

Die Bedeutung der Zwischenstufen des Cyclus für Synthesen

Wenn wir annehmen, daß in einigen Zellarten der Cyclus nicht der Hauptmechanismus ist, durch den Energie erzeugt wird, aber die Enzymsysteme, die für Teilreaktionen des Cyclus verantwortlich sind, trotzdem vorliegen, dann ergibt sich die Frage, welche physiologische Bedeutung dem Cyclus in diesen Materialien zukommt. Im Hinblick auf dieses Problem ist bedeutungsvoll, daß es zusätzlich zu den energieliefernden Mechanismen eine andere wichtige Gruppe von chemischen Reaktionen in schnell wachsenden Organismen gibt: die **synthetischen Prozesse**, die mit dem Wachstum verknüpft sind.

Bezüglich des Kohlenstoff-Umsatzes können beide Reaktionstypen von derselben Größenordnung sein. Die Reaktionen des Cyclus stellen ein wichtiges Zwischenprodukt für eine Anzahl von Synthesen zur Verfügung, nämlich α -Ketoglutarsäure, die eine Vorstufe für Glutaminsäure und andere Aminosäuren ist, sowie für die Porphyrine, die für die Synthese der Cytochrome und der Blutpigmente gebraucht werden. Viele Beobachtungen³²⁾, insbesondere Isotopenversuche, stützen die Ansicht, daß bei einigen Mikroorganismen der Cyclus primär eher für die Lieferung von Intermediärprodukten verantwortlich ist, als für die Energieerzeugung, während er bei den Tieren und vielen anderen Organismen beides liefert, Energie und Intermediärprodukte.

Gemeinsame biochemische Eigenschaften verschiedener Lebensformen

Bevor ich schließe, möchte ich einen Abstecher in die allgemeine Biologie machen, angeregt durch die bemerkens-

werte Tatsache, daß die Reaktionen des Cyclus in Vertretern aller Lebensformen aufgefunden wurden, von einzelligen Bakterien und Protozoen bis zu den höchsten Säugetieren. Wir sind schon lange mit der Tatsache vertraut, daß die Hauptbestandteile der lebenden Materie, wie Aminosäuren und Zucker, in allen Lebewesen im wesentlichen dieselben sind. Das Studium des Intermediärstoffwechsels zeigt, daß die grundlegenden Stoffwechselprozesse, insbesondere die energieliefernden und die zur Synthese von Zellsubstanz führenden, ebenfalls bei allen Formen des Lebens gleich sind.

Die gemeinsamen Grundzüge in verschiedenen Formen des Lebens weisen auf Beziehungen zwischen den verschiedenen Organismen hin, und im Einklang mit der Entwicklungslehre sind diese Beziehungen darauf zurückzuführen, daß die höheren Organismen sich stufenweise im Verlauf von Jahrtausenden aus primitiveren Organismen entwickelt haben. Die Entwicklungslehre postuliert, daß die lebenden Organismen einen gemeinsamen Ursprung haben. Die Existenz gemeinsamer Grundzüge im chemischen Geschehen ist eine gewichtige Stütze für dieses Konzept der Entwicklungslehre. Die Existenz eines gemeinsamen Mechanismus der Energieproduktion in allen Lebensformen führt zu zwei weiteren Konsequenzen: erstens, daß der Mechanismus der Energieproduktion sehr früh im Evolutionsprozeß entstanden ist und zweitens, daß das Leben, zumindest in seinen heutigen höheren Formen, nur einmal entstanden ist.

(Übersetzt von Dr. H. Holzer, Hamburg)

Eingeg. am 11. Januar 1954 [A 565]

Über die Trennung der Seltenen Erden durch Verteilen zwischen zwei Lösungsmitteln^{*)}

Von Prof. Dr. WERNER FISCHER, Dipl.-Chem. G. BRAUNE, Dr. W. DIETZ,
Dr. O. JÜBERMANN, Dr. GOTTHARD KRAUSE, Dipl.-Chem. K.-E. NIEMANN, Dr. G. SIEKEMEIER

Institut für Anorganische Chemie der T. H. Hannover^{**})

Eine Trennung der Seltenen Erden durch Verteilen läßt sich unter Verwendung verschiedener Erdverbindungen und zahlreicher Lösungsmittel prinzipiell verwirklichen. Aber nur wenige dieser Stoffsysteme sind für die präparative Praxis brauchbar. Es werden die Grundlagen des Verfahrens, eine geeignete Apparatur und einige Beispiele präparativer Trennungen beschrieben. Der Trenneffekt eines Einzelschrittes erreicht bei der Verteilung die gleiche Größenordnung wie bei den Verfahren der fraktionierten Kristallisation. Diesen ist die Verteilung aber überlegen wegen ihres geringeren Zeit- und Arbeitsaufwandes.

I. Einleitung

Die Trennung der Seltenen Erdelemente im engeren Sinne (Sc, Y und La bis Lu) bereitet besondere Schwierigkeiten. Nur die wenigen Glieder dieser Reihe, die in verschiedenen Wertigkeitsstufen auftreten können, lassen sich leichter isolieren; auf diesem Gebiet sind in letzter Zeit verschiedene Fortschritte¹⁾ erzielt worden. Die meisten Seltenen Erden kommen aber ausschließlich 3wertig vor, und nur von der Trennung der 3wertigen Erden soll hier die Rede sein. Sie können wegen ihrer geringen Unterschiede nur durch vielfache Wiederholung einzelner Tren-

nungsschritte voneinander geschieden werden. Bis vor kurzem bediente man sich hierzu allein der klassischen Methoden der fraktionierten Fällung und Kristallisation.

Wir konnten 1937 erstmals zeigen^{2, 3, 4)}, daß sich die 3wertigen Seltenen Erden vorteilhaft auch durch Verteilen zwischen zwei Lösungsmitteln trennen lassen. Da die Patentschrift²⁾, die die ausführlicheren Angaben über unsere Versuche brachte, wegen der Kriegsumstände nicht mehr im Druck erschien, ist ihr Inhalt in Deutschland wenig bekannt geworden. Wir berichten im folgenden über einige Versuche im präparativen Maßstab, die z. T. 1937 bis 1939, z. T. nach langer Unterbrechung der Arbeiten seit 1951 ausgeführt worden sind. Von anderer Seite sind

^{*)} 11. Mitteilg. über die Trennung anorganischer Stoffgemische durch Verteilen. — 10. Mitteilg.: W. Fischer u. W. Harre mit W. Freese u. K.-G. Hackstein, diese Ztschr. 66, 165 [1954].

^{**) Ein Teil der Versuche wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br. ausgeführt.}

¹⁾ Vgl. den Bericht von R. Bock, diese Ztschr. 62, 375 [1950].

²⁾ W. Fischer, W. Dietz u. O. Jüberman, DRP 752865 v. 10. 4. 1937.

³⁾ W. Fischer, W. Dietz u. O. Jüberman, Naturwiss. 25, 348 [1937].

⁴⁾ Vgl.: Naturforsch. u. Medizin in Dtschl. 1939–46. FIAT-Rev. 2, 29–34 [1949], Wiesbaden.

nur wenige Versuche über die Verteilungstrennung der 3wertigen Erden bekannt geworden; wir kommen darauf am Ende dieser Abhandlung zurück.

Die Fraktionierung durch Verteilen bietet gegenüber denjenigen durch Fällung oder Kristallisation eine Reihe von entscheidenden Vorteilen: Das nach jeder Fällung erforderliche, vielfach schwierige Filtrieren fällt fort ebenso wie das nach jeder Einzeloperation zu wiederholende Lösen der Fällung bzw. der Kristallabscheidung. Die Verteilungstrennung verläuft durchweg bei Raumtemperatur. Der Zeitbedarf eines Einzelschrittes ist wesentlich geringer als bei den klassischen Methoden. Besonders wichtig ist, daß die Verteilung durch ununterbrochenen Lösungsmitteltransport stetig betrieben und in automatisch arbeitenden Apparaturen ausgeführt werden kann, während beides bei den klassischen Verfahren nicht möglich ist; das führt zu weiteren Einsparungen an Zeit und Arbeitsaufwand und erleichtert die Fraktionierung mit einer großen Anzahl von Stufen. So kann das Verteilen selbst dann noch den Vorzug verdienen, wenn dabei der Trennungseffekt eines Einzelschrittes relativ gering ist.

Einen anderen neuen Weg zur Trennung der 3wertigen Erdelemente haben 1947 *Spedding, Tompkins, Boyd u. a.*⁵⁾ in der Verwendung von Ionenaustauschern gefunden. Dieses Verfahren leistet im analytischen Maßstab Hervorragendes; z. B. gelang es, wenige Zehntel mg eines Oxydgemisches von 6–8 Yttererden praktisch vollständig in die Komponenten zu spalten⁶⁾. Aber schon für präparative Arbeiten ist diese Methode nur bedingt geeignet; erfordert doch die Trennung von 50 g eines Ceriterden-Gemisches⁷⁾ die Verwendung von 20 l Ionenaustauscher und 1150 l Ammoniumcitrat-Lösung sowie einen Zeitbedarf von 3 Wochen allein für die Elution. Für die technische Gewinnung einzelner Erden in reinem Zustand kommen demnach die Ionenaustauscher nicht in Frage, während die Verteilung ohne Schwierigkeiten auch auf große Mengen angewendet werden kann.

II. Fraktionierungsschema

A) **Definitionen.** Als Verteilungskoeffizienten α eines Elementes definieren wir den Quotienten aus der Konzentration dieses Stoffes in der leichten Phase c_L und derjenigen in der schweren Phase c_S : $\alpha = c_L : c_S$. Dabei verstehen wir unter c die analytisch bestimmbarer Gesamtkonzentration des betreffenden Elementes; wir sehen also davon ab, daß u. U. mehrere verschiedene Verbindungen bzw. Ionen dieses Elementes nebeneinander in einer Phase vorliegen können. — Als idealen Trennfaktor γ bezeichnen wir den Quotienten aus den Verteilungskoeffizienten zweier Stoffe I und II: $\gamma_{I,II} = \alpha_I : \alpha_{II}$. Wenn $\gamma = 1$ ist, tritt keine Trennung ein.

B) Für die vielstufige, multiplikative Verstärkung des bei einem einzelnen Verteilungsschritt erzielbaren Trennungseffektes stehen verschiedene Fraktionierungsverfahren⁸⁾ zur Auswahl. In unserem Fall kommen vornehmlich zwei Möglichkeiten in Frage: 1) zwei stetig gegeneinander bewegte Phasen mit dauernder Zufuhr des zu trennenden Gemisches; 2) eine stationäre und eine stetig bewegte Phase mit einmaliger Zufuhr des zu trennenden Gemisches. Bei dem 1. Verfahren erhält man nur zwei Arten von Fraktionen, deren Zusammensetzung nach Erreichen stationärer Verhältnisse dauernd unverändert bleibt. Eine Zerlegung in nur 2 Teile ist aber ungünstig, wenn man ein Vielstoffgemisch zu trennen hat, wie es die Erden darstellen. Zur Trennung von z Stoffen müßte man nämlich den Prozeß (z-1) mal

wiederholen. Bei dem 2. Verfahren hingegen werden schon bei einmaliger Durchführung des Prozesses alle Komponenten des Gemisches allmählich auseinandergezogen und man erhält zahlreiche Fraktionen, so daß jede Komponente in mehr oder weniger stark angereicherter Form gewonnen wird. Das 1. Verfahren ist sehr störungsanfällig gegen Schwankungen der Strömungsgeschwindigkeit der Lösungsmittel,^{1, 2)} während das zweite dagegen völlig unempfindlich ist. Der einzige wesentliche Vorteil des ersteren besteht darin, daß es wegen der dauernden Zufuhr des zu trennenden Gemisches vollkommen kontinuierlich arbeitet. Seine Anwendung mag deshalb unter gewissen Umständen dann nützlich sein, wenn laufend sehr große Mengen Seltener Erden in die Komponenten zu zerlegen sind. In allen anderen Fällen ist aber das 2. Verfahren entschieden das günstigere.

Bild 1 zeigt das von uns benutzte Schema in idealisierter Form. Jede „Stufe“ stellt ein Gefäß dar, in dem die beiden Phasen zur Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes gemischt werden können (Scheidetrichter oder

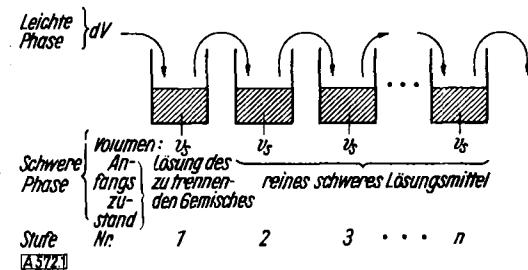


Bild 1

Fraktionierungsschema zur multiplikativen Verteilung mit stationärer schwerer und stetig fortbewegter leichten Phase bei einmaliger Zufuhr des zu trennenden Gemisches in Stufe 1

Rührgefäß). Jede Stufe enthält ein gleich großes Volumen v_S der schweren Phase, das während der ganzen Fraktionierung in der betreffenden Stufe verbleibt. In der schweren Phase der Stufe 1 ist vor Beginn der Fraktionierung eine gegebene Menge des zu trennenden Gemisches gelöst worden, während alle folgenden Stufen mit dem reinen schweren Lösungsmittel beschickt worden sind. Man bringt nun ein differentielles Volumen dV des reinen leichten Lösungsmittels in die Stufe 1, stellt das Gleichgewicht her, bringt dann das Volumen dV nach Stufe 2, von dort nach Gleichgewichtseinstellung nach Stufe 3 und so fort. In gleicher Weise werden weitere Mengen des leichten Lösungsmittels in differentiellen Beträgen durchgesetzt. Die durch alle Stufen hindurchgegangenen Anteile der leichten Phase werden — gegebenenfalls portionsweise — gesammelt.

Mit dieser Arbeitsweise erreicht man, daß die Komponenten des zu trennenden Gemisches je nach der Größe ihrer Verteilungskoeffizienten mehr oder weniger rasch in die folgenden Stufen weitertransportiert werden und daß bei Anwendung genügender Mengen leichten Lösungsmittels und einer ausreichenden Stufenzahl alle Komponenten, soweit sie verschiedene große α -Werte besitzen, beliebig weit auseinandergezogen werden können.

C) Berechnung des Verlaufes der Fraktionierung^{9a)}. Bezeichnen wir mit c_S und c_L die Konzentrationen eines Stoffes in den beiden Phasen der Stufe 1, so gilt:

$$-v_S \cdot dV = c_L \cdot dV$$

Unter der Annahme, daß der Verteilungskoeffizient $\alpha = c_L : c_S$ unter den Versuchsbedingungen konstant bleibt, folgt durch Integration, wenn unter c_S die Ausgangskonzentration in der schweren Phase verstanden wird:

$$c_S = c_S^* \cdot e^{-\frac{\alpha \cdot V}{v_S}}$$

⁵⁾ F. H. Spedding, E. R. Tompkins, G. E. Boyd u. a., J. Amer. chem. Soc. 69, 2769–2874 [1947].
⁶⁾ B. H. Ketelle u. G. E. Boyd, ebenda 69, 2800 [1947].
⁷⁾ F. H. Spedding u. a., ebenda 69, 2812 [1947].
⁸⁾ Vgl. die Nomenklaturvorschläge von E. Hecker u. K. Allemann, diese Ztschr., im Druck.

^{9a)} Vgl. M. W. Kies u. P. L. Davis, J. biol. Chemistry 189, 637 [1951]. J. D. A. Johnson, J. chem. Soc [London] 1950, 1743.

^{10a} nimmt also exponentiell mit steigendem Volumen V des durchgesetzten leichten Lösungsmittels ab. In analoger Weise lassen sich die Konzentrationen in den folgenden Stufen berechnen. Für die Konzentration n_{CS} in der schweren Phase der n -ten Stufe ergibt sich:

$$n_{CS} = \frac{i_{CS}}{(n-1)!} \cdot \left(\frac{\alpha \cdot V}{v_S} \right)^{(n-1)} \cdot e^{-\frac{\alpha \cdot V}{v_S}}.$$

Für verschiedene Stoffe I, II ... sind die zugehörigen Werte $\alpha_I, \alpha_{II} \dots$ einzusetzen; die Konzentrationen der einzelnen Stoffe kennzeichnen wir durch entsprechende Indizes, z. B. $n_{CS,I}$ oder $i_{CS,II}$ usw.

Bei Kenntnis der α -Werte läßt sich so der Konzentrationsverlauf in allen Stufen und für alle Komponenten berechnen. Wichtig ist für unsere Betrachtungen folgende Beziehung: Es interessiert, wie das Mengenverhältnis zweier Stoffe I und II sich von Stufe zu Stufe ändert. Den Quotienten aus diesem Verhältnis in der n -ten Stufe und dem in der $(n-1)$ -ten Stufe

$$\frac{n_{CS,I} : n_{CS,II}}{(n-1)_{CS,I} : (n-1)_{CS,II}} = \beta_{I,II}$$

nennen wir den „praktischen“ Trennfaktor. Er ist ein Maß für den tatsächlich erzielten Trenneffekt. Setzt man die Werte für $n_{CS,I}$ usw. nach der oben abgeleiteten Gleichung ein, so heben sich die meisten Glieder fort und es folgt:

$$\beta_{I,II} = \frac{n_{CS,I} : n_{CS,II}}{(n-1)_{CS,I} : (n-1)_{CS,II}} = \frac{\alpha_I}{\alpha_{II}} = \gamma_{I,II}$$

d. h.: bei dem gegebenen Fraktionierungsschema ist der praktische Trennfaktor gleich dem idealen, oder: nach einem beliebigen Durchsatz an leichtem Lösungsmittel ist das Mengenverhältnis zweier Stoffe in der schweren Phase einer beliebigen Stufe um den idealen Trennfaktor γ größer als in der schweren Phase der vorhergehenden Stufe.

D) Die Entnahme der getrennten Produkte ist bei dem beschriebenen Schema in verschiedener Weise möglich: 1.) Man kann die Mengen leichter Phase, die alle Stufen durchlaufen haben, portionsweise sammeln und das darin gelöste, getrennte Material vom Lösungsmittel befreien. Man erhält so „Kopffraktionen“, in denen nacheinander die Komponenten der Ausgangsmischung, nach fallenden α -Werten geordnet, erscheinen. 2.) Man kann die Stufen 1, 2 usw. als „Schwanzfraktionen“ nacheinander aus dem Betrieb ziehen^a), wenn sich in ihnen die Komponente mit dem kleinsten α -Wert genügend angereichert hat. 3.) Bricht man die Arbeitsweise nach 1) oder/und 2) ab, so gewinnt man aus den bis zum Schluß in Betrieb gebliebenen Stufen die sog. „Mittelfraktionen“. 4.) Wenn man im Schema „vorn“, d. h. anschließend an die Stufe mit der höchsten Nummer, laufend weitere Stufen hinzufügt, kann man erreichen, daß die leichte Phase beim Verlassen der vorderen Stufe stets frei von getrenntem Material ist; sie kann dann im Kreislauf wieder in Stufe 1 eingeführt werden. Schließlich werden die Stufen 1, 2 usw. nacheinander praktisch vollständig von zu trennendem Gut befreit sein; man kann sie dann aus dem Betrieb ziehen. Da die getrennten Komponenten im Verlauf der Fraktionierung immer weiter auseinandergezogen werden, müssen vorn stets mehr neue Stufen angefügt werden als man hinten erschöpfte Stufen ausbauen kann; die Stufenzahl wächst also laufend. Bei dieser Arbeitsweise gewinnt man nur Mittelfraktionen. 5.) Die Fälle 1) bis 4) können miteinander kombiniert werden.

E) In der Praxis sind oft Abweichungen von den idealisierten Bedingungen, die der obigen Rechnung zugrundeliegen, notwendig oder zweckmäßig.

1.) Es ist nicht möglich zu erreichen, daß während des Betriebes in jeder Stufe nur differentielle Beträge der leichten Phase anwesend sind. Nehmen wir an, daß sich in jeder Stufe stets das endliche Volumen v_L der leichten Phase befindet und daß nach Gleichgewichtseinstellung jeweils ein differentieller Betrag in die folgende ab- und ein gleicher Betrag von der vorhergehenden

^a Unter den Voraussetzungen, die der obigen Rechnung zugrunde liegen, wird dadurch der praktische Trennfaktor bei den in Betrieb bleibenden Stufen nicht geändert.

Stufe zugeführt werden, so ändert sich die oben angegebene Gleichung wie folgt^{10a}:

$$n_{CS} = \frac{i_{CS}}{(n-1)!} \cdot \left(\frac{\alpha \cdot V}{v_S \left(1 + \frac{v_L}{v_S} \cdot \alpha \right)} \right)^{(n-1)} \cdot \exp \left(- \frac{\alpha \cdot V}{v_S \left(1 + \frac{v_L}{v_S} \cdot \alpha \right)} \right)$$

Das Mengenverhältnis zweier Stoffe ändert sich dann von Stufe zu Stufe nicht mehr um den idealen Trennfaktor $\gamma_{I,II} = \alpha_I : \alpha_{II}$, sondern schwächer:

$$\beta_{I,II} = \frac{n_{CS,I} : n_{CS,II}}{(n-1)_{CS,I} : (n-1)_{CS,II}} = \frac{\alpha_I \left(1 + \frac{v_L}{v_S} \cdot \alpha_{II} \right)}{\alpha_{II} \left(1 + \frac{v_L}{v_S} \cdot \alpha_I \right)} < \gamma_{I,II}.$$

Soll der so erzielte praktische Trennfaktor $\beta_{I,II}$ der idealen Größe $\gamma_{I,II}$ möglichst nahe kommen, so müssen die Klammerausdrücke möglichst nahe 1 gehalten werden, indem man v_L im Verhältnis zu v_S klein macht; das ist umso notwendiger, je größer die α -Werte sind.

2.) Bringt man die Lösung des zu trennenden Gemisches nicht vollständig in die Stufe 1, sondern verteilt man sie gleichmäßig auf mehrere Stufen und beschickt die folgenden Stufen je mit einem Volumen der reinen schweren Phase, das demjenigen in jeder der ersten Stufen gleich ist, so erreicht man eine erhebliche Beschleunigung der Fraktionierung auf Kosten einer mäßigen Verringerung des praktischen Trennfaktors. Ähnlich wirkt es sich aus, wenn man 3.) das Volumen der schweren Phase v_S nicht in allen Stufen gleich groß wählt, sondern nach höheren Stufenummern hin abnehmen läßt.

III. Apparatur

Vorversuche kleineren Stils mit 5–10 Stufen wurden in Schüttelgefäßen spezieller Form^{10a, b} ausgeführt. Zum Versuch 1 dienten 2 1-Stehkolben, durch die die leichte Phase (Äther) in Anteilen von je 1 l durchgesetzt wurde.

Bei den Trennungen in größerem Maßstab benutzten wir unsere früher beschriebene¹¹⁾ automatische Apparatur mit 36 Stufen, und zwar bei Versuch 2 mit den dort abgebildeten Gefäßen. Diese sind allerdings nur geeignet für ein großes Volumenverhältnis $v_L : v_S$, das aber hier ebenso wie bei Versuch 1 wegen der Kleinheit von α zulässig war (vgl. II, E, 1). Die Durchsatzgeschwindigkeit der leichten Phase betrug 8 bis 10 l/h.

Bei den Versuchen 3 bis 5 waren die α -Werte aber bedeutend größer. Für diesen Fall mußte eine neue Form der Rührgefäße, die mit einem kleineren Volumen v_L an leichter Phase betrieben werden konnte, entwickelt werden. Die schließlich benutzte Konstruktion zeigt Bild 2. Diese besitzt zugleich weitere Vorteile gegenüber der 1951 beschriebenen: Die Gefäße sind einfacher und billiger, weniger zerbrechlich, und ihr Betrieb ist weit weniger empfindlich gegen Störungen.

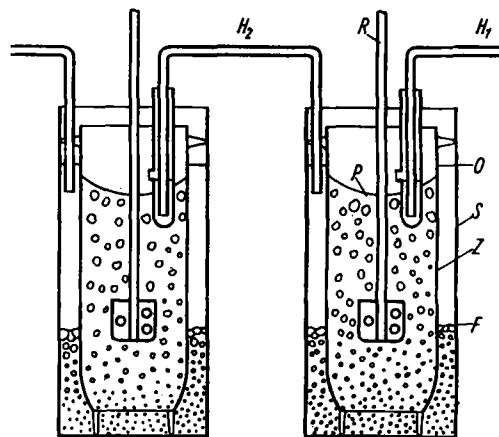


Bild 2. Apparatur zur automatischen multiplikativen Verteilung

^{10a)} J. F. Reith u. C. P. van Dijk, Chem. Weekbl. 37, 186 [1940].

^{10b)} W. Fischer u. R. Bock, Z. anorg. Chem. 249, 146, 186 [1942].

¹¹⁾ W. Fischer u. O. Jübermann, Chemie-Ing.-Techn. 23, 298 [1951].

In dem starkwandigen zylindrischen Stutzen S von 9 cm lichter Weite und 20 cm Höhe (s. Bild 2) steht auf 3 angeschmolzenen Glasfüßen ein oben und unten offener Glaszyylinder Z von 8 cm äußerem Durchmesser; er ist unten auf 6 cm verjüngt und wird oben durch 3 angeschmolzene Glasdonre zentriert. Das Gefäß, das eine Verschlußkappe aus Gummi trägt, wird etwa mit maximal 800, minimal 400 ml schwerer Phase beschickt. Die durch den Heber H₁ zugeführte leichte Phase wird durch den Rührer R bei 430 U/min fein zerteilt und zum Austausch mit der schweren Phase gebracht. Ein Teil der zerteilten leichten Phase kommt in den Raum zwischen S und Z, steigt dort langsam auf und kann nicht wieder in den Innenzyylinder zurückgelangen. Da die Flüssigkeit zwischen S und Z nur ganz langsam horizontal kreist, separieren sich hier die Phasen. Zugleich sinkt in diesem Raum in dem Maße, in dem leichte Phase in ihn eindringt, die Grenzfläche F zwischen den beiden Phasen, was zur Folge hat, daß die Oberfläche der leichten Phase bei O steigt. Es bildet sich so in jedem Gefäß eine Niveaudifferenz zwischen O und P aus, die man dazu ausnutzt, mittels des Hebers H₂ die leichte Phase in das nächste, links gezeichnete Gefäß zu transportieren. Wir erzielten so im Betrieb ein Volumenverhältnis der Phasen v_L:v_S von < 1:10 und eine Durchflußgeschwindigkeit der leichten Phase von 2 l/h.

IV. Analyse

1.) Die Oxalat-Fällung zur Abscheidung der gesamten Seltenen Erden wurde nach Meyer und Hauser¹²⁾, aber aus salpetersaurer Lösung vorgenommen. Bei der Fällung aus salz- oder schwefelsaurer Lösung werden die Anionen dieser Säuren merklich mitgerissen; sie sind beim Glühen des Niederschlags nicht vollständig zu vertreiben. Waren diese Säuren oder Li-Salze (s. Abschnitt V) anwesend, so ließ man der Oxalat-Fällung eine oder mehrere Fällungen mit NH₃ vorausgehen. Die aus den Oxalaten bei guter Luftzufuhr gewonnenen Oxyde müssen bei 1000 °C gewichtskonstant geglüht werden.

2.) Cer wurde nach Oxydation mit (NH₄)₂S₂O₈ titrimetrisch nach v. Knorre¹³⁾ bestimmt.

3.) Zur Äquivalentgewichtsbestimmung verfahren wir ähnlich wie Feit und Przybilla¹⁴⁾: Eine durch Oxalat-Fällung gereinigte, gewichtskonstant geglühte Oxydmenge wird in einer gewogenen Menge überschüssiger HClO₄-Lösung auf dem Wasserbad gelöst und dann der Säureüberschuß mit n/10 NaOH gegen Bromphenolblau auf blauviolett titriert. Eine zweite Menge der HClO₄-Lösung wird auf den gleichen Farbton titriert.

4.) Zur Röntgen-Emissionsspektralanalyse nach der Primärmethode verfahren wir im wesentlichen nach v. Hevesy und Alexander¹⁵⁾. Es stand eine Anlage der Fa. H. Seemann-Konstanz zur Verfügung (Röntgenröhre mit auswechselbarer Al-Antikathode zur Aufnahme der oxydischen Analysenprobe; Betriebsbedingungen: 20–50 kV, 20–25 mA; Spektrograph nach der Schneidenmethode¹⁶⁾ mit Kalkspat- oder Quarzkristall; Dispersion je nach Art des Kristalls und Größe der verschiedenen wählbaren Entfernung Kristall-Film: etwa 20–50 XE/mm). Die Filme wurden — soweit notwendig — mit einem Photometer nach Moll von der Fa. Kipp und Zonen, Delft, ausgewertet.

Es wurde nach folgendem speziellen Verfahren gearbeitet:

a) Kleine Gehalte an einzelnen Erden wurden nach Zumischen geeigneter, in der Probe nicht vorhandener Elemente durch visuellen Vergleich brauchbarer Linien bestimmt. Die Genauigkeit beträgt etwa $\pm 10\%$ des gefundenen Gehaltes. Enthielt die Probe neben in dieser Weise bestimmten Elementen nur einen Hauptbestandteil, so wurde dessen Gehalt aus der Differenz ermittelt.

b) Lagen mehrere Hauptbestandteile vor, so wurde — unter Berücksichtigung von vorher bestimmten Abweichungen — die Schwärzung korrespondierender Linien verschiedener Lanthaniden proportional ihrem Molenbruch gesetzt. Relativer Fehler etwa $\pm 10\%$. Schwärzungswerte $< 0,1$ und $> 1,0$ wurden nicht benutzt.

c) Auf den Yttrium-Gehalt eines Erdgemisches kann man schließen, wenn man einerseits das Äquivalentgewicht der Probe nach 3.) bestimmt und wenn man andererseits nach 4b) das Mengenverhältnis der anwesenden Lanthaniden und daraus deren mittleres Äquivalentgewicht ermittelt. Die Genauigkeit hängt vornehmlich vom Fehler der zweiten Bestimmung ab. Liegen nur wenige Lanthaniden vor, deren Äquivalentgewichte sich nur wenig voneinander unterscheiden, so lassen sich höhere Yttrium-Gehalte

¹²⁾ R. J. Meyer u. O. Hauser: Die Analyse der Seltenen Erden. Stuttgart, 1912. S. 235.

¹³⁾ G. v. Knorre, diese Ztschr. 10, 685, 717 [1897].

¹⁴⁾ W. Feit u. K. Przybilla, Z. anorg. Chem. 43, 212 [1905].

¹⁵⁾ G. v. Hevesy u. E. Alexander: Praktikum der chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen. [1933] Leipzig.

¹⁶⁾ H. Seemann, Ann. Physik [4], 49, 470 [1916].

auf wenige Zehntel % der Einwaage genau bestimmen. Bei Gehalten unter etwa 10 % ist die Yttrium-Bestimmung gemäß 4a) nach Zumischung von Zirkon vorzuziehen.

d) Zur Ermittlung der praktischen Trennfaktoren β wurden die Erden aus der wäßrigen Phase von zwei verschiedenen Stufen des Fraktionierungsschemas röntgenspektrographisch untersucht; die beiden Aufnahmen wurden unmittelbar nacheinander unter gleichen Bedingungen, auch ohne irgendwelche Änderungen an der Einstellung des Spektrographen und des Glühdrahtes, angefertigt, damit die Fehler möglichst eingeschränkt wurden. Für das Verhältnis der Schwärzungen n_{S_I} und $n_{S_{II}}$ zweier beliebiger Linien von zwei Elementen I und II, die in dem Erdgemisch der n-ten Stufe enthalten sind, gilt:

$$n_{S_I} : n_{S_{II}} = P \cdot (c_{S_I} : c_{S_{II}}),$$

wobei P einen von der Wahl der Linien abhängigen Proportionalitätsfaktor darstellt. Für die Schwärzungen n_{-S_I} und $n_{-S_{II}}$ der gleichen Linien der beiden Elemente in dem Erdgemisch der (n-1)-ten Stufe gilt eine entsprechende Gleichung mit demselben P-Wert. Für den praktischen Trennfaktor (s. Abschnitt II, C) läßt sich dann schreiben:

$$\beta_{I,II} = \frac{n_{S_I} : n_{S_{II}}}{n_{-S_I} : n_{-S_{II}}}.$$

Vergleicht man nicht die Präparate aus zwei benachbarten Stufen, sondern aus zwei weiter entfernten mit den Nummern n und (n-m), so ist der entsprechend gebildete Quotient der Schwärzungswerte gleich der m-ten Potenz von β . Auf diese Weise läßt sich β bequem und zugleich genau bestimmen. Obwohl 4 Schwärzungsmessungen mit ihren relativ großen Fehlern eingehen, wichen Einzelwerte von β nur selten um $\pm 10\%$ vom Mittel ab. Da sich überdies meist mehrere Linien jedes Elementes zum Vergleich heranziehen ließen, konnte der Fehler durch Mittelwertbildung noch verkleinert werden.

5.) Die Elemente Pr, Nd, Sm wurden spektralphotometrisch mit dem Instrument SP 500 der Firma Unicam, Cambridge/England bestimmt.

V. Versuchsergebnisse

Für eine erfolgreiche Trennung durch Verteilen müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein: 1. Das zu trennende Stoffgemisch muß sich in ausreichend großen Konzentrationen auf die beiden Lösungsmittel aufteilen. 2. Die Verteilungskoeffizienten der einzelnen Komponenten des Gemisches müssen genügend große Unterschiede aufweisen.

Zu 1: Wir fanden^{2,3)}, daß sich viele Salze der Seltenen Erden: z. B. Halogenide, Rhodanide, Nitrate, Perchlorate, Salze organischer Säuren, u. U. sogar Phosphate zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln, wie Alkoholen, Estern, Ketonen, Aldehyden, Äthern verteilen lassen. Verwendet man allerdings verdünnte, wäßrige Lösungen der 3wertigen Erdsalze, so gehen diese meist nur in unmerklichen Konzentrationen in die organische Phase über. Erhöht man aber die Erdsalzkonzentration in der wäßrigen Phase, so steigen die Verteilungskoeffizienten, der Nernst'sche Satz ist nicht erfüllt, und man erzielt nun in manchen Fällen eine ausreichende Konzentration in der organischen Phase. Eine starke Steigerung der Verteilungskoeffizienten erreicht man oft auch durch Zusatz großer Mengen eines Fremdsalzes (vornehmlich mit gleichem Anion), das sich praktisch nur in der wäßrigen Phase löst. Dabei handelt es sich z. T. wohl um einen Aussalz-Effekt, z. T. um die Wirkung des gleichionigen Zusatzes. Ähnliche Ergebnisse erzielt man manchmal auch durch hohe Säurekonzentrationen. Bei konstanter Konzentration dieser Zusätze sind die Verteilungskoeffizienten der Erden meist nur noch wenig von ihrer eigenen Konzentration abhängig.

Zu 1 und 2: Über den Einfluß der Natur des organischen Lösungsmittels bei der Extraktion aus wäßriger Lösung hat sich folgende Regel^{4,17)} bewährt: Wasserähnliche Lösungsmittel (z. B. Alkohole) besitzen ein Lösevermögen ähnlich dem des Wassers und extrahieren deshalb viele Stoffe und diese meist in erheblichem Umfange,

¹⁷⁾ W. Fischer, Vortragreferat, diese Ztschr. 55, 236 [1942].

aber mit geringen Unterschieden; sie sind für die Verteilungstrennung wenig brauchbar. Dem Wasser ferner stehende Lösungsmittel (z. B. Äther) extrahieren im allgemeinen schlechter, aber die Verteilungskoeffizienten von verschiedenen gelösten Stoffen weisen große individuelle Unterschiede auf. Ausgesprochen wasserunähnliche Lösungsmittel (z. B. Kohlenwasserstoffe) schließlich extrahieren echte Salze gar nicht mehr, wohl aber gewisse starke Innerkomplexverbindungen; man kann auch davon bei den Seldenen Erden Gebrauch machen¹⁸⁾ und dabei die erheblichen Unterschiede der Beständigkeit der Komplexe verschiedener Erden ausnutzen. Über unsere neueren Versuche in dieser Richtung soll später berichtet werden.

Von den erwähnten zahlreichen Stoffsystmen, die zu einer Verteilung der 3wertigen Erden führen, ist also nur eine beschränkte Auswahl praktisch brauchbar, weil meist die beiden erwähnten Voraussetzungen nicht in ausreichendem Maße erfüllt sind. Eine ausgezeichnete Möglichkeit zur Scheidung des Scandiums vom Yttrium, den Lanthaniden und anderen Elementen fand Bock^{19b)} in dem System: wäßrige NH_4SCN -Lösung/Diäthyläther; die Trennung ist so scharf, daß sie sogar eine quantitative Bestimmung des Scandiums¹⁸⁾ gestattet. Zur Trennung der anderen Seldenen Erden voneinander haben sich die Nitrate^{18a)} als gut geeignet erwiesen. Als Beispiele hierfür werden im folgenden einige Versuche im präparativen Maßstab beschrieben.

A) Verteilung der Erdnitrate zwischen wäßriger LiNO_3 -Lösung und Diäthyläther

Die Erdnitrate verteilen sich zwischen Wasser und Äther sehr weitgehend zugunsten des Wassers. Selbst bei Sättigung der wäßrigen Phase an einem leicht löslichen Alkali- oder Erdalkalimetallnitrat sind die Verteilungskoeffizienten nur von der Größenordnung 10^{-3} und bei den Ceriterden bleiben die Konzentrationen in der Äther-Phase $< 1 \text{ g Me}_2\text{O}_3/\text{l}$. Für die Trennung nennenswerter Erdmengen ist also der Durchsatz großer Äther-Volumina erforderlich. Dieser Nachteil wird z. T. dadurch aufgewogen, daß die Trenneffekte in diesem System groß und gleichmäßig sind.

Tab. 1 gibt einige Anhaltspunkte über die Größe der mittleren Verteilungskoeffizienten $\bar{\alpha}$ eines Gemisches. Das verwendete Ceriterden-Gemisch hatte die gleiche Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial für Versuch 2. In großen Zügen ist $\bar{\alpha}$ von der gesamten Salzkonzentration abhängig: je kleiner der Wassergehalt der wäßrigen Phase, umso größer der Verteilungskoeffizient. Da große $\bar{\alpha}$ -Werte den Verlauf der Fraktionierung beschleunigen, ist demnach eine möglichst hohe Salzkonzentration der wäßrigen Lösungen einzuhalten. Im einzelnen kommt es allerdings darauf an, welche Salze und in welcher Konzentration sie anwesend sind; man vergleiche z. B. die Versuche 11/13, 12/13, 16/19, 19/20. Die wäßrigen Phasen der Versuche 14 bis 17 waren an den Nitraten noch nicht gesättigt, diejenigen der Versuche 19 bis 21 vielleicht übersättigt. — Es mag zunächst zweifelhaft erscheinen, ob bei solcher Variabilität der $\bar{\alpha}$ -Werte überhaupt eine präparative Trennung der Erden mittels dieser Systeme möglich ist. Aber

1. scheinen die $\bar{\alpha}$ -Werte aller Erden von der Salzkonzentration gleichmäßig beeinflußt zu werden, so daß die für die Trennung maßgeblichen Größen, die Trennfaktoren $\gamma_{\text{I}, \text{II}} = \bar{\alpha}_{\text{I}} : \bar{\alpha}_{\text{II}}$ wohl nur wenig konzentrationsabhängig sind; 2. ist das von uns

Vers. Nr.	wässrige Phase			Dichte	Äther- phase mg $\text{E}_2\text{O}_3/\text{l}$	$\bar{\alpha} \cdot 10^3$			
	Gewichts-%		H_2O						
	$\text{Me}(\text{NO}_3)_3$	Zusatz							
11	46,3	ohne NaNO_3	53,7	1,598	2,0	0,005			
12	33,9	NaNO_3 21,8	44,3	1,653	3,5	0,012			
		LiNO_3							
13	24,8	16,2	59,0	1,380	4,0	0,023			
14	35,7	22,2	42,1	1,614	50,5	0,17			
15	48,5	10,8	40,7	1,758	91,0	0,21			
16	34,7	27,5	37,8	1,664	125	0,43			
17	42,7	20,8	36,5	1,734	178	0,47			
		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$							
18	15,4	45,1	39,5	1,74	30	0,22			
19	37,9	24,5	37,6	1,814	534	1,5			
20	52,1	19,1	28,8	2,05	764	1,4			
21	28,1	44,4	27,5	1,857	756	2,8			

Tabelle 1

Mittlere Verteilungskoeffizienten $\bar{\alpha}$ eines Ceriterden-nitrates $\text{Me}(\text{NO}_3)_3$ zwischen Äther und wäßrigen Lösungen bei Raumtemperatur

verwendete Fraktionierungsschema gegen solche parallelen Schwankungen aller $\bar{\alpha}$ -Werte wenig empfindlich und außerdem gleicht es etwa vorhandene Konzentrationsdifferenzen zwischen benachbarten Stufen selbsttätig aus, weil der Äther z. B. an eine verdünntere wäßrige Lösung mehr Salz abgibt und ihr gleichzeitig Wasser entzieht.

Versuch 1^{2, 4)} (vgl. Bild 3).

34 g eines 90proz. Gadoliniumoxyd-Präparates wurden in das Nitrat überführt, in Wasser gelöst und bei gleichzeitiger Sättigung an LiNO_3 auf ein Volumen von 100 ml gebracht (Stufe 1). Die Stufen Nr. 2—5 beschickte man mit je 40, Nr. 6—25 mit je 10 ml gesättigter LiNO_3 -Lösung. Nach Durchsatz von 350 l Äther durch diese 25 Stufen wurde der Versuch abgebrochen und der Erdengehalt der wäßrigen Phasen der einzelnen Stufen in das Oxyd überführt und gewogen. Die Präparate jeder 3. bis 6. Stufe wurden nach Abschn. IV, 4a und b auf ihren Gehalt an einzelnen Erden analysiert.

In Bild 3 ist links die Zusammensetzung der Ausgangsmischung wiedergegeben, und zwar sind die Gehalte an den einzelnen Erdoxyden nach steigender Ordnungszahl übereinander additiv eingetragen, so daß sie sich zu 100% ergänzen. Im rechten Teil des Bildes sind auf der Abszisse die Oxydmengen aufgetragen, die aus den einzelnen Stufen erhalten wurden. Ihre Zusammensetzung ist in gleicher

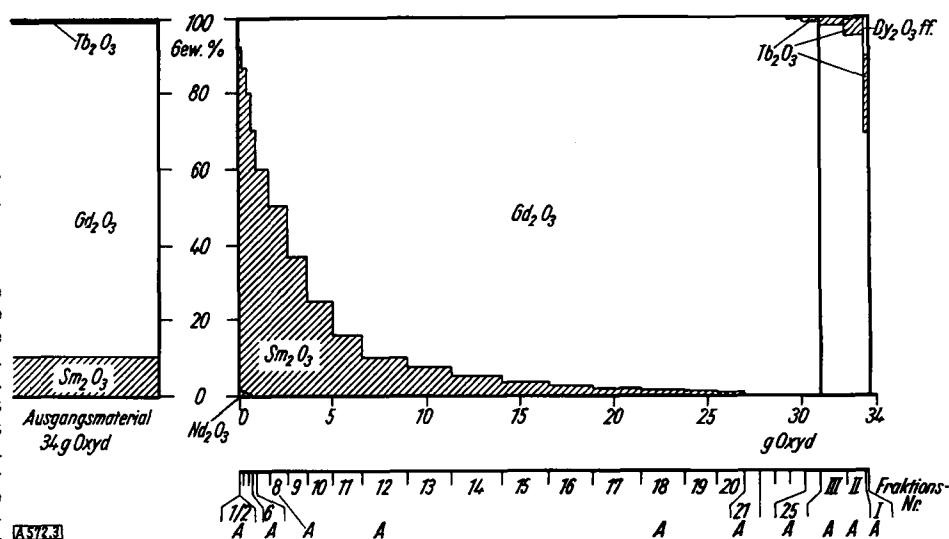


Bild 3

Versuch 1. Reinigung eines Gd_2O_3 -Präparates durch Verteilen der Nitrate zwischen wäßriger LiNO_3 -Lösung und Äther

¹⁸⁾ W. Fischer, O. Steinhauser u. E. Hohmann, Z. analyt. Chem. 133, 57 [1951].

^{18a)} Über die Extrahierbarkeit der Nitrate anderer Elemente vgl. R. u. E. Bock, Z. anorg. Chem. 263, 146 [1950].

Weise wie beim Ausgangsmaterial angegeben. Bei dieser Art der Darstellung sind die Flächen, die den einzelnen Elementen zugehören, ihren Mengen proportional. Die analysierten Fraktionen sind durch A gekennzeichnet; die Zusammensetzung der dazwischenliegenden Fraktionen konnte mit genügender Genauigkeit interpoliert werden.

Aus dem Äther, der die Stufe 25 verlassen hatte, waren kleine Mengen von Kopffaktionen erhalten worden; diese wurden zu 3 Portionen zusammengefaßt, deren Menge und Zusammensetzung in Bild 3, durch einen Strich von den Mittelfaktionen getrennt, unter I, II, III angegeben ist. In diesen Kopffaktionen und in den Stufen 1–5 tauchten verschiedene Seltene Erdelemente auf, deren Gehalte im Ausgangsmaterial unter der röntgenspektralanalytischen Nachweisgrenze (0,05–0,1 %) lagen. Indirekt lassen sich diese Gehalte auf je einige $1/1000$ bis $1/100$ % schätzen; wegen dieser Kleinheit erscheinen sie im Bild 3 links nicht. Für die Leistungsfähigkeit des Trennverfahrens spricht es, daß z. B. die ersten 10 mg der Kopffaktion I zu 35 % aus Yb_2O_3 bestanden; dieses Element muß mindestens um den Faktor 5000 angereichert worden sein.

Wie Bild 3 zeigt, lagen die besten Gadolinium-Präparate in den Fraktionen 20–24 vor; ihr Gehalt an Gd_2O_3 betrug 99,5 %. Durch Vereinigen der Fraktionen 16 bis III erhielt man in über 50-proz.^{18b)} Ausbeute des eingesetzten Gadoliniums – unter Verminderung des Gehalts an Nachbarelementen auf $1/10$ – ein Produkt von 99-proz. Reinheit. Andererseits lag in den Stufen Nr. 1 bis etwa 10 der größte Teil des Samariums in angereicherter Form vor. Zur Erreichung des gleichen Ziels durch fraktionierte Kristallisation hätte es vieler hundert Einzeloperationen bedurft.

Versuch 2 (vgl. Bild 4).

1 kg eines technischen, Cer-freien Ceriterdenoxyds wurde mittels der automatischen Apparatur mit 31 Stufen fraktionsiert. Bild 4 gibt die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und der Fraktionen wieder, wobei die geringen Gehalte an Yttererden, Europium und restlichem Cer fortgelassen worden sind.

Die in Nitrat überführten Ceriterden und 750 g LiNO_3 wurden in Wasser zu einem Volumen von 2,7 l gelöst, das in gleichen Anteilen auf die Stufen Nr. 1–5 verteilt wurde. Die folgenden Stufen wurden mit gesättigter wässriger LiNO_3 -Lösung beschickt, und zwar mit steigender Stufen-Nummer in allmählich abnehmender Menge von 400 bis 60 ml. – Während des Betriebes ist auf folgendes zu achten: Die an Erd- und Lithiumnitrat hochkonzentrierte Ausgangslösung hat augenscheinlich eine geringe Wasserdampftension als eine gesättigte LiNO_3 -Lösung. Der Äther wird in Berührung mit dieser Lösung so trocken, daß er in der folgenden Stufe der gesättigten LiNO_3 -Lösung noch Wasser zu entziehen vermag und diese gelegentlich zur Kristallisation kommt. In solchen Fällen muß etwas Wasser zugefügt werden. Führt man andererseits der Stufe 1 nicht gut getrockneten Äther zu, so entzieht hier die wässrige Phase dem Äther Wasser und verdünnt sich allmählich. Das bewirkt aber nach Tab. 1 ein Absinken der α -Werte; diese Stufe würde im Trennungsgang nachhinken und dadurch den Trenneffekt verschlechtern. Wir haben deshalb häufig aus den ersten Stufen Anteile der wässrigen Phase entnommen, auf dem Wasserbad zum Kristallbrei eingeeigt und in dieser Form der Stufe wieder zugeführt. So erübrigte sich eine besondere Trocknung des Äthers. – Um evtl. Hydrolyseerscheinungen sicher auszuschließen, sorgte man dafür, daß der Äther immer etwa 0,1 n salpetersauer war. – Ausgangsmaterial und Fraktionen wurden nach Abschn. IV, 4a, b und 5 analysiert.

Es wurden 9500 l Äther durchgesetzt. Nach Passieren der Stufe 31 wurde der Äther in der früher beschriebenen¹¹⁾ Weise in 5 besonders konstruierten Gefäßen durch entgegenströmende LiNO_3 -Lösung vollständig von seinem Erdengehalt, den „Kopffaktionen“, befreit und gelangte dann im Kreislauf wieder nach Stufe 1. Bei einer Umlaufgeschwindigkeit des Äthers von 8 l/h war eine Betriebszeit von insgesamt 1200 h erforderlich; dies war tragbar, da die benutzte automatische Apparatur ohne Aufsicht über Nacht betrieben werden konnte. Nachteilig waren die Äther-Verluste durch Verdunstung¹¹⁾.

In Bild 4 sind die Kopffaktionen nicht mit aufgeführt; sie enthielten zunächst Yttererden in laufend sich ändernden

Mengenverhältnis, dann steigende Gehalte an Gd_2O_3 bis über 90 %. Daran schloß sich in den Stufen 31 und den vorhergehenden das Samarium mit einem Reinheitsgrad von max. 93 % an; im Bild drängt sich das Gebiet des Sm_2O_3 eng zusammen, weil die betreffenden Stufen jeweils nur kleine Mengen der Erden enthielten. In den Stufen 1

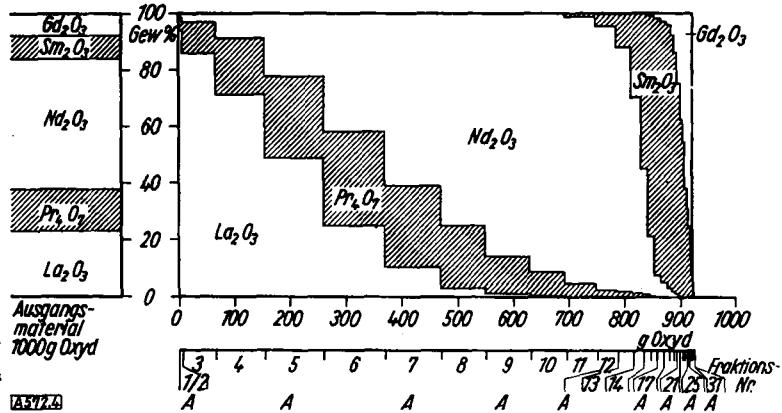


Bild 4. Versuch 2. Verteilen von Ceriterden-nitraten zwischen wässriger LiNO_3 -Lösung und Äther

bis 14 befanden sich La, Pr und Nd. Das Lanthan lag stark angereichert vor, weil es als der Partner mit dem kleinsten Verteilungskoeffizienten nur von einem Nachbarn (Pr) zu trennen war. Beim Praseodym wurden dagegen nicht so hohe Gehalte erreicht, weil dieses Element gleichzeitig von einem rascher (Nd) und von einem langsamer wandernden (La) getrennt werden mußte. Die geringere Anreicherung des Praseodyms im Vergleich zu der des Samariums führt im wesentlichen daher, daß dieses mit der Hauptmenge schon rund 20, jenes aber erst 5–7 Trennstufen durchschritten hatte.

B) Verteilung der Erdnitrate zwischen wässriger LiNO_3 -Lösung und n-Pantan(2)

Dieses System weist gegenüber dem vorher Besprochenen zwei wesentliche Vorteile auf: Die Verteilung verläuft viel stärker zugunsten des organischen Lösungsmittels, so daß man nur weit geringere Mengen der leichten Phase durchzusetzen braucht und somit Zeit spart. Ferner sind die Verdunstungsverluste entsprechend dem höheren Siedepunkt des Pantanons (102 °C) viel kleiner als beim Äther und praktisch bedeutungslos. Andererseits sind die Trenneffekte bei Verwendung von Pantanon an Stelle von Äther z. T. schlechter; das entspricht der oben erwähnten Regel. Für bestimmte Fälle erweist sich das Pantanon aber trotzdem überlegen.

Verteilungskoeffizienten. Als Ausgangsmaterial für die Versuche der Tab. 2 diente ein 97,6 proz. Y_2O_3 ; der Rest bestand aus den Oxyden von Gd bis Tm. Die Ausgangslösung für die Versuche 31 und 32 war bei 20 °C an LiNO_3 vollständig, an $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ nahezu gesättigt und besaß die Dichte 1,700. Bei Versuch 31

Nr. Vers.	vor d. Extrakt. wäsr. Phase Gew.- %		nach d. Extraktion			α_Y
	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	LiNO_3	wäsr. Phase		Keton- Phase	
			Dichte	$\text{g Y}_2\text{O}_3/\text{l}$	$\text{g Y}_2\text{O}_3/\text{l}$	
31	32,1	19,2	1,672	280	161,6	0,577
32	32,1	19,2	1,535	205	112,3	0,548
33	25,5	23,7	1,452	137,8	79,4	0,576
34	18,1	29,2	1,385	82,9	49,4	0,596
35	9,7	35,5	1,329	37,7	22,9	0,607
36	0,42	42,2	1,3	1,78	1,29	0,725
37	15,6	25,1	1,330	91	20,3	0,223
38	0	42,5	1,3	$\text{g LiNO}_3/\text{l}$ 545	$\text{g LiNO}_3/\text{l}$ 0,36	α_{Li} 6,6 · 10 ⁻⁴

Tabelle 2

Verteilungskoeffizienten α_Y von $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ und α_{Li} von LiNO_3 zwischen Pantanon und wässriger LiNO_3 -Lösung bei 20 °C

^{18b)} Die Angabe (30 %) bei Bock¹⁾ beruht auf einem Druckfehler.

wurden 50 ml dieser Lösung und 10 ml Pentanon, bei allen folgenden Versuchen wurden gleiche Volumina beider Phasen angewendet. Die wässrigen Lösungen für die Versuche 33–36 wurden durch Mischen der oben erwähnten Lösung mit gesättigter LiNO_3 -Lösung (42,5 % LiNO_3 , $d = 1,305$) bereitet. Bis dahin gibt die Versuchsserie also α -Werte für Lösungen variablen Y-Gehaltes bei annähernder Sättigung an LiNO_3 . Man sieht, daß sich dabei α relativ wenig ändert. Bei Versuch 37 wurde das gleiche Verhältnis Y:Li wie bei Nr. 34 angewendet, aber mehr Wasser hinzugefügt, so daß die Lösung nicht mehr gesättigt war: der α -Wert ist erheblich kleiner. Auch in diesem System ist also die Einhaltung höchster Salzkonzentrationen nützlich. Das wesentliche Ergebnis dieser Versuche ist, daß die α -Werte im System mit Pentanon um 2–3 Zehnerpotenzen größer sind als in dem mit Äther (vgl. Tab. 1, die sich aber auf Ceriterden bezieht). — Versuch 38 schließlich zeigt, daß LiNO_3 von Pentanon nur in geringem Maße aufgenommen wird.

Allgemeine Angaben zu Versuch Nr. 3–5. Wir verwandten ein durch fraktionierte Destillation besonders von Alkoholen befreites technisches Pentanon, weil schon ein Alkoholgehalt von einigen Prozent die Trenneffekte verschlechtert. Das Präparat enthielt neben n-Pentanon(2) auch n-Pentanon(3), das aber ebenso wie einige ähnliche Ketone annähernd gleiche Trennwirkung zu besitzen scheint. — Ersetzt man das LiNO_3 durch $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, so ergibt sich nach vorläufigen Versuchen keine wesentliche Änderung der Trennfaktoren. Wendet man reine wässrige Erdnitrat-Lösungen ohne Zusätze an, so stört die dann größere gegenseitige Löslichkeit der beiden Phasen; auch die Trennwirkung ist schlechter. — Ein Salpetersäure-Zusatz scheint mit steigender Konzentration die Trennung der Elemente Erbis Lu zu verbessern. Da Pentanon durch starke HNO_3 oxydiert wird, haben wir bei den folgenden Versuchen seine HNO_3 -Konzentration nur auf etwa 0,5 n eingestellt. — Pentanon vermag etwas Wasser zu lösen. Infogedessen treten ähnliche Erscheinungen auf, wie sie bei Versuch Nr. 2 beschrieben wurden (Verdünnung bzw. Kristallisation der wässrigen Phasen); zur Vermeidung von Störungen verfuhr man entsprechend. — Sowohl im Pentanon- als auch im Äther-System sind die α -Werte wenig, die β -Werte kaum temperaturabhängig.

Versuch Nr. 3 (vgl. Bild 5).

1 kg eines Cer-haltigen, technischen Ceriterden-Gemisches wurde mit der 36stufigen automatischen Apparatur fraktioniert. Die wie bei Versuch 2 hergestellte Ausgangslösung (2,4 l) wurde auf die Stufen 1–4 gleichmäßig verteilt; beim Auflösen der Ceriterden in HNO_3 sorgte man durch H_2O_2 -Zusatz dafür, daß das Cer vollständig in 3wertiger Form vorlag. Die Stufen 5–14 wurden mit je 550 ml, die folgenden mit je 500 ml gesättigter wässriger LiNO_3 -Lösung beschickt. Nachdem die Spitze der Erden bis zur Stufe 36 vorgedrungen war, wurde der nur noch geringe Erdengehalt der Stufen 1–4 in Stufe 4 vereinigt. Dadurch waren 3 Rührgefäße frei geworden, die nun als Nr. 37–39 in Betrieb genommen wurden. Entsprechend verfuhr man noch mehrfach. Es wurden also weder Kopf-

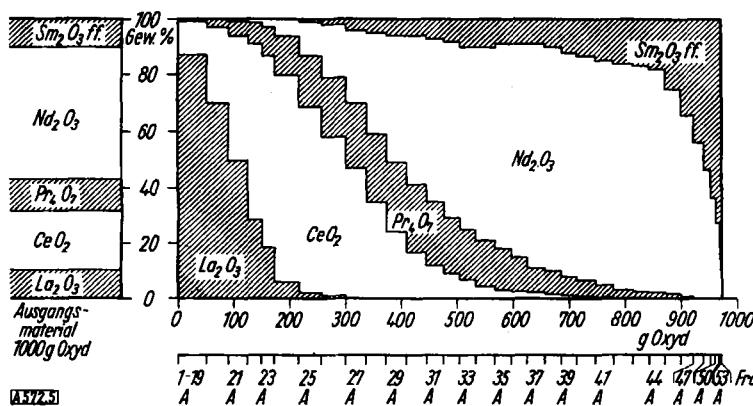


Bild 5

Versuch 3. Verteilen von Ceriterden-nitraten zwischen wässriger LiNO_3 -Lösung und Pentanon

noch Schwanzfraktionen abgenommen. — Die Analysen wurden nach Abschn. IV, 2, 4a, b und 5 ausgeführt.

Nach Durchsatz von 145 l Pentanon war die in Bild 5 wiedergegebene Verteilung erreicht. Wenn auch die Transportgeschwindigkeit des Pentanons mit etwa 2 l/h kleiner als die des Äthers in Versuch 2 war, so war doch mit der erheblichen Verringerung des erforderlichen Durchsatzes an leichter Phase ein bedeutender Zeitgewinn verbunden; die Betriebsdauer betrug nur 75 h. — Die Abtrennung des Samariums und der folgenden Elemente vom Neodym gelang hier merklich schlechter, wie ein Vergleich mit Bild 4 zeigt. Die erzielte Trennung der Elemente La bis Nd ist etwa gleich der mit Äther erreichten; sie ist sogar z. T. besser, denn es ist zu bedenken, daß beim Versuch 3 die Anreicherung von La und Pr durch die Anwesenheit des Cers, dessen Verteilungskoeffizient zwischen dem von La und Pr steht, erschwert wird.

Das Ziel des Versuchs 3 war, das Verhalten aller Ceriterden bei dem Prozeß zu studieren. Für praktische Zwecke würde man vorher das Cer in der 4wertigen Stufe nach bekannten Verfahren abtrennen. Man würde auch die mit diesem System erzielbaren Trenneffekte besser ausgenutzt haben, wenn man einen Teil der schlecht getrennten Elemente Nd, Sm ff. als Kopffraktionen abgenommen und dafür die Stufen 1, 2 usw. nicht vereinigt hätte; so wäre die Ausbeute an hochprozentigem La gesteigert worden.

Versuch 4 (vgl. Bild 6).

1 kg eines Yttererden-Gemisches aus Gadolinit wurde als Nitrat gemeinsam mit LiNO_3 auf die Stufen 1–6 verteilt (je 600 ml Lösung). Die Stufen 7–36 wurden mit je 600 ml gesättigter LiNO_3 -Lösung beschickt. Es kam uns bei diesem Versuch darauf an, die Yttererden Dy bis Lu, die wegen ihrer großen Verteilungskoeffizienten an der Spitze des Fraktionierungsschemas laufen, möglichst weitgehend von dem überwiegenden Yttrium-Gehalt (74 %) des Ausgangsmaterials zu scheiden. Es wurden deshalb keine Kopffraktionen abgenommen, sondern, da wir auf die 36 Stufen unserer Apparatur angewiesen waren, nach Bedarf die Stufen Nr. 1, 2 usw. als Schwanzfraktionen aus dem Betrieb gezogen und dafür neue Stufen Nr. 37, 38 usw. angefügt; ab Stufe Nr. 43 wurden diese nur noch mit 400 ml gesättigter LiNO_3 -Lösung beschickt. — Analyisiert wurde nach Abschn. IV, 3, 4a, b und c.

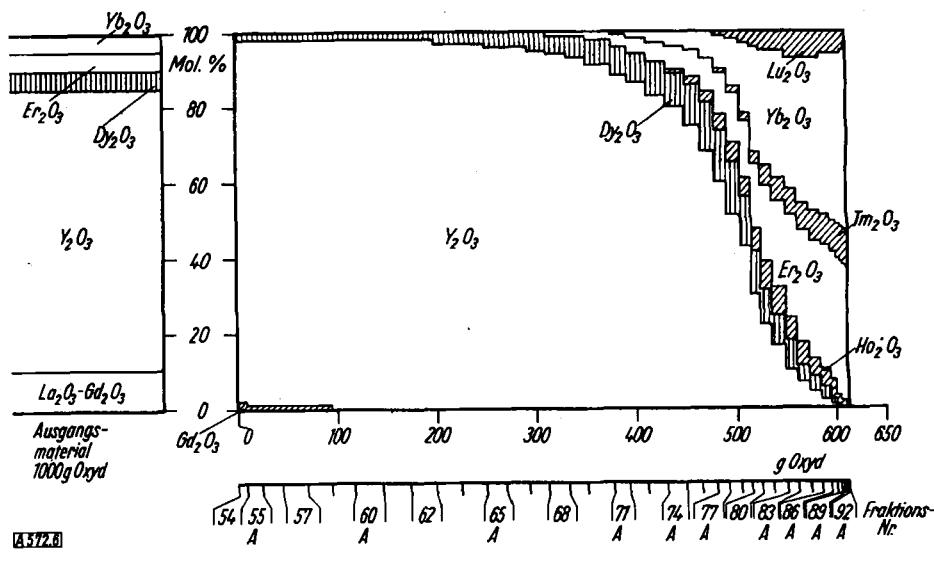


Bild 6
Versuch 4. Verteilen von Yttererden-nitraten zwischen wässriger LiNO_3 -Lösung und Pentanon

zienten an der Spitze des Fraktionierungsschemas laufen, möglichst weitgehend von dem überwiegenden Yttrium-Gehalt (74 %) des Ausgangsmaterials zu scheiden. Es wurden deshalb keine Kopffraktionen abgenommen, sondern, da wir auf die 36 Stufen unserer Apparatur angewiesen waren, nach Bedarf die Stufen Nr. 1, 2 usw. als Schwanzfraktionen aus dem Betrieb gezogen und dafür neue Stufen Nr. 37, 38 usw. angefügt; ab Stufe Nr. 43 wurden diese nur noch mit 400 ml gesättigter LiNO_3 -Lösung beschickt. — Analyisiert wurde nach Abschn. IV, 3, 4a, b und c.

Nach Durchsatz von 158 l Pentanon wurde der Versuch abgebrochen. Zum Schluß waren die Stufen Nr. 54–91 in Betrieb. Die Zusammensetzung dieser Fraktionen — ohne die im Laufe der Zeit ausgeschiedenen Schwanzfraktionen (390 g Oxyd) — ist aus Bild 6 zu ersehen. Y ordnet sich

zwischen Dy und Gd ein. Die Trennung Dy/Y ist gering, aber vorzüglich werden die Elemente Ho bis Lu von Y geschieden.

Versuch 5.

Analog wurden 660 g eines vorgereinigten Y_2O_3 -Präparates, das nur noch 2,9 Gew.% der Oxyde von Gd bis Lu enthielt, über 76 Stufen mit 233 l Pentanon fraktioniert, wobei Schwanz- und Kopffraktionen abgenommen wurden. Aus den Mittelfraktionen erhielt man 400 g Y_2O_3 in einer Reinheit von 99,5 Gew.%. Unter Zuhilfenahme anderer neuer Verfahren zur Abtrennung von Dy, Tb und Gd gelang es, daraus erstmalig ein diamagnetisches Yttriumoxyd mit $\chi_g = -0.19 \cdot 10^{-6}$ herzustellen. Ein ausführlicher Bericht folgt später.

C) Auswertung und Vergleich der Ergebnisse

Im Verlauf unserer Versuche haben wir vielfach den in Abschn. II, C definierten praktischen Trennfaktor $\beta_{I,II}$ für verschiedene Elementpaare ermittelt. Diese Werte wurden entweder röntgenspektralanalytisch nach IV, 4d oder aus den titrimetrischen und spektralphotometrischen Analysenergebnissen nach IV, 2 und 5 gewonnen. Die Ergebnisse zeigen Tab. 3. Elementpaare, die sich um eine Einheit der Ordnungszahl unterscheiden, sind in der 1. Spalte etwas nach links, solche mit einem Unterschied von 2 Einheiten sind etwas nach rechts gerückt; in der letzteren Weise verfuhr man auch bei der Paarung des Ytriums mit den ihm bei unseren Trennungsgängen benachbarten Elementen.

Die Übereinstimmung zwischen den röntgenographisch und den spektralphotometrisch ermittelten Werten ist dort, wo zahlreichere Einzelmessungen vorliegen, sehr gut. Um ein weiteres Urteil über die Zuverlässigkeit der Werte zu erlangen, teilte man die beim Versuch 4 erhaltenen Einzelwerte für die Elemente Gd bis Lu und Y in 2 Gruppen, indem man die Werte, die nach Durchsatz von 83 bzw. 158 l Pentanon bestimmt worden waren, jeweils zusammenfaßte; dann wurden die Mittelwerte einerseits der beiden Gruppen, andererseits aller Einzelwerte gebildet. Man sieht, daß die verschiedenen Mittel voneinander nur innerhalb ihrer Fehlerbreite abweichen. Wir dürfen also wohl die einzelnen β -Werte unter unseren Bedingungen als praktisch konstante Größen ansehen, solange dafür gesorgt wird, daß die wäßrigen Lösungen in den einzelnen Stufen stets an $LiNO_3$ gesättigt bleiben (vgl. V, A, 2. Absatz.) Es liegen einige Hinweise dafür vor, daß die β -Werte sich verschlechtern, (d. h. näher bei 1 liegen), wenn die Lösungen an $LiNO_3$ nicht ganz gesättigt sind, und vielleicht auch dann, wenn die Erdnitrat-Konzentration gering ist. Dies ist ein weiterer Grund dafür, die Salzkonzentrationen in den wäßrigen Lösungen möglichst groß zu halten.

Die Größe $\beta_{I,II}$ ist in Tab. 3 stets (mit Ausnahme von Y) so gebildet worden, daß das Element I die größere Ordnungszahl als II besitzt. Nun sind im Pentanon-System die β -Werte teils größer, teils kleiner als 1. Das bedeutet, daß die Reihenfolge, in der sich die Lanthaniden in diesem System ordnen, nicht symmetrisch mit der Ordnungszahl geht, sondern z. T. Umkehrungen aufweist. Das er sieht man besser aus Bild 7.

Da aus der Definition von β (Abschn. II, C) folgt, daß z. B. $\beta_{Pr,La} = \beta_{Pr,Ce} \cdot \beta_{Ce,La}$ ist, wurden durch entsprechende Multiplikation der Werte der Tab. 3 für alle Erden Me die auf Lanthan bezogenen Trennfaktoren $\beta_{Me,La}$ gebildet. Deren Logarithmus ist in Bild 7 als Funktion der Ordnungszahl aufgetragen. Dann stellt die Steigung der Kurven wegen des logarithmischen Maßstabes ein stets gleichbleibendes Maß für die β -Werte benachbarter Elemente dar.

Während im Bild 7 die Werte für das Äther-System ziemlich gleichmäßig ansteigen, zeigt die Kurve für das Pentanon-System zwei Maxima. Aus den Richtungsänderungen der ersten Kurve möchten wir keine Schlüsse ziehen, da sie aus einer geringen Anzahl von Einzelwerten abgeleitet ist (vgl. Tab. 3). Die zweite Kurve

	I/II	röntgen- spektral- analytisch	spektral- photom. u. titrim.
System: wäßr. $LiNO_3$ -Lösung/Äther.			
Pr/La	(1) 2,2 ₈	(1) 2,2	
Nd/Pr	(3) 1,55 ± 0,02	(2) 1,71 ± 0,06	
Sm/Nd	(3) 2,57 ± 0,09	(1) 2,3	
Eu/Sm	(7) 1,25 ± 0,02		
Gd/Eu	(2) 1,41 ± 0,01		
Gd/Sm	(15) 1,65 ± 0,08		
Tb/Gd	(3) 1,37 ± 0,09		
Dy/Tb	(1) 1,5		
Er/Dy	(2) 1,3 ± 0,1		
Yb/Er	(1) 1,3		
Dy/Y	(1) 1,0 ₁		
System: wäßr. $LiNO_3$ -Lösung/Pantan.			
Ce/La	(8) 2,04 ± 0,01	(1) 2,1	
Pr/Ce	(17) 1,39 ± 0,04	(7) 1,36 ± 0,07	
Nd/Pr	(25) 1,20 ± 0,01	(9) 1,22 ± 0,02	
Sm/Nd	(19) 1,16 ± 0,02		
Gd/Sm	(8) 0,84 ± 0,03		
röntgenspektralanalytisch			
	Gesamt-Mittel	Gruppen-Mittel I	Gruppen-Mittel II
Dy/Gd			
Ho/Dy	(10) 1,22 ± 0,03	(10) 1,22 ± 0,03	—
Er/Ho	(20) 1,19 ± 0,02	(10) 1,16 ± 0,02	(10) 1,22 ± 0,03
Tm/Er	(43) 1,19 ± 0,01	(13) 1,20 ± 0,01	(30) 1,18 ± 0,01
Yb/Tm	(44) 1,02 ± 0,01	(6) 1,04 ± 0,01	(38) 1,02 ± 0,01
Lu/Yb	(28) 0,97 ± 0,01	(6) 0,96 ± 0,01	(22) 0,97 ± 0,01
	(15) 0,94 ± 0,02	(4) 0,91 ± 0,06	(11) 0,95 ± 0,02
Y/Gd	(10) 1,06 ± 0,02	(10) 1,06 ± 0,02	—
Dy/Y	(28) 1,15 ± 0,02	(10) 1,16 ± 0,04	(18) 1,15 ± 0,02

Tabelle 3
Praktische Trennfaktoren $\beta_{I,II}$.
Mittelwerte nebst deren mittlerem Fehler, abgeleitet aus der in Klammern angegebenen Anzahl von Einzelwerten

hingegen ist, wie aus der obigen Fehlerdiskussion hervorgeht, soweit gesichert, daß ihr merkwürdiger Verlauf als reell angesehen werden muß. Wir betrachten diesen als einen besonders deutlichen Ausdruck der von Klemm¹⁹⁾ aufgefundenen Systematik der Seltenen Erden und der von ihr geforderten ausgezeichneten Stellung des Gadoliniums. Einen ähnlichen Gang beobachteten kürzlich *Wheelwright, Spedding* und *Schwarzenbach*²⁰⁾ bei den Beständigkeitsskonstanten der Komplexe, die die Lanthaniden mit der Äthylendiamin-tetraessigsäure bilden. — Die Stelle, an der sich das Yttrium bei den beiden Verfahren in die Reihe der Lanthaniden einfügt, ist in Bild 7 durch Pfeile gekennzeichnet. Nach der Größe seines Ionenradius steht das Yttrium zwischen Dy und Ho. Im Äther-System ist seine Stellung innerhalb der Fehlernähe damit in Einklang, dagegen ist dies im Pentanon-System sicher nicht der Fall. Noch größere Abweichungen im Verhalten des Ytriums — überdies in einander entgegengesetzten Richtungen — fanden wir bei der fraktionierten Fällung der Erdcarbonate²¹⁾ und bei der Chromatographie der Erdchloride an alkalischem Tonerde.

Für die Praxis der Trennung der Seltenen Erden ergibt sich nach Bild 7, daß bei den Elementen La-Ce-Pr das Pentanon-System vorzuziehen ist. Für die Trennung der Elemente Er bis Lu voneinander oder innerhalb der Gruppe Nd bis Dy ist das Keton ungeeignet, zumal sich in die letztere noch das Yttrium einfügt. Dagegen vermag das Pentanon die Gruppe Dy-Ho-Er gut zu trennen, wobei sich die abseitige Stellung des Ytriums

¹⁹⁾ W. Klemm, Z. anorg. Chem. 184, 345 [1929]; 187, 29 [1930]; 209, 321 [1932]. Diese Ztschr. 57, 575 [1938]. H. Bommer, Z. anorg. Chem. 247, 273 [1939].

²⁰⁾ G. Schwarzenbach, Vortrags-Ref.: diese Ztschr. 66, 142 [1954]. E. J. Wheelwright, F. H. Spedding, G. Schwarzenbach, J. Amer. chem. Soc. 75, 4196 [1953].

²¹⁾ Vgl. J. Müller, Vortr.-Ref.: diese Ztschr. 63, 242 [1951].

sehr günstig auswirkt; die Aufspaltung dieser Gruppe nach den üblichen Methoden bereitet demgegenüber besondere Schwierigkeiten, weil sich das Yttrium dabei zwischen Dy und Ho oder Ho und Er schiebt und weil Y stets den überwiegenden Bestandteil der natürlichen Yttererd-Vorkommen ausmacht. — Trotz der im allgemeinen besseren Trennfaktoren weist das Äther-System für die Praxis den erheblichen Nachteil auf, daß im Vergleich zum Pentanon rund 50 mal größere Volumina an organischem Lösungsmittel durchgesetzt werden müssen.

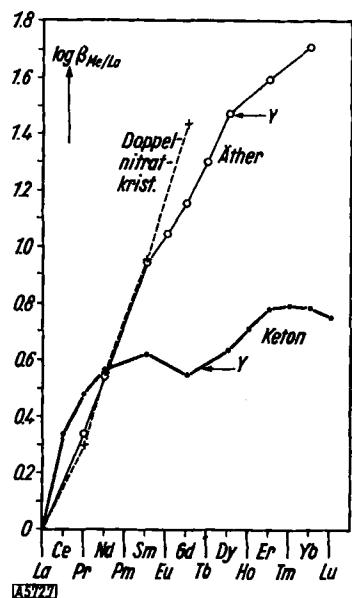


Bild 7

Praktische Trennfaktoren, bezogen auf La, bei verschiedenen Trennverfahren

o—o—o Verteilen zwischen währ. LiNO_3 -Lösung und Diäthyläther
 o—o—o Verteilen zwischen währiger LiNO_3 -Lösung und Pentanon
 x—x—x Frakt. Kristallisation der Mg-Doppelnitrate

Wir haben deshalb nach anderen, besser geeigneten Äthern gesucht. Die höheren aliphatischen sowie die aromatischen Äther extrahieren noch geringere Mengen der Erdnitrate als der Diäthyläther. Aber ähnlich gute Trenneffekte wie mit diesem bei zugleich wesentlich größeren Absolutwerten der Verteilungskoeffizienten fanden wir bei den Diäthern einiger Glykole; jedoch waren uns diese in den Mengen, in denen sie für präparative Versuche erforderlich sind, bisher nicht zugänglich.

Für die fraktionierte Kristallisation und Fällung kann man als praktischen Trennfaktor

$$\beta'_{I,II} = \frac{M^{\text{Cl}}_I : M^{\text{Cl}}_{II}}{B^{\text{Cl}}_I : B^{\text{Cl}}_{II}}$$

definieren, wobei B^{Cl} die Konzentrationen im Bodenkörper, M^{Cl} in der zugehörigen Mutterlauge bedeuten. Für eine multiplikative Wiederholung des Einzelschrittes spielt diese Größe β' die analoge Rolle wie β .

Im Rahmen unserer Arbeiten hat W. Chalybaeus²²⁾ derartige Trennfaktoren für die Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate ermittelt; sie sind zum Ver-

²²⁾ W. Chalybaeus, Dissertat. Freiburg/Br. 1942.

gleich ebenfalls in Bild 7 eingetragen. Man erkennt, daß die Trennwirkung des Einzelschrittes bei dieser klassischen Methode etwa von gleicher Größe wie bei der Äther-Extraktion ist.

VI. Literatur

Während eine größere Anzahl von Arbeiten über die Abtrennung der 4wertigen Elemente Zr, Hf, Th und Ce durch Extraktion erschienen ist, liegt nur wenig Literatur über die Anwendung dieses Verfahrens auf die Scheidung der 3wertigen Erden vor. So wurde die Verteilung der Chloride, Rhodanide und Niträte zwischen Wasser und Butyl- bis Hexylalkohol untersucht^{23), 24, 25)}. Entsprechend der in Abschn. V erwähnten Regel sind dabei zwar die Verteilungskoeffizienten von günstiger Größe, aber die Trennfaktoren gering, z. B. $\gamma_{\text{Nd}, \text{La}} = 1,06$ ²³⁾ bzw. $1,5$ ²⁴⁾. Gering sind auch die Unterschiede der Extrahierbarkeit der Verbindungen von Nd und Er mit 5,7-Dichlor-8-oxychinolin²⁶⁾.

Einen wichtigen Fortschritt brachte die Untersuchung von Peppard u. a.²⁷⁾ über die Verteilung der Erdnitrate zwischen wässrigen Lösungen und Tri-n-butylphosphat. Die günstigsten Ergebnisse wurden bei der Extraktion einer Lösung der Niträte in 65 proz. Salpetersäure erzielt. Die Verteilungskoeffizienten liegen dabei in der Größenordnung von 0,1 bis 100, für die idealen Trennfaktoren γ zweier benachbarter Lanthaniden fanden die Autoren im Gebiet La bis Ho im Mittel den Wert 1,9; es liegt also — als Ausnahme von unserer Regel — der seltene, günstige Fall vor, daß α nahe 1 liegt und gleichzeitig γ groß ist. Gewisse Schwierigkeiten sind allerdings wohl seitens der hohen Salpetersäure-Konzentration zu erwarten. Während Peppard die Grundlagen des Verfahrens klärte, wurden präparative Trennungen im kg-Maßstab nach diesem Verfahren von Weaver und Mitarb.²⁸⁾ ausgeführt. Sie arbeiteten dabei mit zwei bewegten Phasen und laufender Substanzzufuhr, (vgl. dazu Abschn. II, B der vorliegenden Abhandlung). Die erzielten Trenneffekte liegen merklich niedriger, als man nach den idealen Trennfaktoren hätte erwarten sollen, und sie sind — auf einen vergleichbaren Maßstab bezogen — nicht größer als die von uns im Äther-System praktisch erreichten. Dem Äther gegenüber besitzt das Butylphosphat aber den Vorteil der größeren Verteilungskoeffizienten.

Die Kritik von Weaver und Mitarb.²⁸⁾ an unseren Veröffentlichungen bedarf einiger Richtigstellungen. Wir haben nie behauptet, daß „zahlreiche Kombinationen von Salzen und Lösungsmitteln Trennfaktoren von 1,5 zwischen benachbarten Elementen“ ergäben, sondern wir haben gesagt²⁹⁾: „Die Unterschiede im Verteilungskoeffizienten zweier um eine Einheit der Ordnungszahl verschiedener Sel tener Erden schwanken je nach dem verwendeten Lösungsmittelpaar und den Zusätzen und betragen bis über 50 %“. Das bedeutet eindeutig, daß die Maximalwerte diese Größe erreichten. Es trifft auch nicht zu, daß wir „niemals einen klaren Beweis für diesen Erfolg erbracht“ hätten. Eine Beschreibung eines Versuches, für den unsere Behauptung zutrifft, nebst Zahlenangaben findet sich an bequem zugänglicher Stelle in der FIAT-Review⁴⁾. Jeglicher Grundlage entbehrt schließlich die Behauptung von Weaver, daß Bock, dessen Zugehörigkeit zu unserem Institut ausdrücklich hervorgehoben wird, in dem oben zitierten Fortschrittsbericht⁴⁾ „die Extraktionsmethoden mit Pessimismus verwarf“.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Mitteln für die vorliegende Arbeit sowie den Herren Dr. Thieler, Langelheim und Dr. Brunner, Homberg, die uns durch Überlassung bzw. spezielle Reinigung von Präparaten unterstützten.

Eintrag am 23. März 1954 [A 572]

- ²³⁾ D. B. Appleton u. P. W. Selwood, J. Amer. chem. Soc. 63, 2029 [1941].
- ²⁴⁾ C. C. Templeton u. J. A. Peterson, ebenda 70, 3967 [1948]; 71, 2187 [1949].
- ²⁵⁾ G. F. Asselin, L. F. Audrieth u. E. W. Comings, J. Physical Coll. Chem. 54, 640 [1950].
- ²⁶⁾ Th. Moeller u. D. E. Jackson, Analytic. Chem. 22, 1393 [1950].
- ²⁷⁾ D. F. Peppard, J. P. Paris, P. R. Gray u. G. W. Mason, J. Physical Chem. 57, 294 [1953].
- ²⁸⁾ Boyd Weaver, F. A. Kappelmann u. A. C. Topp, J. Amer. chem. Soc. 75, 3943 [1953].