von älteren Arbeiten ausgehend<sup>20, 21)</sup> untersuchte *Marsh*<sup>22)</sup> das Verhalten des Pr in Nitrat-Schmelzen näher. Erhitzt man Ceriterden-nitrate in NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>-Schmelzen, so wird bei 300–350° zunächst das Ce oxydiert und fällt fast vollständig als ziemlich reines CeO<sub>2</sub> aus, ohne PrO<sub>2</sub> in sein Gitter einzubauen. Dieses bildet sich erst bei Temperaturen von mehr als 410°, aber dann beginnen sich auch die anderen Erdnitratre schon zu den Oxyden zu zersetzen, und das entstehende komplizierte Gemisch ist für Trennungen wenig geeignet.

Es gelang *Marsh* folgendermaßen, zu besseren Trennungseffekten zu kommen: Ein vom Ce befreites rohes Nitrat-Gemisch wurde in einer NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>-Schmelze gelöst und zu dieser

Schmelze bei 440–450° langsam Cer(III)-nitrat zugegeben. Das dabei in der Schmelze vorhandene PrO<sub>2</sub> wurde von dem ausfallenden CeO<sub>2</sub> bevorzugt mitgerissen. Nach dem Lösen der erkalteten Schmelze in Wasser wurde filtriert, der unlösliche Rückstand vom Ce befreit und analysiert. Die Praseodymoxyd-Konzentration war auf 65–70% gegenüber 18% im Ausgangsmaterial gestiegen. Mit dem in Lösung gegangenen Anteil wurde der ganze Prozeß noch zweimal wiederholt; die Pr-ärmste Endfraktion enthielt schließlich nur noch 4% Praseodymoxyd.

Eine andere Methode zur Gewinnung von Pr und Tb gibt *Beck*<sup>23)</sup> an: Die Ceriterden-Oxyde oder -Hydroxyde werden in geschmolzenem KOH gelöst und das Pr elektrolytisch oder mit KClO<sub>3</sub> oxydiert. PrO<sub>2</sub> ist in der Schmelze unlöslich und sinkt zu Boden. Man gießt die Schmelze möglichst weitgehend vom Niederschlag ab und behandelt den Rückstand nach dem Erkalten zunächst mit Wasser, um überschüssiges KOH herauszulösen, und dann mit verdünnter Essigsäure, wodurch die dreiwertigen Erden weitgehend entfernt werden. Man soll so in einer Operation ein Pr-freies Nd erhalten können, während der PrO<sub>2</sub>-Niederschlag immer noch Verunreinigungen enthält. Tb soll in gleicher Weise mit KClO<sub>3</sub> oxydiert und aus Gemischen abgetrennt werden können.

Bei Nachprüfung dieser Angaben kam *Marsh*<sup>24)</sup> zu abweichenden Ergebnissen und zu einer anderen Deutung der sich abspielenden Reaktionen. Nach ihm sind die Oxyde der dreiwertigen Erden bei Abwesenheit von Wasser in KOH-Schmelzen unlöslich, dagegen lösen sich die Hydroxyde in gewöhnlichem, geschmolzenem KOH, welches etwa 15% Wasser enthält. Das bevorzugte Ausfallen von PrO<sub>2</sub> beim Oxydieren dieser Schmelzen wird nun durch Unterschiede in den Entwässerungstemperaturen von Pr-Hydroxyd und Nd-Hydroxyd hervorgerufen<sup>25)</sup>; das bei niedriger Temperatur gebildete Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird sogleich in PrO<sub>2</sub> überführt. Die guten Trennungsergebnisse von *Beck* konnten jedoch nicht erreicht werden, sondern sowohl beim Pr wie auch beim Tb zeigten sich nur Anreicherungseffekte. Einer Anwendung dieser Methode in größerem Maßstabe stehen außerdem noch die hohen Kosten und die Frage des Tiegelmateriale entgegen.

Trotz aussichtsreicher Versuche und trotz der großen Bedeutung, die vor allem einer leistungsfähigen Pr-Nd-Trennung zukommt, ist also dieses Problem bisher nur unvollkommen gelöst.

#### Samarium, Europium, und Ytterbium

Wie *Maignon* und *Cazes*<sup>26)</sup> bereits 1906 beobachteten, kann SmCl<sub>3</sub> mit Wasserstoff bei höherer Temperatur zum SmCl<sub>2</sub> reduziert werden, und 1911 erhielten *Urban* und *Bourion*<sup>27)</sup> ganz analog EuCl<sub>2</sub>; Verbindungen des zweiwertigen Ytterbiums wurden dagegen erst viel später von *Klemm* und *Schülth*<sup>28)</sup> auf Grund theoretischer Überlegungen und etwa gleichzeitig von *Jantsch, Skalla* und *Jawurek*<sup>29)</sup> durch systematische Untersuchungen dargestellt. Auf der Reduzierbarkeit dieser drei Erden beruht nun eine ganze Reihe von Trennungsmethoden, die vor allem in den letzten Jahren mit großem Erfolge ausgearbeitet wurden.

Am leichtesten läßt sich Europium über die zweite Wertigkeitsstufe aus Gemischen der SE entfernen. Wäßrige Eu(II)-Lösungen sind bei Ausschluß von Luftsauerstoff praktisch beständig, da das Reduktionspotential mit –0,43 Volt *McCoy*<sup>30)</sup>; vgl. auch *Laitinen* und *Taebel*<sup>31)</sup>) verhältnismäßig wenig unedler als das des Wasserstoffes ist. Man kann elektrolytisch an Hg-Kathoden<sup>30, 32–35)</sup> oder mit Zn bzw. Zn-Amalgam<sup>36)</sup> reduzieren. Das Eu(II)-Ion ähnelt im chemischen Verhalten den Erdalkalitionen. Bei SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Zusatz fällt schwer lösliches EuSO<sub>4</sub> ziemlich frei von dreiwertigen Erden aus, und bereits nach wenigen Wiederholungen der Fällung hat man reine Eu-Präparate. Infolge der nicht zu vernachlässigenden Löslichkeit des Niederschlages treten jedoch immer gewisse Verluste ein, die sich aber durch

<sup>13)</sup> Z. Anorg. Chem. 164, 214 [1927].

<sup>14)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 71, 1894 [1949].

<sup>15)</sup> Naturwiss. 36, 344 [1949].

<sup>16)</sup> Z. anorg. Chem. 250, 72 [1942].

<sup>17)</sup> „In Inorganic Syntheses“, Vol. II, S. 46. McGraw-Hill, Book Co., New York 1946.

<sup>18)</sup> J. K. Marsh, J. Chem. Soc. [London] 1946, 15.

<sup>19)</sup> Ind. Engng. Chem. Anal. Edit. 10, 191 [1938]; 12, 339 [1940].

<sup>20)</sup> A. A. Noyes u. W. C. Bray: A System of Qualitative Analysis for the Rare Elements. McMillan, New York 1927, S. 454.

<sup>21)</sup> B. Brauner, Coll. Trav. Chim. Tchecoslovaquie 5, 279 [1933].

<sup>22)</sup> J. Chem. Soc. [London] 1946, 17.

<sup>23)</sup> Diese Ztschr. 52, 536 [1939].

<sup>24)</sup> J. Chem. Soc. [London] 1946, 20.

<sup>25)</sup> H. B. Weiser u. W. O. Milligan, J. Phys. Chem. 42, 673 [1938].

<sup>26)</sup> C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 142, 83 [1906]; Ann. chim. phys. [8]; 8, 417 [1906].

<sup>27)</sup> C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 153, 1155 [1911].

<sup>28)</sup> Z. anorg. Chem. 184, 352 [1929].

<sup>29)</sup> Ebenda 201, 207 [1931].

<sup>30)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 53, 1577 [1936].

<sup>31)</sup> Ind. Engng. Chem. Anal. Edit. 13, 825 [1941].

<sup>32)</sup> L. F. Yntema, J. Amer. Chem. Soc. 52, 2782 [1930].

<sup>33)</sup> J. K. Marsh, J. Chem. Soc. [London] 1934, 1972.

<sup>34)</sup> A. Brukl, diese Ztschr. 49, 159 [1936].

<sup>35)</sup> W. Kapfenberger, Z. analyt. Chem. 105, 199 [1937].

<sup>36)</sup> H. N. McCoy, J. Amer. Chem. Soc. 57, 1756 [1935]; 58, 2279 [1936].

isomorphen Einbau des  $\text{EuSO}_4$  in gleichzeitig gefälltes  $\text{BaSO}_4$  (*Selwood*<sup>37)</sup>) oder  $\text{SrSO}_4$ <sup>34)</sup> weitgehend verringern lassen. Geringe Eu-Mengen entgehen allerdings immer der Fällung.

Für die endgültige Reinigung bereits angereicherter Präparate mit etwa 70% Eu gibt *McCoy*<sup>38)</sup> eine weitere Methode an, deren Wirksamkeit von *Marsh*<sup>39)</sup> bestätigt wird. Man leitet in eine  $\text{EuCl}_2$ -Lösung  $\text{HCl}$ -Gas ein; das in starker Salzsäure schwer lösliche  $\text{EuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  fällt dann völlig rein aus. Eine ebenfalls zur Abtrennung geringer Reste anderer Erden geeignete Arbeitsweise beschreiben *Wilkinson* und *Hicks*<sup>40)</sup>: Eu wird in salzsaurer Lösung mit Zn-Amalgam reduziert, und anschließend fällt man die dreiwertigen Erden mit Carbonat-freiem Ammoniak aus, während  $\text{Eu(II)}$  in Lösung bleibt.

Die Gewinnung reiner Ytterbium-Präparate geschieht ähnlich wie beim Eu über das  $\text{Yb(II)}$ -Sulfat. Da das Reduktionspotential des Yb bei ca.  $-1,15$  Volt liegt<sup>41)</sup>, sind die wäßrigen  $\text{Yb(II)}$ -Lösungen – besonders bei größerer H-Ionenkonzentration – aber schon recht instabil. Man reduziert daher am besten elektrolytisch in schwach sauren,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltigen Lösungen an Hg-Kathoden, wobei man die Anwesenheit von Schwermetallspuren vermeiden muß, um die Überspannung des Wasserstoffes nicht herabzusetzen. Reduktion mit Zn ist nicht mehr möglich (Reduktionspotential  $-0,76$  V). Die Methode wurde zuerst von *Ball* und *Yntema*<sup>42)</sup> angegeben und später von *Prandl*<sup>43)</sup>, *Pearce* und Mitarbeitern<sup>44)</sup>, *Brukl*<sup>45)</sup> und *Marsh*<sup>46)</sup> weiter ausgearbeitet. Die Ausbeute kann durch während der Elektrolyse ausgefälltes  $\text{SrSO}_4$  erhöht werden, trotzdem bleiben aber immer noch ca. 3 g  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ /l Elektrolyt gelöst. Die Reinheit der Niederschläge ist sehr hoch; aus einem Gemisch mit 66%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  erhielt *Brukl* bereits nach der zweiten Sulfat-Fällung ein röntgenspektroskopisch reines Produkt.

Während die Beständigkeit der  $\text{Yb(II)}$ -Lösungen gerade noch ausreicht, um eine annähernd vollständige Ausfällung von  $\text{YbSO}_4$  zu ermöglichen, läßt sich Samarium in wäßriger Lösung praktisch nicht mehr reduzieren, da die Zersetzungsgeschwindigkeit der  $\text{Sm(II)}$ -Lösungen zu groß ist. Erst durch Verwendung von organischen Lösungsmitteln, in denen sowohl die  $\text{Sm}^{2+}$ - als auch die  $\text{H}^+$ -Konzentration stark verringert ist, konnte diese Schwierigkeit überwunden werden. Die Trichloride der SE sind im Gegensatz zum  $\text{SmCl}_2$  in Alkohol löslich, aber obwohl bereits *Maignon* und *Cazes*<sup>26)</sup> dies Verhalten zur Abtrennung des Sm auszunutzen vorschlugen, gelang es erst 1939, ein präparatives Verfahren auf dieser Grundlage auszuarbeiten. *Brukl*<sup>47)</sup> löste die wasserfreien Trichloride eines Ce-Erden-Gemisches in abs. Alkohol und reduzierte Sm selektiv mit Sr- oder Ca-Amalgam, wobei das rote  $\text{SmCl}_2$  ausfiel. Nach der ersten Reduktion eines 55proz. Ausgangsmaterials wurde bereits ein Produkt mit 91% Sm erhalten. Dieses gab nach einer erneuten Reduktion ein 95,8proz. Präparat, welches außer 4% Eu nur noch 0,2% Gd enthielt und mit anderen Methoden leicht vom Eu befreit werden konnte. *Clifford* und *Beachell*<sup>48)</sup> änderten später dieses Verfahren etwas ab, indem sie die wasserhaltigen Chloride in Alkohol oder Alkohol-Dioxan-Mischungen lösten und das Sm mit Mg + HCl reduzierten. So konnte aus einem Erdgemisch mit 3% Sm in einer Operation ein 55proz. Präparat erhalten werden.

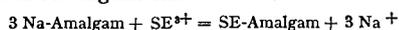
Ein völlig anderes Abtrennungsverfahren für die Elemente Sm, Eu und Yb gründet sich auf das unterschiedliche Verhalten der Metalle gegenüber Quecksilber. Wie *Klemm* und *Bommer*<sup>49)</sup> sowie *Bommer* und *Hohmann*<sup>50)</sup> fanden, fügen sich die Atomvolumina des Sm, Eu und Yb nicht in die Atomvolumenkurve der anderen, nur dreiwertig auftretenden Erden ein, sondern liegen wesentlich höher. Magnetische Messungen zeigten, daß diese drei Elemente im Gegensatz zu allen anderen Erden als

Metalle i. w. zweiwertige Ionen enthalten. Diese Befunde lassen Verschiedenheiten der Bildungstendenz und der Stabilität der Amalgame in der Reihe der SE verständlich erscheinen.

*Brukl*<sup>51), 47)</sup> hatte als erster eine Anreicherung von Sm bei der elektrolytischen Herstellung von Amalgamen aus wäßrigen Lösungen der Erden beobachtet, konnte aber die Ergebnisse nicht reproduzieren. Später elektrolysierten *McCoy*<sup>52)</sup> und *McCoy* und *Hammond*<sup>53)</sup> schwach alkalische, Citrat-haltige Lösungen von unreinem Eu- und Yb-Acetat an Hg-Kathoden und erhielten in guter Ausbeute die betreffenden Amalgame, wobei aus einem ca. 95proz. Yb-Präparat in einer Operation ein spektroskopisch reines Produkt gewonnen wurde. Von Vorteil gegenüber älteren Verfahren war die Möglichkeit, das Eu auch bei geringen Konzentrationen (ca. 1%) aus Gemischen isolieren zu können.

Entscheidende Verbesserungen der Amalgam-Methode konnte aber erst *Marsh*<sup>54), 39)</sup> auf Grund folgender Beobachtungen ausarbeiten:

1) Man braucht die Amalgame nicht elektrolytisch herzustellen, sondern kann sie schon durch Schütteln der SE-Lösungen mit Na-Amalgam nach der Reaktion



erhalten. Derartige Austauschreaktionen waren früher nur bei ein- und zweiwertigen Ionen bekannt.

2) Die Amalgambildung läßt sich viel leichter in schwach saurer als in alkalischer Lösung durchführen, da in letzterer die Konzentration der SE-Ionen nur verschwindend gering sein kann, die Reaktion aber durch Erhöhung der SE-Ionenkonzentration begünstigt wird. Andererseits muß man darauf achten, daß die Lösung nicht zu stark sauer ist, denn bei  $\text{p}_\text{H} < 4$  werden die SE-Amalgame schon schnell wieder zersetzt, was die früheren Mißerfolge bei derartigen Versuchen erklärt.

3) Besonders leicht werden die Amalgame des Sm, Eu und Yb erhalten, etwas schwieriger die des La, Ce, Pr und Nd; vom Gd gehen nur unbedeutende Spuren, von den folgenden Erden mit Ausnahme von Yb keine nachweisbaren Mengen ins Hg. Allgemein nimmt die Tendenz zur Amalgambildung bei den Erden mit steigender Ordnungszahl ab. Obwohl die Amalgame des Sm und Eu sich leichter bilden als die der anderen Ce-Erden, sind sie merkwürdigerweise schneller durch Säure wieder zersetzbar als diese, so daß sich auf Grund dieses Verhaltens zusätzliche Trennungsmöglichkeiten ergeben.

Am einfachsten läßt sich Ytterbium nach der Amalgam-Methode gewinnen, da die üblichen Verunreinigungen sämtlich in der Wasserschicht bleiben. Man schüttelt die schwach essigsäure Lösung der Acetate mit mehreren Portionen ca. 0,5proz. Natriumamalgams jeweils einige Minuten, wobei man im ganzen etwa 150% der theoretisch benötigten Na-Menge verwendet. Während jeder Extraktion muß man etwas Essigsäure nachgeben, da in einer Nebenreaktion NaOH gebildet wird. Es ist nicht zweckmäßig, so lange zu schütteln, bis alles Na verbraucht ist, da dann leicht ein Teil des Yb unter Bildung von  $\text{Yb(II)}$ -Ionen und Grünfärbung der Wasserschicht wieder aus dem Quecksilber herausgelöst wird. Der Yb-Gehalt des Amalgams darf nicht über ca. 1% ansteigen, andernfalls tritt Verfestigung ein. Schließlich vereinigt man die Amalgam-Portionen und löst aus ihnen das Yb mit verdünnter Salzsäure wieder heraus. Will man Yb möglichst vollständig aus einem Yttererd-Gemisch extrahieren, so muß man die Lösung bis zu zwanzigmal mit Na-Amalgam schütteln und wiederholt die Wasserschicht von dem in großen Mengen gebildeten Na-Acetat befreien, welches sonst die Reaktion zum Stillstand kommen läßt. Mit dieser Methode konnte *Marsh* den Yb-Gehalt eines Cp-Präparates bis auf 0,0033% herabdrücken; andererseits wurden aus einem 97proz.  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  durch eine einzige Extraktion spektroskopisch reine Produkte mit Ausbeuten von ca. 70–95% erhalten. Nach *Moeller* und *Kremers*<sup>55)</sup> sind die Ausbeuten noch besser, wenn man an Stelle von Acetaten die Chloride oder Perchlorate als Ausgangsstoffe nimmt. Die Acetate dürften aber wegen der leichteren  $\text{p}_\text{H}$ -Einstellung der Lösungen bequemer zu handhaben sein.

<sup>37)</sup> Ebenda 57, 1145 [1935].

<sup>38)</sup> Ebenda 59, 1131 [1937].

<sup>39)</sup> J. Chem. Soc. [London] 1943, 531.

<sup>40)</sup> Physic. Rev. 75, 1370 [1949].

<sup>41)</sup> H. A. Laitinen, J. Amer. Chem. Soc. 64, 1133 [1942].

<sup>42)</sup> Ebenda 52, 4264 [1930].

<sup>43)</sup> Z. anorg. Chem. 209, 13 [1932].

<sup>44)</sup> D. W. Pearce, T. T. Quirk u. B. S. Hopkins, Amer. J. Sci. [5], 30, 116 [1935]; D. W. Pearce, C. R. Naess u. B. S. Hopkins, Trans. Amer. Electrochem. Soc. 69, 557 [1936].

<sup>45)</sup> Diese Ztschr. 50, 25 [1937].

<sup>46)</sup> J. Chem. Soc. [London] 1937, 1367.

<sup>47)</sup> Diese Ztschr. 52, 151 [1939].

<sup>48)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 70, 2730 [1948].

<sup>49)</sup> Z. anorg. Chem. 231, 138 [1937].

<sup>50)</sup> Ebenda 241, 268 [1939].

<sup>51)</sup> Diese Ztschr. 51, 192 [1938].

<sup>52)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 63, 1622 [1941]; 63, 3432 [1941].

<sup>53)</sup> Ebenda 64, 1009 [1942].

<sup>54)</sup> J. Chem. Soc. [London] 1942, 398; 1942, 523; 1943, 8.

<sup>55)</sup> Ind. Engng. Chem. Anal. Edit. 17, 798 [1945].

Samarium und Europium bilden noch leichter Amalgame als Yb. Wenn das Ausgangsgemisch viel Sm enthält, extrahiert man am besten mit 0,2–0,3proz. Na-Amalgam bei  $p_H \sim 8$ . Ist Nd oder Gd Hauptbestandteil, so wählt man günstiger  $p_H = 4-5$ . Am Ende jeder Extraktion muß noch etwa 10% des Na unverbraucht sein, andernfalls geht etwas Sm in die wäßrige Lösung zurück. Sm-Amalgame, welche etwas Nd oder Gd enthalten, kann man mit  $H_2O$  oder Säuren fraktioniert zersetzen und so das Sm herauslösen, bevor nennenswerte Mengen der letzteren Elemente mit in die wäßrige Phase gehen. Nach dieser Methode wurde u. a. der Nd-Gehalt eines Sm-Präparates von 70 auf 0,01% erniedrigt, und ein Gd-Präparat konnte bis auf 0,001% vom Sm befreit werden.

Europium geht mit dem Sm ins Hg und kann so vom Nd oder Gd abgetrennt werden. Zersetzt man das Sm + Eu-haltige Amalgam mit einer verdünnten Lösung von Essigsäure +  $H_2SO_4$ , so geht Sm dreiwertig in Lösung, und es bildet sich ein Niederschlag von  $EuSO_4$ . Größere Eu-Mengen im Ausgangsmaterial trennt man aber am besten nach anderen Methoden vorher ab.

Allgem. bietet die Amalgam-Extraktion gegenüber den älteren Methoden mehrere Vorteile: Einmal braucht die Reinigung von Sm-Präparaten nicht mehr nach der umständlicheren Methode von *Bruckl* durchgeführt zu werden, z. a. gelingt es, auch geringe Mengen der drei Elemente aus Gemischen herauszuholen und so die Reinigung der Nachbarerden wesentlich zu erleichtern und schließlich ist dies der schnellste Weg zur Reinigung von Sm, Eu und Yb.

### Scandium

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Scandiums, welches in der Natur meist nur in sehr geringer Konzentration vorhanden ist, kommen hauptsächlich Wolframit-Rückstände in Frage; SE-Mineralien enthalten meist keine nennenswerten Sc-Mengen. Zur ersten Anreicherung empfiehlt sich die Fällung mit Oxalsäure oder Flußsäure, wobei allerdings wegen der merklichen Löslichkeit der Niederschläge mit Verlusten zu rechnen ist. Die Fällung als Ammonium-scandium-tartrat ist in dieser Hinsicht günstiger, dürfte aber bei den großen Mengen an Material, die man in Arbeit nehmen muß, zu kostspielig sein.

Die Reinigung bereits angereicherter Rohprodukte wurde früher hauptsächlich durch Fällung mit Thiosulfat oder Ammoniumtartrat sowie über das Doppelcarbonat und Doppelfluorid oder durch Sublimation des Acetylacetonates durchgeführt. Wirksamer als alle älteren Verfahren ist aber die Extraktion des Scandium-rhodanids aus wäßriger Lösung mit Äther<sup>66</sup>). Geht man von einer Lösung aus, die 0,2–0,3 normal an HCl und etwa 7 normal an  $NH_4SCN$  ist, so sind nach einmaliger Extraktion 95% des Sc im Äther (bei Volumengleichheit beider Schichten nach dem Schütteln). Von den gewöhnlichen Verunreinigungen begleiten nur Fe, Al und ein Teil des Zr das Sc; Alkalien, Erdalkalien, die anderen SE, Mn, Ti und Th bleiben fast vollständig in der Wasserschicht, und durch fraktioniertes Schütteln kann man Sc-Präparate beliebig hoher Reinheit mit quantitativer Ausbeute gewinnen.

Eine weitere wichtige Trennungsmethode beruht auf der großen Löslichkeit des Sc-Chlorids in konz. HCl<sup>67</sup>). Leitet man bei 0° HCl-Gas bis zur Sättigung in die Lösung ein, so fällt Aluminium als  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  vollständig aus, ohne daß Sc in das Gitter des Niederschlages eingebaut wird. Man kann also auch große Mengen von Al auf diese Weise vom Sc trennen. Gleichzeitig werden dabei auch die Ce- und Y-Erden weitgehend mit ausgefällt.

*Burstall*, *Davies*, *Linstead* und *Wells*<sup>68</sup>) reinigen Sc durch Chromatographie an Cellulose. *Ostroumov*<sup>69</sup>) fällt durch genaue  $p_H$ -Einstellung mit Pyridin Sc-Hydroxyd vor den Y-Erden aus (Fällungs- $p_H = 4,9$  gegen 6,3 beim Cp), muß jedoch die Fällung wiederholen, um reine Produkte zu erhalten. Diese beiden Methoden dürften aber zum mindesten beim Arbeiten im präparativen Maßstabe den vorher beschriebenen unterlegen sein.

<sup>66</sup>) *W. Fischer* u. *R. Bock*, *Z. anorg. Chem.* 249, 146 [1942].

<sup>67</sup>) *W. Fischer*, *J. Wernet* u. *M. Zumbusch-Pfisterer*, *Z. anorg. Chem.* 258, 157 [1949].

<sup>68</sup>) *Nature* [London] 163, 64 [1949].

<sup>69</sup>) *Zhur. Anal. Khim.* 3, 153 [1948]; (*Chem. Abstr.* 1948, 7655).

## 4) Die Stellung des Yttriums in der Reihe der Seltenen Erden

Trotz seines niedrigeren Atomgewichtes ordnet sich das Yttrium hinsichtlich der chemischen Eigenschaften im allgemeinen etwa beim Holmium in die Reihe der Lanthaniden ein. Der Grund ist nach *Goldschmidt* darin zu sehen, daß der Ionenradius des Y sehr nahe bei dem des Ho liegt. Allerdings wurde auch eine ganze Anzahl von Abweichungen von der Reihenfolge Dy-Y-Ho gefunden, von denen einige in Tabelle 2 wiedergegeben sind; zum Vergleich ist auch die gewöhnliche Reihenfolge mit angeführt.

	Reihenfolge	Literatur
Ionenradien .....	Dy-Y-Ho	<i>Goldschmidt</i> <sup>60</sup> )
Frakt. Kryst. d. bas. Nitrate .....	Dy-Y-Ho	<i>Feit</i> <sup>61</sup> )
Frakt. Kryst. d. Bromate .....	Ho-Y-Er	<i>Feit</i> <sup>62</sup> )
Atomvolumina .....	Nd-Y-Gd	<i>Klemm</i> u. <i>Bommer</i> <sup>63</sup> )
Löslichk. d. Cyanoferrate(III) .....	Nd-Y-Sm	<i>Prandtl</i> u. <i>Mohr</i> <sup>62</sup> )
Nitrihydrolyse .....	Nd-Y-Sm	<i>Hughes</i> u. <i>Hopkins</i> <sup>63</sup> )
NaOH-Fällung .....	Nd-Y-Sm	<i>Britton</i> <sup>64</sup> )
Chromatogr. Adsorpt. an $Al_2O_3$ .....	Pr-Y-Sm	<i>Lindner</i> u. <i>Peter</i> <sup>65</sup> )
Chromatogr. Adsorpt. an $Al_2O_3$ .....	Y-La-Ce	<i>Erämetsä</i> , <i>Sahama</i> u. <i>Kanula</i> <sup>66</sup> )

Tabelle 2

Eine eingehende Untersuchung über die Stellung des Y bei der  $NH_3$ -Fällung liegt von *M. Trombe*<sup>67</sup>) vor. Die Fällungen wurden dabei durch Einleiten eines geringe Mengen von  $NH_3$ -Gas enthaltenden Luftstromes in Nitrat-Lösungen einzelner Erden durchgeführt. Dadurch werden hohe Konzentrationen des Fällungsmittels an der Eintropfstelle vermieden, und das Volumen der Lösung bleibt während der Fällung konstant. *Trombe* bestimmte nun die Fällungs- $p_H$ -Werte verschiedener Erden in Abhängigkeit von ihrer Konzentration in der Ausgangslösung. Wie man bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes erwarten sollte, wurde mit abnehmender Erdenkonzentration ein Anstieg des Fällungs- $p_H$ -Wertes gefunden. Überraschenderweise war dieser Anstieg nun nicht bei allen Erden gleichmäßig, sondern beim Y stärker als bei den anderen Erden, so daß dieses Element je nach seiner Konzentration eine ganz verschiedene Stellung in der Basizitätsreihe einnimmt.

Die Abweichungen vom normalen, durch die Ionenradien bedingten Verhalten sind verständlich, wenn man berücksichtigt, daß infolge der niedrigen Ordnungszahl die Elektronendichte des Y sich stark von der des Ho oder Er unterscheiden muß. Die durch den Ionenradius bedingte Reihenfolge kann daher durch sekundäre Effekte verschoben werden<sup>68</sup>). Da in den natürlichen Yttererd-Gemischen das Y meist in großer Menge (ca. 50–70%) vorhanden ist und sich nur sehr schwer vom Ho, Er und Dy trennen läßt, kommt diesen Unregelmäßigkeiten eine große praktische Bedeutung zu. So konnte *F. Trombe*<sup>69</sup>) durch fraktionierte Hydroxyd-Fällung unter Einleiten von stark verdünntem  $NH_3$ -Gas schnell zu 99proz. Y-Präparaten kommen. Auch die Fällungen mit Cyanoferrat(III)<sup>68, 70</sup>) oder mit Cyanoferrat(II)<sup>71, 72</sup>) sind zur Abtrennung des Y wiederholt benutzt worden.

Ein Nachteil dieser Methoden ist jedoch die Bildung von Niederschlägen, die sich in größeren Mengen nur schwierig filtrieren lassen und die z. T. nur umständlich aufgearbeitet werden können. Verbesserung der bekannten oder Ausarbeitung günstigerer neuer Verfahren ist daher wünschenswert.

## 5) Systematische Trennungsmethoden

### Fraktionierte Krystallisation und Fällung

Die klassischen Methoden der präparativen Chemie der SE, fraktionierte Krystallisation und fraktionierte Fällung, werden wegen des überaus großen Arbeitsaufwandes und

<sup>60</sup>) *Ber. dtsch. chem. Ges.* 60, 1263 [1927].

<sup>61</sup>) *Z. anorg. Chem.* 243, 276 [1940].

<sup>62</sup>) *Ebenda* 237, 160 [1938].

<sup>63</sup>) *J. Amer. Chem. Soc.* 55, 3121 [1933].

<sup>64</sup>) *J. Chem. Soc. [London]* 127, 2142 [1925].

<sup>65</sup>) *Z. Naturforsch.* 1, 67 [1946].

<sup>66</sup>) *Ann. Acad. Sci. Fennicae Ser. A*, 57, No. 3 [1941].

<sup>67</sup>) *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* 216, 888 [1943].

<sup>68</sup>) *J. K. Marsh*, *J. Chem. Soc. [London]* 1947, 118.

<sup>69</sup>) *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* 215, 539 [1942].

<sup>70</sup>) *W. Prandtl* u. *S. Mohr*, *Z. anorg. Chem.* 236, 243 [1938].

<sup>71</sup>) *W. Prandtl*, *ebenda* 143, 277 [1925].

<sup>72</sup>) *Th. Moeller* u. *H. E. Kremers*, *J. Amer. Chem. Soc.* 66, 307 [1944].

der sehr schlechten Ausbeuten nur noch selten benutzt. In neuerer Zeit hat *Feit*<sup>61)</sup> durch vier Jahre lang fortgesetztes Krystallisieren der Bromate und basischen Nitate eines Yttererd-Gemisches einige Gramme eines sehr reinen Holmiums (ca. 99,9%) dargestellt. Dazu waren über 10000 einzelne Krystallisationen nötig, obgleich das Ausgangsmaterial bereits durch eine Reihe von vorausgegangenen Operationen stark angereichert gewesen war.

Zur Gewinnung von Tb, Dy und Ho verwendet *Marsh*<sup>73)</sup> die fraktionierte Fällung der Dimethylphosphate. Diese interessanten Salze, die sich durch relativ große Löslichkeitsunterschiede auszeichnen, wurden schon mehrfach zur Fraktionierung der Yttererden benutzt<sup>74)</sup>. Sie werden durch Erwärmen der kalt gesättigten Lösungen ausgefällt; wenn man dabei die Temperatur nur auf 40–50° steigert, läßt sich Hydrolyse weitgehend vermeiden.

Die auf Basizitätsunterschieden beruhenden Trennungsvorgänge sind überaus häufig bearbeitet worden; in einer ausführlichen Übersicht geben *Moeller* und *Kremers*<sup>75)</sup> über 450 Literaturzitate an! Zum Vergleich der Basizitäten verschiedener Erden benutzt man als Maßstab zweckmäßig die  $p_H$ -Werte bei Beginn der Hydroxyd-Fällung. *Moeller* und *Kremers*<sup>76)</sup> haben, Arbeiten verschiedener älterer Autoren fortsetzend, diese Größen unter Innehaltung vergleichbarer Versuchsbedingungen gemessen. Die schon lange bekannte Reihenfolge – mit zunehmendem Ionenradius bzw. fallender Ordnungszahl erhöht sich der Fällungs- $p_H$ -Wert – wurde erneut bestätigt. Y lag bei den angewandten Bedingungen entsprechend seinem Ionenradius zwischen Gd und Er (betreffs Abweichungen bei der  $NH_3$ -Fällung s. o.). Wie sich in Übereinstimmung mit den präparativen Erfahrungen ergab, sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Erden so gering, daß auch bei fraktionierter Fällung nur mäßige Trennungen zu erwarten sind. Insbes. ist es aussichtslos, Sm-Eu-Gd oder Tm-Yb-Cp auf diese Weise voneinander trennen zu wollen.

Am günstigsten liegen die Verhältnisse noch beim La, von dem sich die anderen Ce-Erden durch Hydroxyd-Fällung verhältnismäßig leicht entfernen lassen. Bei einem Vergleich verschiedener La-Nd-Trennungsmethoden erzielte *Selwood*<sup>77)</sup> mit der von *Prandtl* und *Huttner*<sup>78)</sup> angegebenen  $NH_3$ -Fällung bei Gegenwart von Ammonium- und Cadmiumnitrat die besten Ergebnisse; dies Verfahren ist etwa ebenso wirksam wie die Krystallisation der Mg-Doppelnitrate (vgl. *Fischer* und *Chalybäus*<sup>79)</sup>).

Der schon beim Y erfolgreich angewandte Kunstgriff der Fällung mit verd.  $NH_3$ -Gas ist auch beim La von Nutzen. *F. Trombe*<sup>80)</sup> erhielt so aus einem 50proz. Ausgangsmaterial zwei La-Fraktionen mit je 40% Ausbeute, von denen die eine ein 98proz. und die andere ein 99,7proz.  $La_2O_3$  ergab.

*Beck*<sup>81)</sup> sowie *Beck* und *Gasser*<sup>82)</sup> empfehlen fraktionierte Fällung der Ce-Erden bei Gegenwart des Komplexbildners Trilon, wodurch Verstärkung der Löslichkeitsunterschiede erreicht wird. Genauere Analysendaten fehlen aber noch.

### Fraktionierte Verteilung

Von *Fischer*, *Dietz* und *Jübermann*<sup>83)</sup> wurde die fraktionierte Verteilung von SE-Verbindungen zwischen wäßrigen Lösungen und einem organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel eingehend geprüft und erstmalig präparativ durchgeführt. Die Vorteile sind darin zu sehen, daß die einzelnen Operationen sehr schnell ausgeführt und ohne weiteres wiederholt werden können; Störungen durch Mitreißen und Mischkrystallbildung fallen fort, und man kann sowohl sehr kleine wie auch sehr große Substanzmengen bequem verarbeiten.

Bei der praktischen Durchführung von Trennungen durch Verteilung läßt man i. a. in einer Füllkörpersäule Ausgangslösung und Extraktionsmittel im Gegenstrom einander entgegenfließen. Ein Teil der zu trennenden Stoffe wird dann vom Extraktionsmittel aufgenommen und von

dem in der ursprünglichen Lösung zurückbleibenden Rest entfernt. Bei dieser Arbeitsweise muß man aber die folgenden Nachteile als gegeben hinnehmen:

1) Man kann Gemische prinzipiell nur in zwei Teile zerlegen, müßte also mit den 10–15 Bestandteile enthaltenden SE-Mischungen die Extraktion vielfach wiederholen.

2) Will man zwei Stoffe voneinander trennen, deren Verteilungskoeffizienten sich nur wenig unterscheiden, so muß das Volumenverhältnis der einander entgegenfließenden flüssigen Phasen sehr genau konstant gehalten werden. Z. B. möge bei einer Einzelextraktion beim Volumenverhältnis 1:1 der eine Stoff eines Gemisches zu 48% in die organische Phase gehen und der andere zu 52%. Dann ist in einer Säule – je nach deren Wirksamkeit – eine mehr oder weniger weitgehende Trennung möglich. Ändert sich aber während der Extraktion das Volumenverhältnis der durchfließenden Flüssigkeiten nur um 5%, so werden beide gelösten Stoffe von dem in größerer Menge durchfließenden Lösungsmittel bevorzugt mitgenommen und Trennung bzw. Ausbeute werden verschlechtert.

Da die zu erwartenden kleinen Unterschiede der Verteilungskoeffizienten der SE von vornherein erhebliche Schwierigkeiten in dieser Hinsicht wahrscheinlich machten, wurde ein anderes Verfahren gewählt, das auf dem sog. Gleichstromprinzip beruht (eine Übersicht über die verschiedenen Extraktionsmethoden gibt *Engelhard*<sup>84)</sup>). Eine größere Anzahl von Gefäßen („Stufen“) wurde mit gesättigter  $LiNO_3$ -Lösung beschickt; das erste Gefäß enthielt außerdem noch die Nitate der zu trennenden Erden. Dann wurde Diäthyläther der Reihe nach durch sämtliche Stufen fließen gelassen, wobei der Weitertransport durch Ausnutzen der Zentrifugalkraft der zum Mischen erforderlichen Rührer automatisch erfolgte. Nach der letzten Stufe wurde der Äther mit Wasser frei von Erden gewaschen und konnte dann im ersten Gefäß erneut in den Kreislauf eintreten (*Fischer*<sup>85)</sup>). Der Zusatz von  $LiNO_3$  zu den wäßrigen Phasen diente dazu, die Verteilung zu Gunsten des Äthers zu beeinflussen. Die Y-Erden, die bei diesen Versuchsbedingungen am besten in den Äther gehen, wanderten am schnellsten von Stufe zu Stufe weiter, während die Ce-Erden in den ersten Stufen zurückblieben. Das Verhältnis der Verteilungskoeffizienten zweier benachbarter Erden betrug ca. 1,5. Nach dieser Methode wurde aus 90proz. Rohgadolinium in 25 Stufen ein 99proz.  $Gd_2O_3$  mit ca. 30% Ausbeute hergestellt.

Auf Grund dieser Versuche verteilten später *Appleton* und *Selwood*<sup>86)</sup> SE-Rhodanide zwischen Wasser und n-Butanol, *Templeton* und *Peterson*<sup>87)</sup> sowie *Templeton*<sup>88)</sup> Nitate zwischen Wasser und n-Hexanol. Es ergaben sich Anreicherungen von Nd gegenüber La in der organischen Phase, aber reine Präparate wurden anscheinend nicht gewonnen.

### Adsorptions- und Ionenaustauschmethoden

Sehr intensiv sind in den letzten Jahren Adsorptions- und Ionenaustauschmethoden bearbeitet worden. Als erste erhielten *Erämetsä*<sup>89)</sup> sowie *Erämetsä*, *Sahama* und *Kanula*<sup>90)</sup> bei der chromatographischen Adsorption von Seltenen Erden an  $Al_2O_3$  und Silicagel ausgeprägte Trennungseffekte. Aus Nitrat-Lösungen wurden an  $Al_2O_3$  die am schwächsten basischen Y-Erden stärker als die Ce-Erden adsorbiert, aus Citrat-Lösungen war die Reihenfolge umgekehrt; besonders auffällig war, wie bereits erwähnt, das ungewöhnliche Verhalten des Y, welches vor dem La die Säule verließ.

*Croatto*<sup>91)</sup> und *Lindner*<sup>91)</sup> setzten später diese Arbeiten fort und erhielten z. T. noch bessere Trennungseffekte. Wegen der bekannten Schwierigkeiten, die die Chromatographie größerer Substanzmengen bietet, wurden jedoch immer nur wenige Milligramme der SE-Gemische verwendet und reine Präparate nicht in nennenswertem Umfang gewonnen.

Praktisch brauchbare Ergebnisse konnten erst bei Fällung der Säulen mit Ionenaustauschern erhalten werden. Diese haben den Vorteil einer wesentlich höheren Aufnahmefähigkeit und können außerdem in gröberer Körnung verwendet werden, wodurch sich Durchflußgeschwindigkeit und Stoffumsatz wesentlich erhöhen lassen.

<sup>73)</sup> J. Chem. Soc. [London] 1939, 554.

<sup>74)</sup> J. C. Morgan u. C. James, J. Amer. Chem. Soc. 36, 10 [1914].

<sup>75)</sup> Chem. Rev. 37, 97 [1945].

<sup>76)</sup> J. Physic. Chem. 48, 395 [1944].

<sup>77)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 55, 4900 [1933].

<sup>78)</sup> Z. anorg. Chem. 136, 289 [1924].

<sup>79)</sup> FIAT-Rev. Anorg. Chem. Bd. 23, S. 45.

<sup>80)</sup> C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225, 1156 [1947].

<sup>81)</sup> Helv. Chim. Acta 29, 357 [1946]; Mikrochem. 33, 344 [1948].

<sup>82)</sup> Analyt. Chim. Acta 3, 41 [1949].

<sup>83)</sup> Naturwiss. 25, 348 [1937]; D. R. P. 752865 Kl. 12g [1937].

<sup>84)</sup> In: Eucken-Jakob: Der Chemieingenieur Bd. III, 3, S. 198 [1939].

<sup>85)</sup> FIAT-Rev. Anorg. Chem. Bd. 28, S. 326.

<sup>86)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 63, 2029 [1941].

<sup>87)</sup> Ebenda 70, 3967 [1948].

<sup>88)</sup> Ebenda 71, 2187 [1949].

<sup>89)</sup> Bull. Comm. geol. Finlande 14, 36 [1939], durch Chem. Zbl. 1942, I, 2568.

<sup>90)</sup> Ric. sci. Progr. tecn. 12, 1197 [1941]; Atti reale ist. veneto sci. 102,

103 [1943], durch Chem. Abstr. 1949, 6941.

<sup>91)</sup> Naturwiss. 33, 369 [1946]; Z. Naturforsch. 2a, 329 [1947].

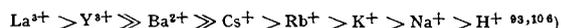
Einen ersten Versuch in dieser Richtung unternahmen *Russell* und *Pearce*<sup>92)</sup> mit einer Zeolithsäule, die mit einer SE-Lösung bis zur Sättigung („Durchbruch“) behandelt wurde. Dann wurde mit H<sub>2</sub>O und NaCl-Lösung eluiert. Die Ce-Erden waren bevorzugt durchgespült worden, und es ergaben sich zwar keine scharfen Trennungen, aber doch gute Anreicherungs-effekte.

Die entscheidenden Erfolge mit dieser Technik wurden jedoch erst später bei Versuchen zur Gewinnung der radioaktiven Spaltprodukte des Urans erzielt, wobei zur Lösung dieser Aufgabe Kunstharz-Ionenaustauscher verwendet wurden. Die von einer Arbeitsgruppe um *Boyd*<sup>93-96)</sup> entwickelte Methode wurde von *Cohn*, *Tompkins* und deren Mitarbeitern<sup>97-100)</sup> zur Trennung radioaktiver Erden in sehr kleinen Mengen verwendet und dann von *Spedding* und Mitarbeitern<sup>101-104)</sup> auf die Verarbeitung von 100 g-Proben übertragen. Wegen ihrer überragenden Bedeutung nicht nur für die Trennung der SE, sondern auch für sonstige analytische und präparative Probleme, soll auf diese Arbeiten etwas ausführlicher eingegangen werden (vgl. auch die Übersicht von *Lindner*<sup>105)</sup>).

Bei den Kunstharzaustauschern handelt es sich um hochpolymere, wasserunlösliche organische Stoffe, die eine große Anzahl freier Säuregruppen (z. B. COOH, SO<sub>3</sub>H, phenolisches OH) tragen. Bringt man eine bestimmte Menge eines solchen Harzaustauschers in die wäßrige Lösung eines anorganischen Salzes, z. B. NH<sub>4</sub>Cl, so wird ein Teil der NH<sub>4</sub>-Ionen der Lösung gegen H-Ionen des Harzes bis zum Erreichen eines Gleichgewichtes ausgetauscht. Es gilt:



wobei R ein Anion des unlöslichen Harzes bedeuten soll. Die Lage dieses Gleichgewichtes, auf welches das Massenwirkungsgesetz angewandt werden kann, ist je nach dem Kation verschieden, und geordnet nach fallender Festigkeit der Bindung an das Harz läßt sich die folgende Reihe aufstellen:



Durch Auswaschen mit einem großen Überschuß einer starken Säure kann man die adsorbierten Kationen verdrängen und den Austauscher wieder in die H-Form überführen.

Zur Trennung von Stoffgemischen hat sich die Übertragung der bei der Chromatographie üblichen Versuchsanordnung auf derartige Ionenaustauschprozesse als günstig erwiesen. Man füllt ein senkrecht stehendes Rohr mit dem fein zermahlenden Austauscher, wobei der Boden mit einer Siebplatte oder einem Glaswollepfropfen verschlossen wird. Eine bestimmte, nicht zu große Menge der zu trennenden Mischung wird nun als wäßrige Lösung auf die Säule gegeben; infolge des Austausches mit den H-Ionen des Harzes werden die Kationen in einer schmalen Adsorptionszone am oberen Ende der Säule gebunden, während die Hauptmenge des Austauschers sich unterhalb dieser Zone noch in der H-Form befindet. Eluiert man jetzt mit einer Säurelösung geeigneter Konzentration, so wird entsprechend dem Gleichgewicht (1) ein Teil der adsorbierten Ionen in Freiheit gesetzt und nach unten gespült. Gleichzeitig werden aber H-Ionen aus der Waschflüssigkeit entfernt, so daß die Metallionen wieder adsorbiert werden können, sowie sie den noch in der H-Form befindlichen Teil der Säule erreicht haben. Dieses Wechselspiel von Desorption und Adsorption wiederholt sich viele Male, bis die Substanz die Säule unten verläßt. Befindet sich in der Adsorptionszone nicht nur eine Ionenart, sondern ein Gemisch von Kationen mit verschiedener Affinität zum Austauscher, so werden – grob schematisch gesehen – beim Herabwaschen die am stärksten gebundenen Kationen als letzte desorbiert und als erste wieder adsorbiert, d. h. sie wandern gegenüber den schwächer gebundenen Ionen langsamer nach unten. Das Adsorptionsband verbreitert sich zunächst und wird schließlich in einzelne Zonen von einheitlicher Zusammensetzung aufgespalten, die sich mit verschiedener Geschwindigkeit abwärts bewegen und getrennt aufgefangen werden können.

Nach dieser Methode wurden z. B. von *Cohn* und *Kohn*<sup>107)</sup> Gemische von Na, K, Rb und Cs an Kunstharzsäulen adsorbiert und durch Auswaschen mit 0,15 n HCl getrennt.

Die Entfernung eines Kations von dem Austauscher kann aber auch noch auf andere Weise erreicht werden. Liegt z. B. das Austauschgleichgewicht

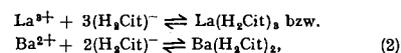


vor, so läßt sich außer durch Erhöhung der H<sup>+</sup>-Konzentration auch durch eine Erniedrigung der La<sup>3+</sup>-Konzentration in der wäßrigen Lösung das Gleichgewicht nach links verschieben und damit die Desorption des La bewirken.

Als erste haben *Russell* und Mitarbeiter (s. *Tompkins*, *Khym* und *Cohn*<sup>97)</sup>) nach diesem Prinzip aus einem an Kunstharz adsorbierten komplizierten Gemisch von U-Spaltprodukten Zr und Nb mit 0,5proz. Oxalsäure herausgewaschen. Diese beiden Elemente werden dabei selektiv in Oxalat-Komplexe überführt und so aus dem Gleichgewicht entfernt, während Alkalien, Erdalkalien und Seltene Erden unverändert adsorbiert bleiben.

Ganz analog wurde von *Tompkins*, *Khym* und *Cohn*<sup>97)</sup> die Trennung der SE von den Erdalkalien durch Desorption mit Citronensäure-Lösungen versucht. Erwartungsgemäß bildeten die SE mit Citrat leichter Komplexe als die Erdalkalien und konnten bevorzugt herabgewaschen werden. Eine Trennung trat aber nur ein, wenn die Waschflüssigkeit sich in einem bestimmten p<sub>H</sub>-Bereich befand, ein Verhalten, das folgendermaßen erklärt wird:

Außer den Austauschgleichgewichten (1) für die SE und die Erdalkalien sind von Bedeutung die Komplexbildungsgleichgewichte in der Lösung:



wobei nur die Abspaltung des ersten H-Ions aus der Citronensäure berücksichtigt werden soll. (Bei weitergehender Dissoziation wird an diesen qualitativen Betrachtungen nichts Grundsätzliches geändert). Die Verteilung eines Kations zwischen Austauscher und Lösung hängt also sowohl vom Adsorptions- als auch vom Komplexbildungsgleichgewicht ab. Ändert man den p<sub>H</sub>-Wert der Citrat-Lösung durch Zugabe von Säuren oder Basen, so kann man die für das Gleichgewicht (2) maßgebliche Konzentration an Citrat-Ionen beliebig verschieben. Damit läßt sich die Konzentration an Metallionen in der Lösung und so auch das Gleichgewicht (1), d. h. die adsorbierte Menge an SE bzw. Erdalkalien willkürlich verändern.

Bei p<sub>H</sub>-Werten ≤ 2 liegt Citronensäure fast völlig undissoziiert vor und kann daher auch kaum SE- oder Erdalkali-Ionen aus einer Lösung abfangen. In Übereinstimmung hiermit ergaben Versuche von *Schubert* und *Richter*<sup>108)</sup>, daß Citronensäure-Lösungen beim p<sub>H</sub>=2 keinen Einfluß auf die Adsorption von Ba-Ionen an Kunstharzaustauschern haben. Erhöht man den p<sub>H</sub>-Wert durch Zugabe von Ammoniak, so vergrößert sich infolge Bildung des stark dissoziierten Ammoniumsalzes die Citrat-Ionen-Konzentration. Da die SE mit Citrat wesentlich stärkere Komplexe bilden als die Erdalkalien, werden sie bevorzugt gebunden, und es genügt schon eine geringe Citrat-Ionen-Konzentration bzw. ein ziemlich niedriger p<sub>H</sub>-Wert, um sie von dem Harz zu desorbieren. Erhöht man den p<sub>H</sub>-Wert zu stark, so bilden auch die Erdalkalien Komplexe und werden ebenfalls eluiert, wodurch die Trennung wieder schlechter wird.

Bei den oben erwähnten Versuchen wurden zunächst die SE mit einer 5proz. Citronensäure-Lösung (50 g in 1 l Lösung) bei p<sub>H</sub>=3,00 und dann anschließend die Erdalkalien bei p<sub>H</sub>=6,00 desorbiert.

Der Trenneffekt erreicht also bei einem ganz bestimmten p<sub>H</sub>-Wert der zum Auswaschen benutzten Lösung ein Maximum. Weiterhin zeigt sich der überlegene Einfluß des Komplexbildungsgleichgewichtes auf die Trennung, denn bei normaler Elution z. B. mit Salzsäure-Lösung würden infolge der schwächeren Bindung an das Harz die Erdalkalien vor den SE die Säule verlassen, während diese Reihenfolge durch die Citrat-Lösung umgekehrt wird. Die Trennung wird durch Ausnutzen dieser Komplexbildung wesentlich verbessert, obwohl im vorliegenden Beispiel die beiden Trenneffekte gegeneinander arbeiten.

Nachdem die Bedeutung des p<sub>H</sub>-Einflusses erst einmal erkannt war, konnte die Methode mit Erfolg auch auf die SE selbst angewendet werden. Einerseits liegen dabei die Verhältnisse günstiger, da mit steigender Ordnungszahl die Erden sowohl schwächer vom Austauscher gebunden werden, als auch mit Citrat festere Komplexe geben. Im Gegensatz zum vorigen Beispiel verstärken sich also hier die beiden für die Trennung wirksamen Effekte. Andererseits sind aber benachbarte Erden chemisch so außerordentlich ähnlich, daß erst die Berücksichtigung einer ganzen Anzahl von weiteren Faktoren zum Erfolge führte.

Die Versuche wurden zunächst mit Säulen aus „Amberlit“, einem Methylsulfosäure-Gruppen enthaltenden Phenol-Formaldehydharz durchgeführt; später zeigte sich ein anderes Harz mit aromatischen Kernsulfosäuregruppen, „Dowex 50“,

<sup>108)</sup> Ebenda 70, 4259 [1948].

<sup>92)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 65, 595 [1943].

<sup>93)</sup> G. E. Boyd, J. Schubert u. A. W. Adamson, ebenda 69, 2818 [1947].

<sup>94)</sup> G. E. Boyd, A. W. Adamson u. L. S. Myers jr., ebenda 69, 2836 [1947].

<sup>95)</sup> Dieselben, ebenda 69, 2849 [1947].

<sup>96)</sup> B. H. Kettle u. G. E. Boyd, ebenda 69, 2800 [1947].

<sup>97)</sup> E. R. Tompkins, J. X. Khym u. W. E. Cohn, ebenda 69, 2769 [1947].

<sup>98)</sup> D. H. Harris u. E. R. Tompkins, ebenda 69, 2792 [1947].

<sup>99)</sup> E. R. Tompkins u. S. W. Mayer, ebenda 69, 2859 [1947].

<sup>100)</sup> Dieselben, ebenda 69, 2866 [1947].

<sup>101)</sup> F. H. Spedding, A. F. Voigt, E. M. Gladrow u. N. R. Sleight, ebenda 69, 2777 [1947].

<sup>102)</sup> F. H. Spedding, A. F. Voigt, E. M. Gladrow, N. R. Sleight, J. E. Powell, J. M. Wright, T. A. Butler u. P. Figard, ebenda 69, 2786 [1947].

<sup>103)</sup> F. H. Spedding, E. I. Fulmer, T. A. Butler, E. M. Gladrow, M. Gobush, P. E. Porter, J. E. Powell u. J. M. Wright, ebenda 69, 2812 [1947].

<sup>104)</sup> F. H. Spedding, E. I. Fulmer, B. Ayers, T. A. Butler, J. Powell, A. D. Tevebaugh u. R. Thompson, ebenda 70, 1671 [1948].

<sup>105)</sup> Z. Naturforsch. 3b, 219 [1948].

<sup>106)</sup> R. Griefbach, diese Ztschr., Beiheft 31 [1939].

<sup>107)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 70, 1986 [1948].

hinsichtlich der Adsorptionskapazität überlegen. Da Diffusionsvorgänge innerhalb der festen Phase eine entscheidende Rolle spielen, ist möglichst feine Körnung erwünscht, jedoch muß dieser günstige Einfluß kleinerer Teilchen gegen den Nachteil steigenden Strömungswiderstandes ausgewogen werden. Daher wurde i. a. mit einer Korngröße von 0,25–0,40 mm gearbeitet. Auch die Gestalt der Teilchen ist von Bedeutung: bei kugelförmiger, gleichmäßiger Ausbildung ist die Raumerfüllung am besten und damit das schädliche Totvolumen in der Säule am geringsten. Wichtig ist, daß das Harz nur eine Art von austauschenden Gruppen besitzt, andernfalls tritt eine Verlängerung der einzelnen Adsorptionszonen ein.

Frisch gefüllte Säulen müssen vor der ersten Benutzung durch wiederholte Adsorption und Desorption irgendeines Ions „eingefahren“ werden. Erst dann arbeitet der Austauscher völlig reversibel. Verlängerung der Säulen über ein bestimmtes Maß hinaus bringt keine Vorteile mehr, da sich die Adsorptionszonen dann zu stark verlängern. Dagegen ist die Wirksamkeit unabhängig vom Durchmesser, so daß man durch Vergrößerung des Querschnittes den Stoffumsatz stark erhöhen kann. I. a. wurden für Mengen bis ca. 5 mg Säulen von 100–120 cm Länge und 0,5–1 cm Ø, für ca. 100 mg Substanz Säulen von 150–200 cm Länge und 1,6 cm Ø und für Ansätze von 50–100 g Säulen von 250 cm Länge und 10 cm Ø verwendet.

Zum Eluieren eignen sich Lösungen verschiedener Komplexbildner, z. B. Weinsäure, Milchsäure u. a. m., doch wurden bei den bis jetzt veröffentlichten Versuchen fast ausschließlich Citrat-Lösungen verwendet. In jedem einzelnen Falle mußte der günstigste  $p_H$ -Wert experimentell ermittelt werden. Eine hohe Citrat-Konzentration ist insofern vorteilhaft, als die einzelnen Adsorptionsbänder schmal bleiben und die Erden in größerer Konzentration im Eluat auftreten. Meist wurde mit 5proz., bei den größeren Ansätzen aus wirtschaftlichen Gründen aber auch mit 0,5- oder 0,1proz. Citrat-Lösungen eluiert.

Nach theoretischen Überlegungen sind maximale Trenneffekte zu erwarten, wenn die Fließgeschwindigkeit bei der Elution so langsam gewählt wird, daß sich die Austauschgleichgewichte immer vollständig einstellen können. Praktisch ist das wegen der untragbaren Verlängerung der Versuchsdauer nicht erreichbar, und es erwiesen sich Durchflußgeschwindigkeiten von etwa 0,5–2 cm<sup>3</sup>/min pro cm<sup>2</sup> Säulenquerschnitt als günstig. Der Ionenaustausch erfolgt an Dowex 50 viel langsamer als an Amberlit, was bei Wahl der Durchflußgeschwindigkeit berücksichtigt werden mußte.

Die Analysen wurden teils durch absorptionsspektroskopische Bestimmung der gefärbten Erden, meist aber durch Messung der Strahlungsintensitäten radioaktiver Isotope durchgeführt. Diese Methode hat den Vorteil, daß man die Strahlung des Eluates laufend kontrollieren und automatisch aufzeichnen lassen kann. Der Austritt jeder einzelnen Erde aus der Säule ergibt sich dann in einer Spitze der Aktivitäts-Zeit-Kurve zu erkennen (vgl. Bild 2).

Zwei Versuche von *Spedding* bzw. *Boyd* sollen eingehender beschrieben werden, um Arbeitsweise und Wirksamkeit der Methode aufzuzeigen:

50 g eines Rohneodyms mit 80,1% Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10,4% Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8,4% Pr<sub>2</sub>O<sub>11</sub> und ca. 1% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden auf eine Amberlit-Säule von 2,50 m Länge und 10 cm Ø gebracht und mit 0,5proz. Citrat-Lösung bei  $p_H=3,92$  eluiert; Durchflußgeschwindigkeit 0,5 cm<sup>3</sup>/min pro cm<sup>2</sup> Querschnitt. Aus dem fraktionsweise aufgefangenen Eluat wurden die Erden mit Oxalsäure ausgefällt und die Niederschläge analysiert. Tab. 3 gibt die Zusammensetzung der Hauptfraktionen, Abb. 1 den Gesamtverlauf des Versuches wieder.

Eluat, Ltr.	g Oxyd	% Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
564–595	0,113	71,6	28	0
596–620	0,094	29,5	70	0
621–662	0,622	1,1	98,5	0
663–685	0,577	Spur	99,5	0
686–935	21,577	0	100	0
936–963	4,321	0	97,2	2,1
964–1003	3,777	0	60,2	39,6
1004–1029	1,609	0	13,4	89,0
1030–1071	2,017	0	2	96,5

Tabelle 3

Wie Abb. 1 zeigt, setzte bei ca. 440 l Eluat der Durchbruch ein, und es wurde bis ca. 590 l hauptsächlich Sm mit höheren Erden erhalten. Dann kam die Hauptmenge des Nd bis ca. 935 l und schließlich das Pr. Während sich das Sm- und Nd-Band nur

geringfügig überschneiden, ist die Trennung von Nd und Pr wesentlich schlechter. Überhaupt weicht die Form der Bänder

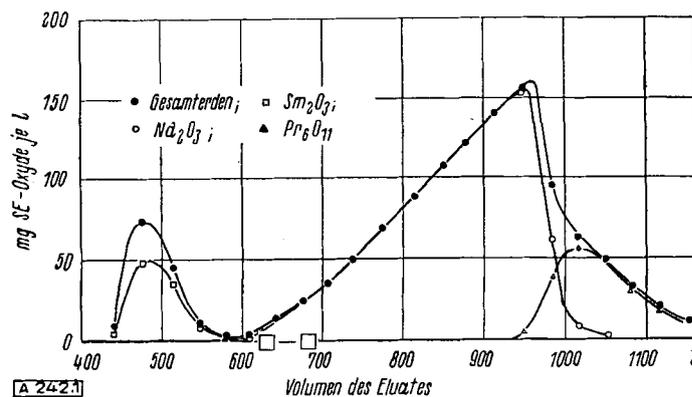


Bild 1  
Reinigung von 50 g Rohneodym nach *Spedding*

ziemlich stark vom Idealfall – symmetrische, völlig voneinander getrennte Glockenkurven – ab. Immerhin wurde ein beträchtlicher Teil des Nd in einer Operation rein erhalten, und die Ausbeute kann durch Wiederholen des Prozesses beliebig gesteigert werden. Im Y-Erden-Gebiet erwiesen sich die Verhältnisse als ungünstiger, da die Überschneidungen noch ausgeprägter waren.

Hier führten Versuche von *Ketelle* und *Boyd* weiter, die durch Verwendung des Austauschers Dowex 50 in wesentlich kleinerer Körnung und Elution bei 100° C die Trennungen schärfer gestalten konnten. Bild 2 gibt einen Versuch mit 0,8 mg eines

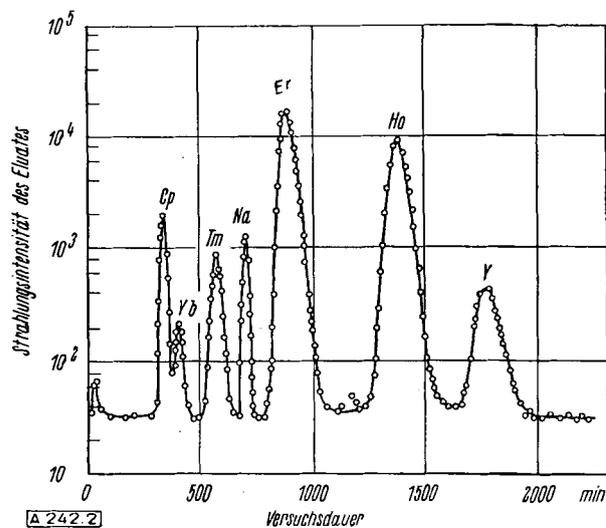


Bild 2  
Reinigung von 0,8 mg Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach *Boyd*

durch Neutronen-Bestrahlung aktivierten, unreinen Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Präparates, welches an einer Säule von 97 cm Länge und 0,26 cm<sup>2</sup> Querschnitt adsorbiert wurde; Elution mit 5proz. Citrat-Lösung bei  $p_H=3,2$ , Durchflußgeschwindigkeit 2 cm<sup>3</sup>/min pro cm<sup>2</sup> Querschnitt. Die Strahlungsintensität des Eluates wurde fortlaufend aufgezeichnet. Steilheit und Symmetrie der einzelnen Bänder sind besonders zu beachten. Da die Strahlung zwischen je zwei Erden mit Ausnahme von Cp-Yb immer bis auf den Instrumentuntergrund zurückging, wurden vollständige Trennungen erreicht. Allerdings ist nicht bekannt, ob auch beim Arbeiten im präparativen Maßstabe gleich gute Ergebnisse erhalten wurden.

*Marinsky*, *Glendenin* und *Coryell*<sup>109</sup>) konnten mit Amberlit-Säulen das in den Uran-Spaltprodukten enthaltene Element 61 anreichern und dessen Strahlungseigenschaften zuverlässig bestimmen, ein weiterer Beweis für die Leistungsfähigkeit der Methode.

Daß die Entwicklung auf diesem Gebiete noch nicht abgeschlossen ist, zeigt eine Veröffentlichung von *Lister* und *Smith*<sup>110</sup>), in der eine partielle Trennung von Ce-Nd-Gemischen an einer Kohleaustauschersäule beschrieben wird, wobei allerdings die Wirksamkeit der Harzaustauscher auch nicht annähernd erreicht werden konnte.

<sup>109</sup>) Ebenda 69, 2781 [1947].

<sup>110</sup>) J. Chem. Soc. [London] 1948, 1272.

## Verschiedenes

Mehrere weitere Methoden sind zur Trennung der Seltenen Erden noch vorgeschlagen worden, z. B. Krystallisation aus organischen Lösungsmitteln<sup>111)</sup>, fraktionierte Fällung mit Oxychinolin<sup>112)</sup>, Hydrolyse der Azide<sup>113)</sup>, Ionenwanderung<sup>114)</sup>, Ausnützen der Geschwindigkeitsunterschiede beim Umsetzen der Bromide mit Äthylbenzoat<sup>115)</sup>, fraktionierte Sublimation der

<sup>111)</sup> B. S. Hopkins u. L. L. Quill, Proc. Nat. Acad. Sci. 19, 64 [1933].

<sup>112)</sup> G. Mannelli, Atti X. Congr. intern. Chim. 1938, Bd. 2, 718; Chem. Zbl. 1941, 1, 2691.

<sup>113)</sup> J. Ant-Wuorinen, Suomen Kem. 13, B 1-B 3 [1940]; durch Chem. Zbl. 1940, 11, 2132.

<sup>114)</sup> N. Riehl, D. Pat.-Anmeldg. A 93509, Kl. 12 g v. 31. 5. 1941.

<sup>115)</sup> R. C. Young, A. Arch. u. W. V. Shyne jr., J. Amer. Chem. Soc. 63, 957 [1941].

Chloride<sup>116)</sup> u. a. m. Da aber eine Anwendung in größerem Maßstabe anscheinend nicht erfolgt ist, soll auf ausführliche Wiedergabe verzichtet werden.

Überblickt man die Gesamtentwicklung, so ergibt sich, daß ein durch besonders große Schwierigkeiten gekennzeichnetes Gebiet, welches i. w. als abgeschlossen gegolten hatte, durch fruchtbare neue Ideen und durch Verbesserung bereits bekannter Methoden doch noch erfolgreich ausgestaltet werden konnte. Die dabei aufgetretenen Probleme regen zu weiterer Forschung an, und die Vielzahl der Veröffentlichungen kennzeichnet die große Bedeutung, die die Seltenen Erden heute für Wissenschaft und Technik gewonnen haben. Eingeg. am 2. Januar 1950. [A 242]

<sup>116)</sup> R. C. Vickery, J. Soc. Chem. Ind. 65, 388 [1946].

## Neue Erkenntnisse über Fluor-Verbindungen im Holzschutz

Von Dr. habil. G. BECKER, Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem\*)

Unter den anorg. Holzschutzsalzen sind die Fluor-Verbindungen – jedenfalls in Deutschland – besonders wichtig. Es werden die Wirksamkeit und ihre Grundlagen sowie die Beeinflussung der Eisenkorrosion durch Fluoride und Fluosilicate behandelt und Ergebnisse und Vorstellungen über deren Eindringen in das Holz – insbes. als Fluorwasserstoff – dargelegt.

### Wirkung von Fluoriden und Fluosilicaten auf holzerstörende Pilze und Insekten

Über die Wirksamkeit gegen Pilze und Insekten liegen so zahlreiche Untersuchungen vor, daß nunmehr gewisse allgem. Schlüsse wohl nicht mehr verfrüht sind. B. Schulze, G. Theden und K. Starfinger<sup>1)</sup> fassen unter Berücksichtigung fremder Befunde ihre Ergebnisse über die pilzwidrige Wirksamkeit derart zusammen, daß die bisher untersuchten Verbindungen Natriumfluorid, Ammoniumfluorid, Kalium- und Ammoniumhydrogenfluorid sowie aus diesen zusammengesetzte Gemische gleiche oder im Rahmen der üblichen Streuung gleiche Grenzwerte besitzen. Man kann als Mittelwert ungefähr 1 kg je m<sup>3</sup> Holz angeben. Die Fluosilicate des Magnesiums, Zinks, Aluminiums und Natriums haben ebenfalls untereinander praktisch gleiche Hemmungswerte, die mit rund 1,4 kg je m<sup>3</sup> Holz etwas höher liegen. Einzelne Pilze wie *Lentinus lepideus* sind besonders empfindlich gegen Fluor, andere, wie *Poria contigua*, werden erst durch etwas höhere Giftmengen im Holz gehemmt, als dem Durchschnitt entspricht. Die Fluoride und Fluosilicate wirken deutlich besser pilzwidrig als anorganische Kupfer-, Zink- und Chrom-Verbindungen ohne Fluor sowie besser als Gemische, die eine oder mehrere dieser Verbindungen neben Fluor enthalten, wenn man von der Frage der Auswaschbarkeit absieht. Allein Quecksilberchlorid, Thallium-Verbindungen und bei bestimmten Pilzarten auch Arsen-Verbindungen erreichen oder übertreffen etwas die Fluor-Verbindungen.

Auch gegenüber holzerstörenden Käferlarven liegen nach eigenen Untersuchungen<sup>2)</sup> die Giftwerte von Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Chrom- und Antimonfluorid sowie auch von Fluokieselsäure, Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Magnesium-, Zink- und Aluminiumfluosilicat in untereinander ungefähr gleicher Größenordnung, wenn man die Substanzen genügend lange einwirken läßt. Zur vollzähligen Abtötung genügen durchschnittlich etwa 0,3 kg je m<sup>3</sup> Holz. Abweichungen lassen sich gut durch den verschiedenen Fluor-Gehalt der einzelnen Verbindungen sowie den jeweiligen Wassergehalt der untersuchten Präparate erklären. Flußsäure allerdings hat noch stärkere Giftwirkung. Hier genügen bei Hausbock-Eilarven bereits etwa 0,03 kg je m<sup>3</sup> Holz, also ungefähr der zehnte Teil. Daß die Wirkungsgeschwindigkeit der einzelnen Verbindungen sehr verschie-

den ist, darf nach zahlreichen Hinweisen darauf<sup>3, 4, 5)</sup> als bekannt vorausgesetzt werden (Abspaltung von Fluorwasserstoff in Gasform, s. u.).

Wie bei den holzerstörenden Pilzen stehen auch bei den Käferlarven die Fluor-Verbindungen mit ihrer hohen Giftwirkung an der Spitze. Von den Arsen-Verbindungen erreichen sie auch in langer Einwirkungszeit nur Arsenige Säure und Arsenite; die Arsenate haben schlechtere Giftwerte. Auch Gemische von Fluor- und Arsen-Verbindungen wirken nicht giftiger auf die einheimischen Insekten als die Fluor-Anteile allein. Die erfahrungsgemäß bessere Bewährung der neben einer Fluorverbindung und Bichromat (sowie gegebenenfalls auch Dinitrophenol) noch Arsenat enthaltenden sogenannten „UA-Salze“ gegenüber den nur aus Fluorid und Bichromat (mit oder ohne Dinitrophenol) bestehenden „U-Salze“ und Fluoriden allein dürfte, wie es im Falle der Pilze G. Theden<sup>6)</sup> zeigte, ausschließlich durch die größere Beständigkeit der arsen-haltigen Fluor-Chrom-Gemische gegen Auswaschung bedingt sein. Von anderen anorganischen Verbindungen erreichen nur das wegen seiner geringen Eindringtiefe zum Holzschutz gegen Insekten auch nach praktischen Erfahrungen ungeeignete Quecksilberchlorid sowie das ebenfalls schlecht eindringende Thalliumchlorid die Fluor-Werte. Übertroffen werden diese Verbindungen jedoch vom Thalliumsulfat. Hier liegen die Giftwerte nach langer Einwirkungszeit noch um eine Zehnerpotenz tiefer als bei den Fluoriden und Fluosilicaten und in der Größenordnung der Flußsäure. Von beiden Verbindungen genügen zur Vergiftung einer Hausbock-Eilarve wohl einige mg-Substanz. Von der hohen Giftigkeit des Thalliumsulfats darf aber nicht allgemein auf Eignung für den Holzschutz geschlossen werden<sup>2)</sup>.

### Das Eindringvermögen fluorhaltiger Verbindungen in Holz und dessen Nachweis

Da Fluoride und Fluosilicate viel im Anstrich- oder Sprühverfahren verwendet werden, ist bei ihnen die Frage nach der Eindringtiefe bei diesen Randschutzverfahren besonders wichtig<sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> G. Becker, „Ein weiterer Beitrag zur Prüfung der Berührungsgiftwirkung von Holzschutzmitteln“. Holz als Roh- und Werkstoff 5, 152–156 [1942].

<sup>2)</sup> G. Becker, „Verfahren und Ergebnisse der Prüfung von Holzschutzmitteln gegen Insekten“. Nachrichtenbl. dtsh. Pflanzenschutzdienst N. F. 1, 137–143 [1947].

<sup>3)</sup> B. Schulze u. G. Becker, „Ergebnisse einer vergleichenden Prüfung der insekten-tötenden Wirkung von Holzschutzmitteln. I.“. Wiss. Abhandl. Dtsch. Materialprüfungsanst. 11, 3, 11–34 [1942].

<sup>4)</sup> „Ergebnisse der Auswaschbarkeitsprüfung von Holzschutzmitteln“. Elektrizitätswirtschaft (Im Druck) [1950].

<sup>5)</sup> G. Becker, G. Gasda u. G. Theden, „Versuche über den Vorgang der Schutzsalz-Eindringung in Holz und seine Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit“. Holzforschg. 1, 103–112 [1947].

\*) Nach einem Vortrag anlässlich der Holzschutz-Tagung der deutschen Gesellschaft für Holzforschung am 21. 11. 1949 in Stuttgart.

<sup>1)</sup> „Ergebnisse einer vergleichenden Prüfung der pilzwidrigen Wirksamkeit von Holzschutzmitteln“. Wiss. Abhandl. Dtsch. Materialprüfungsanst. 11, 1, 40 [1950].

<sup>2)</sup> „Ergebnisse einer vergleichenden Prüfung der insekten-tötenden Wirkung von Holzschutzmitteln“. II. Teil. Wiss. Abh. Dtsch. Materialprüfungsanst. 11, 1, 40–62 [1950].