

pen und den benachbarten H_2O -Molekeln spezifische (orientierungsabhängige) Wechselwirkungen fehlen. Beim Brom-Ion ist die Verweilzeit innerhalb seines Hydrationsbereichs mit $1,3 \cdot 10^{-11}$ sec bemerkenswert kurz; dies hängt zweifellos mit der erhöhten Beweglichkeit der H_2O -Molekeln in diesem Bereich zusammen.

Abbildung 20 zeigt, daß die Beschreibung der Einflüsse gelöster Teilchen auf die Struktur des Wassers durch Bereiche der „Strukturbruchung“ und „Strukturbildung“ nur eine erste grobe Näherung darstellt. Für die physikalisch-chemi-

schen Eigenschaften der Lösungen ist darüberhinaus das dynamische Verhalten der H_2O -Molekeln in den verschiedenen Strukturbereichen, ihre Beweglichkeit hinsichtlich Umorientierung und Platzwechsel, entscheidend wichtig. Manche in der Literatur auftretenden scheinbaren Widersprüche erklären sich dadurch, daß verschiedene Meßmethoden über die von den H_2O -Molekeln kurzzeitig durchlaufenen Zustände in verschiedener Weise mitteln.

Eingegangen am 17. März 1965 [A 492]

Grundlagen und Entwicklung des Verfahrens zur Trennung der Elemente Zirkonium und Hafnium durch Verteilen ihrer Thiocyanate ^[1]

VON PROF. DR. WERNER FISCHER GEMEINSAM MIT DR. B. DEIERLING, DR. H. HEITSCH, DR. G. OTTO, DR. H.-P. POHLMANN UND DR. K. REINHARDT

INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE HANNOVER

Herrn Professor W. Klemm zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Verteilungsgleichgewichte von Zirkonium- und Hafniumthiocyanat zwischen Wasser und Methyl-isobutyl-eton werden in Abhängigkeit von verschiedenen Versuchsbedingungen untersucht. Da das System in extremer Weise vom Nernstschen Verteilungssatz abweicht, ist eine weitgehende Trennung der beiden Elemente durch vielstufige Verteilung in einem Arbeitsgang nicht ohne weiteres möglich. Durch geeignete Zusätze und eine neue Art der Phasenführung gelang es jedoch, ein kontinuierliches Verfahren für präparative und technische Zwecke zu entwickeln, mit dem sich mit 23 Mischer-Absetzern aus einem Zirkonium-Hafnium-Gemisch (Hafnium-Gehalt: 1 bis 2 %) ein ZrO_2 -Präparat mit < 10 ppm HfO_2 und gleichzeitig ein HfO_2 -Präparat mit 0,3 % ZrO_2 gewinnen läßt.

Die Vorteile der Trennung durch Verteilen zwischen zwei flüssigen Phasen kommen besonders dann zur Geltung, wenn Stoffe mit sehr ähnlichen Eigenschaften voneinander zu scheiden sind: Die Einfachheit, mit der eine multiplikative Wiederholung des Einzelschrittes ausgeführt werden kann, die Möglichkeit kontinuierlicher und mechanisierter Arbeitsweise und die Ausführbarkeit bei Raumtemperatur sparen Zeit und Energie. Das Fehlen von Störungen durch Absorption, Mischkristallbildung und dergleichen läßt grundsätzlich gleichbleibende Trennwirkung bis zu höchsten Reinheitsgraden zu. Die Verteilungstrennung der Thiocyanate von Zirkonium und Hafnium zwischen zwei Lösungsmitteln ist zusätzlich ausgezeichnet durch Trennfaktoren erheblicher Größe und durch die Möglichkeit, in beiden Phasen bei hohen Konzentrationen arbeiten zu können. Das letztere ist für die Anwendung des Verfahrens im präparativen und technischen Maßstab von entscheidender Bedeutung, weil so die erforderlichen Flüssigkeitsvolumina und damit die Ausmaße der Apparatur klein gehalten werden können.

[1] 16. Mitteilung über die Trennung anorganischer Stoffe durch Verteilen zwischen zwei flüssigen Phasen. — 15. Mitteilung: W. Fischer, K.-J. Bramekamp, M. Klinge u. H.-P. Pohlmann, Z. anorg. allg. Chem. 329, 44 (1964).

Allerdings treten auch einige Schwierigkeiten auf: Die leichte Oxidierbarkeit der Thiocyanssäure und die Hydrolysenneigung der Zirkonium- und Hafniumsalze machen zwar nur wenige Vorsichtsmaßnahmen erforderlich; grundsätzliche Probleme aber wirft die starke Variabilität der Verteilung mit den Versuchsbedingungen (Temperatur, Konzentration der notwendigen fünf bis sechs Reaktionspartner) auf. Sie macht es fast unmöglich, sich einen vollständigen Überblick über die Lage der Gleichgewichte zu verschaffen, und aus den extremen Schwankungen der Verteilungskoeffizienten ergeben sich besondere Schwierigkeiten verfahrenstechnischer Art.

Vor etwa 15 Jahren wurde die Zirkonium-Hafnium-Trennung für die Kernenergietechnik bedeutungsvoll wegen der großen Unterschiede der beiden Elemente im Einfangquerschnitt für Neutronen und wegen der guten Materialeigenschaften des Zirkoniummetalls. Da hohe Forderungen an die Reinheit gestellt wurden (z. B. < 100 ppm Hf im Zr), schien eine Trennung durch multiplikative Verteilung besonders geeignet. Deshalb griffen sowohl amerikanische Forscher (1949) als auch wir (1950) frühere Beobachtungen ^[2] auf, wonach bei der Vertei-

[2] W. Chalybaeus, Dissertation, Universität Freiburg 1942; W. Fischer u. W. Chalybaeus, Z. anorg. Chem. 255, 79 (1947); W. Fischer, W. Chalybaeus u. M. Zumbusch, ibid. 255, 277 (1948).

lung der Thiocyanate der beiden Elemente zwischen Wasser und Diäthyläther große Trennwirkungen auftreten. Es war aber erwünscht, den Äther wegen seiner Flüchtigkeit, Feuergefährlichkeit und fördernden Wirkung auf die Oxidation der Thiocyanssäure durch andere Lösungsmittel zu ersetzen. Nachdem die ursprünglich geheim gehaltenen Berichte^[3] der amerikanischen Autoren zugänglich geworden waren, stellte sich heraus, daß jene und wir^[4] unabhängig voneinander die aliphatischen Ketone als besonders geeignet erkannt hatten. Von diesen ist das Methyl-isobutyl-keton, im folgenden kurz Hexanon genannt, am leichtesten erhältlich^[5]. Auf dieser Basis sind in den USA und in Deutschland technische Verfahren^[6] entwickelt worden.

Hier soll – unter Beschränkung auf das Hexanon – über die recht verwickelten chemischen Grundlagen des Verfahrens, soweit wir sie bisher klären konnten, berichtet werden sowie, nachdem die Arbeiten durch *Deierling*^[7] einen gewissen Abschluß erreicht haben, über eine Anlage zur Trennung im Kilogramm-Maßstab, die von den bisher beschriebenen Anlagen in wesentlichen Punkten verschieden ist.

I. Chemische Grundlagen

Als Verteilungskoeffizienten K bezeichnen wir den Quotienten aus den Gesamtkonzentrationen aller Spezies eines Elementes oder eines Stoffes in den beiden im Gleichgewicht befindlichen Phasen: $K = c_H/c_W$ (H = Hexanon, W = Wasser). Unter dem Trennfaktor β verstehen wir den Quotienten aus den Verteilungskoeffizienten: $\beta = K_{Hf}/K_{Zr}$. Wegen weiterer Definitionen vergleiche^[8]. – Der Zirkonium- und Hafniumgehalt eines Präparates wird stets in Gew.-% ZrO_2 bzw. HfO_2 angegeben, die das aus dem Präparat bereitete Oxid besitzt.

Der Verteilungskoeffizient der Thiocyanssäure zwischen Wasser und Hexanon bei 20 °C und bei Konzentrationen in der wäßrigen Lösung zwischen 1 und 2,3 M beträgt etwa 1,8^[9,11]. Bei 35 °C ist er um 3 % kleiner als bei 15 °C. Durch Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ wird er etwas erniedrigt, durch Zusatz von NH_4SCN oder H_2SO_4 erheblich erhöht. Diese Beeinflussung durch gleichionigen Zusatz spricht dafür, daß die Dissoziation der Thiocyanssäure unvollständig ist^[9]. – Aus fast gesättigter wäßriger Ammoniumthiocyanatlösung extrahiert ein gleiches Volumen Hexanon nur 5 % dieses Salzes. Sulfat ließ sich in Hexanon, das im Gleichgewicht mit 2 M wäßriger Schwefelsäure stand, nicht nachweisen. Chlorid geht nur in sehr geringem Ausmaß in die Hexanonphase über^[9].

[3] a) *L. G. Overholser, C. J. Barton u. W. R. Grimes*, USAEC-Reports Y 431 u. Y 477 (1949), declassified 17. Nov. 1955. b) *J. W. Ramsey u. W. K. Whitson, Jr.*, USAEC-Report Y 817 (1951), declassified 17. Nov. 1955.

[4] DBP 1010061 (18. Okt. 1955), Erf.: *W. Fischer, H. Heitsch u. G. Otto*.

[5] Wir verwendeten ein Präparat der Fa. Shell, Hamburg.

[6] *S. M. Shelton, E. D. Dilling u. J. H. McClain*: Proc. Internat. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, New York 1956, Bd. 8 S. 520ff. Dort Zitate weiterer USA-Reports. – *M. Becker, F. Endter, W. Neugebauer u. H. Renner*, Proc. II. Internat. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf 1958, Bd. 4, S. 276.

[7] *B. Deierling*, Diplom-Arbeit 1960, Dissertation 1963, Technische Hochschule Hannover.

[8] *W. Fischer et al.*, Chemie-Ing.-Techn. 36, 85 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 791 (1964).

[9] a) *K. Adam*, Diplom-Arbeit, Technische Hochschule Hannover 1958. b) *H.-P. Pohlmann*, Dissertation, Technische Hochschule Hannover 1961. c) *W. Fischer, H.-P. Pohlmann u. K. Adam*, Z. anorg. allg. Chem. 328, 252 (1964).

Die Arbeitsweise bei den hier beschriebenen Versuchen schloß sich eng an die früher^[9] mitgeteilte an. Es wurden stets gleiche Volumina beider Phasen angewendet. Die Zr- und Hf-Gehalte wurden, auch bei den Versuchen zur multiplikativen Verteilung, entweder röntgenspektralanalytisch (Apparatur siehe^[10]) oder durch Neutronenaktivierungsanalyse^[12] ermittelt.

Die Temperaturabhängigkeit der Verteilung der Thiocyanate von Zr und Hf ist erheblich. Der Verteilungskoeffizient des Zirkoniums bei der Extraktion aus 1,3 M wäßriger HSCN-Lösung, die 1,5 bis 22 g ZrO_2/l enthält, sinkt im Gebiet von 15 bis 35 °C um etwa 2 % je Grad. Die hier beschriebenen Versuche sind bei $20 \pm 0,5$ °C ausgeführt worden. Besondere Versuche zeigten, daß in der Zeit, die zum Temperieren erforderlich war, auch das Verteilungsgleichgewicht bereits eingestellt war.

a) Konzentrationsabhängigkeit und Deutungsversuche

Zunächst wurde die Verteilung von Zr und Hf zwischen Thiocyanäurelösungen in Wasser und in Hexanon bei Abwesenheit weiterer Partner einzeln studiert. Die beiden Elemente wurden den Lösungen als feste Oxidchloride zugesetzt. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen die

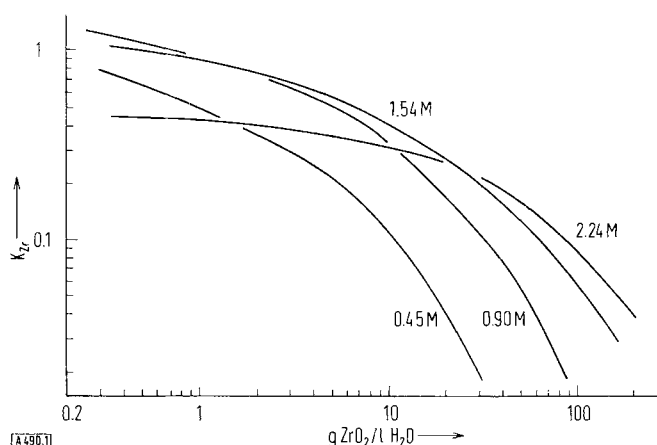


Abb. 1. Verteilungskoeffizient des Zirkoniums K_{Zr} in Abhängigkeit von der Konzentration des Zirkoniums in der Wasserphase (nach der Verteilung). Die Zahlen an den Kurven bedeuten Mol HSCN/l Hexanon (im Gleichgewicht mit der Wasserphase vor Zugabe des Zr-Salzes).

Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten des Zirkoniums von der Konzentration des Zirkoniums in der Wasserphase bei verschiedenen, konstant gehaltenen Thiocyanäurekonzentrationen in der Hexanonphase und umgekehrt. Die Kurven für das Hafnium zeigen einen analogen Verlauf, liegen aber durchweg höher, das Hafnium geht also stärker in die Hexanonphase, größtenteils um den Faktor 5^[9,11].

Die angegebenen Thiocyanäurekonzentrationen wurden vor der Zugabe des Zirkonium- oder Hafniumsalzes ermittelt. Kleine Salzzugaben werden die Verteilung der Thiocyanäure kaum beeinflussen. Große Salzkonzentrationen, die die Verteilung der Thiocyanäure sicher ändern, verhindern aber eine einwandfreie Bestimmung der freien Säure.

[10] *K. H. Grothe u. W. Fischer*, Z. analyt. Chem. 204, 161 (1964); *K. H. Grothe*, ibid. 211, 401 (1965).

[11] *K. Reinhardt*, Diplom-Arbeit, Technische Hochschule Hannover 1962, und Dissertation, Technische Hochschule Hannover 1964, sowie unveröffentlichte Untersuchungen.

[12] *K. H. Grothe u. K. Reinhardt*, Z. analyt. Chem. 204, 176 (1964).

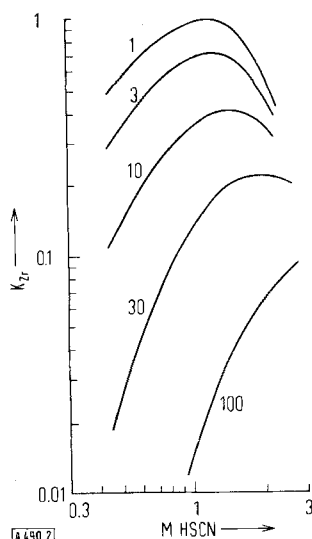


Abb. 2. Verteilungskoeffizient des Zirkoniums K_{Zr} in Abhängigkeit von der HSCN-Konzentration im Hexanon (im Gleichgewicht mit der Wasserphase vor Zugabe des Zr-Salzes). Die Zahlen an den Kurven bedeuten g ZrO_2/l in der Wasserphase (nach der Verteilung).

Die Verteilungskoeffizienten variieren im untersuchten Konzentrationsbereich um zwei Zehnerpotenzen. Würden diese Werte auch bei der Verteilung von Mischungen beider Elemente unverändert bleiben, so wären bei großen Zirkonium- und kleinen Hafnium-Konzentrationen Trennfaktoren $\beta > 50$ zu erwarten, während bei umgekehrtem Mengenverhältnis $\beta < 1$ werden sollte, das Zirkonium also bevorzugt vom Hexanon aufgenommen würde. Tatsächlich jedoch wird die Verteilung des einen Elementes durch die Zugabe des anderen ganz ähnlich wie durch eine Erhöhung seiner eigenen Konzentration beeinflusst. Als Folge davon ergeben sich bei der Verteilung von Gemischen ($ZrO_2:HfO_2 = 99:1$ bis $5:95$) für die Trennfaktoren Werte, die nur zwischen etwa 3 und 6 liegen^[9,11]. Sie steigen mit steigender HSCN-Konzentration; auch hohe Metallkonzentrationen [100 bis 150 g $(Zr,Hf)O_2/l$ in der Wasserphase] scheinen die höheren β -Werte zu begünstigen. Durch Versuche mit radioaktiver Indizierung und mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse^[112] ergab sich^[11], daß auch in dem für die Gewinnung sehr hafnium-ärmer Zirkoniumverbindungen wichtigen Bereich von $ZrO_2:HfO_2 = 10^2$ bis 10^5 die Trennfaktoren von gleicher Größe sind. Ein früher^[9] beobachteter Anstieg der β -Werte mit abnehmendem Hafniumgehalt wurde nicht bestätigt.

Eine quantitative Auswertung des Beobachtungsmaterials in Bezug auf die Frage, welche chemischen Spezies an den Gleichgewichten beteiligt sind, ist bei den hier im Hinblick auf die technische Anwendung gewählten hohen Konzentrationen nicht möglich, da die Aktivitäten der Partner nicht bekannt sind. Die hier mitgeteilten Ergebnisse und unveröffentlichte Untersuchungen^[13] sprechen dafür, daß von den früher^[9] erörterten Gesichtspunkten die beiden folgenden für eine qualitative Deutung der Befunde eine entscheidende Rolle spielen:

1. In der Wasserphase sind zahlreiche Komplexe des Zirkoniums mit SCN^- , OH^- und H_2O anzunehmen,

[13] G. Dittrich, Diplom-Arbeit, Technische Hochschule Hannover 1964, und unveröffentlichte Untersuchungen.

von denen nur SCN -reiche Nichtelektrolyte, wie vielleicht $Zr(SCN)_4$, extrahierbar sein dürften. Je größer bei vorgegebener Thiocyan säuremenge die zugefügte Zr -Menge ist, um so mehr werden die SCN -armen, nicht extrahierbaren Komplexe überwiegen, so daß der Verteilungskoeffizient sinkt (siehe Abb. 1). Bei hohem $Zr:SCN$ -Verhältnis wird die Konzentration des für die Bildung von z.B. $Zr(SCN)_4$ notwendigen SCN^- durch die Bildung der SCN -armen Thiocyanatkomplexe erheblich gesenkt. Das macht die ungewöhnliche und anders kaum zu erklärende Beobachtung verständlich, daß bei steigender Zirkoniumkonzentration in der Wasserphase diejenige in der Hexanonphase nach Durchlaufen eines Maximums kleiner wird (siehe Abb. 3). Mit steigendem Angebot an Thiocyan säure wird das Maximum erst bei höherer Zirkoniumkonzentration erreicht. – Die Kurven der Abb. 1 werden zu kleinen Zirkoniumkonzentrationen hin flacher, d.h. der Verteilungskoeffizient strebt einem konstanten Wert zu. Das bedeutet wahrscheinlich, daß das Zirkonium in jeder der beiden Phasen im wesentlichen nur noch in je einer Spezies vorkommt; die Zahl der Zr -Atome in beiden Spezies muß gleich sein, die Spezies können sogar identisch sein. Im Einklang mit diesen Vorstellungen nähern sich die Kurven der Abb. 1 schon bei um so höherer Zirkoniumkonzentration der Horizontalen, je höher die Thiocyan säurekonzentration ist. – Analoge Betrachtungen gelten für das Hafnium. Die gegenseitige Beeinflussung von Zirkonium und Hafnium beruht demnach auf einer Konkurrenz der beiden Elemente um die Thiocyanat-Ionen. Die bevorzugte Extraktion des Hafniums rührt entweder daher, daß die extrahierbaren Spezies dieses Metalls stabiler sind als die des Zirkoniums oder daß jene größere (individuelle) Verteilungskonstanten besitzen als diese.

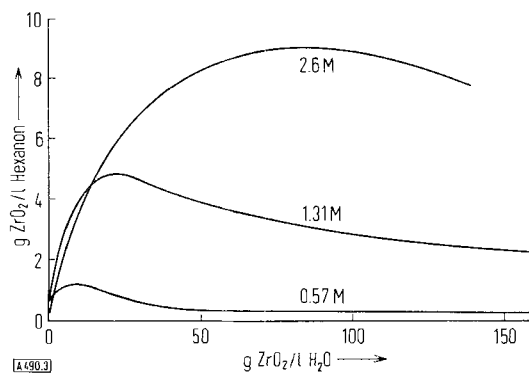


Abb. 3. Konzentration des Zirkoniums im Hexanon in Abhängigkeit von der Konzentration in der Wasserphase. Die Zahlen an den Kurven bedeuten Mol HSCN/l Hexanon (im Gleichgewicht mit der Wasserphase vor Zugabe des Zr-Salzes).

2. Die besprochenen Zusammenhänge würden bei gegebener Zr -Konzentration einen monotonen Anstieg des Verteilungskoeffizienten mit steigender HSCN-Konzentration fordern. Das im Gegensatz dazu beobachtete Maximum (Abb. 2) dürfte darauf zurückzuführen sein, daß 1000 ml reines Hexanon nur 8 Mol enthalten und die Thiocyan säure bei hoher Konzentration einen erheblichen Bruchteil des Ketons durch Solvatisierung bindet, so daß für die Extraktion des Zirkoniumthiocyanates weniger „freies“ Hexanon vorhanden

ist. Bei hoher Zr-Konzentration (Abb. 2) liegt das Maximum erst bei höherer HSCN-Konzentration, weil das Zirkonium nun viel Thiocyanat bindet und weniger freie Thiocyanssäure in beiden Phasen vorliegt. – Der Anstieg von K_{Zr} mit steigender HSCN-Konzentration vor dem Maximum rührt nicht von der Zurückdrängung der Hydrolyse durch die steigende H^+ -Konzentration her. Diese hat vielmehr einen Einfluß in entgegengesetzter Richtung, denn während ein Zusatz von NH_4Cl keine Veränderung bewirkt, erniedrigt Salzsäure die Verteilungskoeffizienten^[9]. Diese Wirkung der H^+ -Ionen ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß sie unter Zurückdrängung der Dissoziation die Verteilung der Thiocyanssäure zu Gunsten des Hexanons verschieben (siehe oben); das bedeutet eine Verminderung der zur Extraktion des Zirkoniums notwendigen Thiocyanatkonzentration im Wasser und nach unserer Auffassung zusätzlich eine Verringerung der Konzentration des „freien“ Hexanons; beides muß die Extraktion des Zirkoniums beeinträchtigen.

b) Sulfatzusatz

Schon bei unseren ersten Untersuchungen^[2] unter Verwendung von Äther entdeckten wir den günstigen Einfluß von Sulfat-Ionen auf den Trenneffekt. Wir deuteten ihn durch die Annahme, daß zwar von den – nicht extrahierbaren – Sulfatkomplexen der des Zirkoniums der beständigeere ist, daß aber umgekehrt der extrahierbare Thiocyanatkomplex des Hafniums stabiler ist als der des Zirkoniums.

Systematische Versuche^[7] mit Hexanon statt Äther ergaben grundsätzlich gleichartige Erscheinungen. Die Abbildungen 4 und 5, in denen im Gegensatz zu den Abbildungen 1 und 2 die Werte auf beiden Koordinaten nicht logarithmisch, sondern numerisch aufgetragen sind, zeigen den Einfluß von Ammoniumsulfat-Zusätzen auf die Verteilung von Zirkonium und Hafnium je für sich zwischen wäßriger und ketonischer HSCN-Lösung. Die Gleichgewichtskonzentrationen der Thiocyanssäure wurden durch den Ammoniumsulfat-Zusatz etwas verschoben,

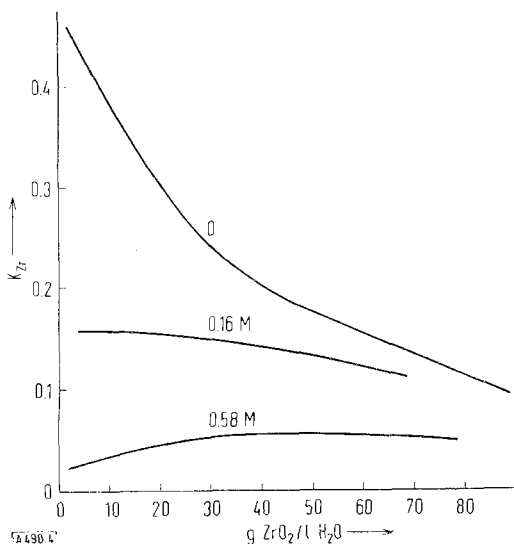


Abb. 4. Einfluß von $(NH_4)_2SO_4$ auf den Verteilungskoeffizienten des Zirkoniums K_{Zr} . HSCN-Konzentration vor der Zugabe der anderen Partner: 1,2 M im Wasser und 2,2 M im Hexanon. Die Zahlen an den Kurven bedeuten Mol $(NH_4)_2SO_4/l$ Wasser.

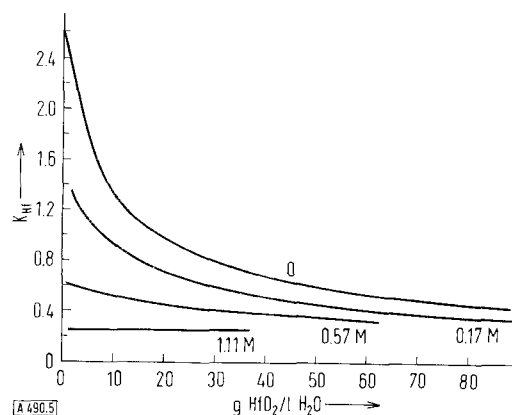


Abb. 5. Einfluß von $(NH_4)_2SO_4$ auf den Verteilungskoeffizienten des Hafniums K_{Hf} . HSCN-Konzentration vor der Zugabe der anderen Partner: 1,2 M im Wasser und 2,2 M im Hexanon. Die Zahlen an den Kurven bedeuten Mol $(NH_4)_2SO_4/l$ Wasser.

durch 1,11 M $(NH_4)_2SO_4$ von $c_{Hexanon} = 2,2$ auf 2,0 bzw. von $c_{Wasser} = 1,2$ auf 1,4 M HSCN. – Die obere Kurve von Abb. 4 [ohne $(NH_4)_2SO_4$] entspricht der Kurve für 2,24 M HSCN im Hexanon in Abbildung 1.

Der Zusatz von Ammoniumsulfat erniedrigt die Verteilungskoeffizienten durchweg, aber diejenigen des Zirkoniums erheblich stärker als die des Hafniums. Beim Vergleich der Abbildungen 4 und 5 ist zu beachten, daß die Verhältnisse beim Hafnium bis zu höheren Sulfatzusätzen dargestellt sind. Der Einfluß des Sulfates ist bei kleinen Metallkonzentrationen relativ stärker als bei hohen; das führt beim Zirkonium bei höheren Sulfatkonzentrationen zur Bildung eines Maximums: Bei kleinen Zr-Konzentrationen, d.h. großem Sulfat- und Thiocyanatüberschuß, bilden sich offensichtlich vornehmlich die – nicht extrahierbaren – Sulfatkomplexe. Bei mittleren Zr-Konzentrationen vermag der nun geringere Sulfatüberschuß das Zirkonium nicht mehr so weitgehend zu binden, und es bleibt mehr davon zur Bildung von Thiocyanatkomplexen verfügbar. Bei weiterer Erhöhung der Zr-Konzentration kommt dann die schon an Hand von Abb. 1 beschriebene extraktionsmindernde Wirkung dieser Änderung zur Geltung.

Ersetzt man das Ammoniumsulfat durch Schwefelsäure, so sinken die Verteilungskoeffizienten beim Hafnium weiter ab als Folge der oben beschriebenen Wirkung der H^+ -Ionen. Beim Zirkonium tritt dieser Effekt nur sehr schwach auf.

Der Sulfatzusatz verstärkt zwar das unterschiedliche Verhalten von Zr und Hf und wirkt dadurch günstig; nachteilig ist aber die starke Verschiebung der Verteilung beider Elemente zugunsten der Wasserphase, so daß bei einer Trennung im präparativen Maßstab große Hexanonvolumina angewendet werden müssen. Nun ist bekannt^[2,4], daß ein Zusatz von Ammoniumthiocyanat die Verteilung zugunsten des organischen Lösungsmittels verschiebt, und zwar stärker beim Hafnium, so daß die Trennung dadurch nochmals begünstigt wird. Abbildung 6 zeigt diesen Einfluß beim Zirkonium; weiteres Material in^[7]. Das durch den Zusatz von Sulfat hervorgerufene Maximum bleibt bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ammoniumthiocyanat erhalten und wird sogar noch verstärkt.

Erheblich anders wirkt sich der Thiocyanatzusatz bei der Verteilung des Hafniums in Anwesenheit von Sulfat aus. Hier ist der Einfluß auch bei kleinen Hf-Konzentrationen

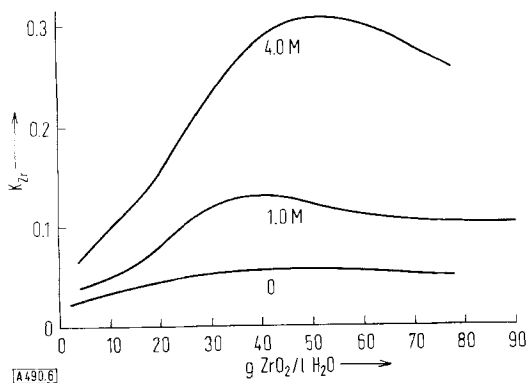


Abb. 6. Einfluß von NH_4SCN (die Zahlen an den Kurven bedeuten Mol $\text{NH}_4\text{SCN/l}$ Wasser) auf den Verteilungskoeffizienten des Zirkoniums K_{Zr} . Die Wasserphase enthielt zusätzlich 0,57 bis 0,58 Mol $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{l}$. HSCN-Konzentration vor Zugabe aller anderen Partner: 1,2 M im Wasser und 2,2 M im Hexanon.

nen groß, so daß vor allem in diesem Bereich ein extremer Unterschied zum Zirkonium resultiert (siehe Abb. 7). Außerdem ist nun der Gang von K mit der Metallkonzentration bei beiden Elementen verschieden. Die Situation wird noch dadurch kompliziert, daß eine Veränderung der – bei den in Abb. 6 und 7 dargestellten Versuchen nicht variierten – Anfangskonzentration an Thiocyanssäure einen großen Einfluß auf die Verteilungskoeffizienten hat [7].

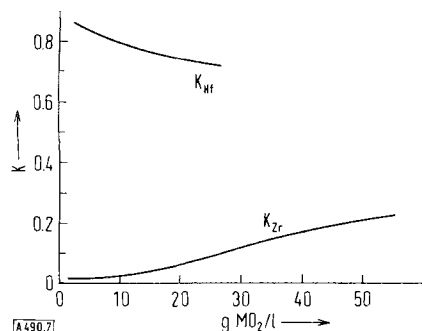


Abb. 7. Verteilungskoeffizienten K_{Hf} und K_{Zr} als Funktion der Hf- bzw. Zr-Konzentration gMO_2/l der Wasserphase nach Zugabe von 1,1 Mol $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und 4,0 Mol NH_4SCN je l Wasser. HSCN-Konzentration vor der Zugabe aller anderen Partner: 1,2 M im Wasser und 2,2 M im Hexanon.

Entsprechende Versuche an Zr-Hf-Mischungen ergaben noch günstigere Trennwirkungen, als sie nach Abb. 7 zu erwarten waren. Bei Konzentrationen von 2 bis 23 g Metalloxyd/l der Wasserphase und 30 bis 95% HfO_2 im (Zr,Hf)-Ausgangsmaterial und bei zusätzlich variiert HSCN-Konzentration (0,4 bis 2,6 M im Hexanon) unter Zusatz von 1,1 Mol $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und 4 Mol NH_4SCN je l Wasserphase lieferten 14 Versuche (mit einer Ausnahme) Trennfaktoren β in der Größe von 40 bis 110. Das kann man erfolgreich ausnutzen, wenn es kleinere Mengen zu trennen gilt, besonders zur Herstellung reiner Präparate.

Für die Verarbeitung großer Mengen durch vielstufige Verteilung sind diese Arbeitsbedingungen wohl weniger geeignet, weil die dann wünschenswerte Wiedergewinnung der erforderlichen großen Thiocyanatmengen zusätzliche Arbeit bereitet und weil wahrscheinlich bei höheren Metallkonzentrationen die Trennfaktoren sinken.

Neben 0,57 bis 1,1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ verschob ein Zusatz von 4 Mol NH_4SCN je l Wasserphase die HSCN-Konzentration

der beiden Phasen von $c_{\text{Hexanon}} = 2,2$ auf 2,7 bis 2,6 und von $c_{\text{Wasser}} = 1,2$ auf 0,7 bis 0,8.

Bei mehrfachen Kontrollen wurden innerhalb 24 Stunden bei 20°C an sulfathaltigen und -freien (Zr,Hf)-Lösungen, die wenigstens 1 M an HSCN waren, keine Veränderungen der Verteilungskoeffizienten beobachtet, die früher [2] bei anderer Arbeitsweise, wahrscheinlich infolge langsam ablaufender Hydrolysenprozesse, gestört hatten.

c) Oxidation der Thiocyanssäure

Die Oxidation der Thiocyanssäure durch Luft, die sich durch Abscheidung gelber, in Wasser und Hexanon kaum löslicher Produkte bemerkbar macht, führte selbst bei mehrwöchigem Betrieb der unten beschriebenen Mischer-Absetzer nur zu einem geringfügigen Beschlag der Gefäßwände und zu keiner störenden Abnahme der HSCN-Konzentration, sofern diese nicht erheblich über 2,6 M im Hexanon und über 1,4 M im Wasser lag und sofern das zu trennende (Zr,Hf)-Präparat, z.B. durch Umkristallisieren als Oxidchlorid aus starker Salzsäure, weitgehend von Eisen befreit worden war, denn dieses katalysiert die Oxidation der Thiocyanssäure.

II. Verfahrenstechnische Grundlagen

Für die Versuche zur multiplikativen Trennung benutzen wir eine vielstufige Anlage, die bis zu 36 der früher entwickelten [14] Mischer-Absetzer zu betreiben gestattete. Abweichend vom üblichen wurde ein Stoffführungsschema angewendet, bei dem bei laufender Zugabe des zu trennenden Gemisches die wäßrige Phase in endlichen Beträgen zu- und abgeführt, im Gegenstrom dazu das Hexanon aber stetig durchgesetzt wurde, und zwar so, daß sich in jedem Mischer-Absetzer neben dem endlichen Volumen wäßriger Lösung jeweils nur ein Minimum an ketonischer Lösung befand. Das Verfahren haben wir früher ausführlich beschrieben [8]; seine Wirkungsweise ist mathematisch von Horn [15] untersucht worden. Es unterscheidet sich von den üblichen, z.B. vom van Dijck-Verfahren, darin, daß zur Erzielung eines bestimmten Trenneffektes nur halb so viele Mischer-Absetzer notwendig sind und der Lösungsmittelbedarf etwas geringer ist.

Das Verfahren arbeitet periodisch. Unter quasistationären Bedingungen sind alle aufeinander folgenden Perioden oder Cyclen miteinander identisch. Ein Cyclen einer 11-stufigen Verteilung, deren Ergebnisse unten besprochen werden, verläuft z.B. folgendermaßen (siehe Abb. 8): Die Anlage besitzt 14 Mischer-Absetzer, im folgenden auch Verteilungseinheiten oder kurz „Einheiten“ genannt, die in zwei Reihen oder im Kreise angeordnet seien. Drei von ihnen (in Abb. 8 dünn gezeichnet) befinden sich in Reserve; Nr. 1 bis 10 werden mit ihrem Inhalt vom vorigen Cyclen übernommen; Nr. 11 wird mit einem endlichen Volumen des schweren Lösungsmittels beschickt, das so lange darin verbleibt, wie dieser Mischer-Absetzer in Betrieb ist. Der Cyclen

[14] W. Fischer et al., Angew. Chem. 66, 317 (1954).

[15] F. Horn, Chemie-Ing.-Techn. 36, 99 (1964).

beginnt damit, daß Nr. 6 eine bestimmte Menge des zu trennenden Gemisches erhält. Dann speist man in Nr. 1 stetig leichtes Lösungsmittel ein. Dieses wird in dem Maße, in dem es zugeführt, mit der schweren Phase ins Gleichgewicht gesetzt und von ihr wieder getrennt wird, sofort nach Nr. 2 geleitet (so daß in Nr. 1 nur ein unvermeidliches, möglichst klein gehaltenes Arbeitsvolumen an leichter Phase verbleibt), in Nr. 2 ebenso behandelt und so fort. Hat ein bestimmtes Volumen der leichten Phase in dieser Weise die Stufen Nr. 1 bis 11 passiert und als Kopffraktion die Stufe 11 stetig verlassen, wird die schwere Phase aus Nr. 1 als Schwanzfraktion entnommen. Dieser Mischer-Absetzer kommt in Reserve, dafür wird der neben Nr. 11 in Reserve befindliche Mischer-Absetzer mit wäßriger Lösung beschickt. Es sind nun also wieder 11 Einheiten in Betrieb, aber diese sind gegenüber dem bisherigen Betriebszustand im Uhrzeigersinn um eine Einheit vorgerückt. Die jetzt arbeitenden Einheiten werden – wieder mit 1 beginnend – als Stufen Nr. 1 bis 11 gezählt [8]. Damit ist ein Cyclus beendet.

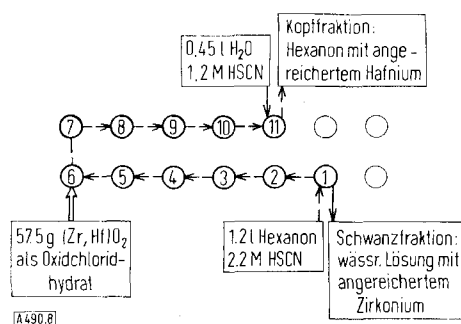


Abb. 8. Schema für einen Verteilungscyclus.
→ wäßrige Phase. → Hexanon-Phase.

Wenn zwei gelöste Stoffe mittels zweier gegeneinander strömender flüssiger Phasen getrennt werden sollen, muß bei den üblichen Verfahren durch Wahl von v_1/v_s dem einen Stoff eine Verteilungszahl $G_1 = K_1 \cdot v_1/v_s > 1$, dem anderen $G_2 = K_2 \cdot v_1/v_s < 1$ erteilt werden (v_1, v_s : in der Zeiteinheit oder je Cyclus durchgesetzte Volumina der leichten bzw. schweren Phase). Wegen der unsymmetrischen Führung der beiden Phasen tritt bei unserem Verfahren an die Stelle der Bezugsgröße 1 eine davon etwas abweichende Zahl [8], wovon wir im folgenden aber absehen können.

Wenn die Verteilungszahlen innerhalb einer Anlage schwanken, muß der Trenneffekt leiden. Für den Fall, daß in einem Teil der Anlage sogar beide G -Werte > 1 sind, werden in diesem Teil beide Stoffe bevorzugt von der leichten Phase mitgeführt, während sie in den anderen Teilen gegenläufig wandern.

Vielfach ist es üblich, das zu trennende Gemisch in einem der Lösungsmittel gelöst einzuspeisen. Wählt man hierzu das schwere Lösungsmittel, so erniedrigt man von der Einspeisstufe bis zum Austritt der schweren Phase das Verhältnis v_1/v_s und damit nur hier die G -Werte aller Partner. Löst man das Gemisch im leichten Lösungsmittel, so erhöht man v_1/v_s im anderen Teil der Anlage. Beides wirkt im gleichen Sinne, und zwar ungünstig auf die Trennung. Es ist deshalb meist vorteilhaft, besonders wenn die Verteilungskoeffizienten K der Komponenten

des Gemisches nahe bei einander liegen, das zu trennende Gemisch in fester Form einzuspeisen [16].

In unserem Falle sind die G -Werte infolge der großen Variation der Verteilungskoeffizienten K bedenklich inkonstant. In der Anlage ist die Konzentration des zu trennenden Gemisches zwangsläufig in der Einspeisstufe am größten. Hat man ein Gemisch mit 1 bis 2% HfO_2 zu trennen, so sinkt die Konzentration auf der Zirkonium-Seite der Anlage wenig, auf der Hafnium-Seite sehr stark ab. Das hat eine starke Variation der Verteilungskoeffizienten zur Folge. Bei präparativen Verteilungstrennungen ist man daran interessiert, die zu behandelnden Volumina möglichst klein, also die Konzentrationen möglichst groß zu machen. Aber gerade dann ist der Einfluß von Konzentrationsänderungen auf die Verteilungskoeffizienten am stärksten (siehe Abb. 1). Dazu kommt der Einfluß der Thiocyanatsäurekonzentration und eventueller Zusätze von Sulfat und Thiocyanat. Da schon ohne deren Berücksichtigung Schwankungen der K -Werte des Zirkoniums und des Hafniums und damit auch ihrer G -Werte in einer vielstufigen Verteilungsanlage um je eine Zehnerpotenz zu erwarten sind, während sich beide voneinander im Normalfall nur um etwa den Faktor 5 unterscheiden, erschien es zweifelhaft, ob überhaupt eine weitgehende Zr-Hf-Trennung durch multiplikative Verteilung in einem Arbeitsgang möglich sei; es waren wenigstens erhebliche Störungen zu erwarten. Wegen der verwickelten Verhältnisse bei den chemischen Grundlagen war es selbst anhand der oben geschilderten Untersuchungen nicht möglich, die günstigsten Betriebsbedingungen vorauszuberechnen. Hier halfen nur systematisch fortschreitende Versuche, über deren Ergebnisse im folgenden berichtet wird.

III. Entwicklung eines multiplikativen Verteilungsprozesses

Wegen der starken Temperaturabhängigkeit der Verteilungsgleichgewichte fanden die Versuche in einem Raum mit regulierter Temperatur bei $20 \pm 1^\circ\text{C}$ statt. – Als Ausgangsmaterial dienten Präparate von Zirkoniumoxidchloridhydrat, die – bezogen auf Oxid – 1,4 oder 2% HfO_2 enthielten. Von entscheidender Bedeutung ist es, daß die Präparate frei von Produkten weitergehender Hydrolyse und von staubförmig mitgeführtem Zirkonerz sind. Diese nicht wasserlöslichen Stoffe beteiligen sich nicht an den Verteilungsgleichgewichten und gelangen, soweit sie peptisiert oder suspendiert werden und durch Filter nicht zurückgehalten werden können, mit der wäßrigen Phase in das Zirkonium-Endprodukt, dessen Hafniumgehalt dann nicht unter einen gewissen Grenzwert gesenkt werden kann. Wir verwendeten vorsichtshalber Oxidchlorid-Präparate, die unterhalb 70°C aus Zirkoniumtetrachlorid durch Eintragen in Salzsäure bereitet und aus 6 M Salzsäure umkristallisiert worden waren.

Bei der Wahl der Bedingungen für die Trennung im technischen Maßstab durch kontinuierliche multiplikative Verteilung kommt es nicht in erster Linie darauf an, daß bei möglichst großen Werten für den Trennfaktor gearbeitet wird. Denn der geringere Trenneffekt einer einzelnen Verteilungsoperation kann durch Anwendung einer Anlage mit einer größeren Zahl von Stufen im all-

[16] DBP 1134662 (16. Sept. 1960), Degussa, Erf.: W. Fischer u. H. Renner.

gemeinen ausgeglichen werden; das erfordert nur eine einmalige Investition, kompliziert aber den Betrieb kaum. Wichtiger bei der Wahl der Bedingungen ist die Erfüllung anderer, besonders auch wirtschaftlicher Forderungen, wie z.B.: Unempfindlichkeit gegen kleine Schwankungen der Betriebsweise, bequeme Aufarbeitung der Endfraktionen, gute Phasentrennung, Vermeidung von Korrosion, geringer Lösungsmittelbedarf, Wiedergewinnung der Hilfsstoffe usw. Aus diesen Überlegungen heraus haben wir zunächst damit begonnen, das Zr-Hf-Ausgangsmaterial als festes Oxidchloridhydrat einzuspeisen und zwischen Hexanon und Wasser bei einer HSCN-Konzentration von 2,2 bzw. 1,2 M (Her-

misch und die entnommenen Metallmengen sind gleich den zugeführten. – Wählt man den Hexanondurchsatz je Cyclus zu klein, so kehren sich die oben beschriebenen Verhältnisse um.

Wir haben nun regelmäßig die Mengen der Kopf- und Schwanzfraktionen und das Hf:Zr-Verhältnis der „Zugabestufe“ ermittelt und entsprechend den Ergebnissen die Hexanonmenge je Cyclus so lange variiert, bis während mindestens etwa 10 Cyclen die oben gekennzeichneten Forderungen erfüllt waren. Dann erst wurden die vorgegebenen Bedingungen geändert mit dem Ziel, die Reinheit der Fraktionen zu verbessern. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Betriebsdaten der Verteilungsanlage bei verschiedener Arbeitsweise.

bis Cyclus Nr.	Zahl der Stufen	Lösungsmittel je Cyclus		Gemisch- zugabe [b] in Stufe Nr.	NH ₄ SCN- Zusatz zum Gemisch [g]	Schwanz- fraktion %HfO ₂ im Oxid	Kopf- fraktion %ZrO ₂ im Oxid
		2,2M HSCN in Hexanon v ₁ [l]	1,2M HSCN in Wasser v _s [l]				
20	11	1,2	0,45	6	0	0,14	46
36	11	1,1	0,45	6	20	0,05	42
53	11	0,75	0,45	6	40	0,04	25
70	13	0,78	0,45	6	40	—	13
108	17	0,78	0,45	8	40	0,04	12
131	17	0,88	0,45 [a]	7	40	0,02	0,3
168	23	0,90	0,45 [a]	13	40	< 0,001	0,2 ₅

[a] Zusätzlich 0,05 M H₂SO₄.

[b] Je Cyclus 57,5 g (Zr, Hf)O₂ mit 1,4 oder 2 Gew.-% HfO₂, in Form von Oxidchloridhydrat.

stellung der Lösungen siehe ^[9]) zu verteilen, obwohl dabei nur Trennfaktoren von 4 bis 5 zu erwarten waren.

Für die Trennung unwesentlich, aber im Betrieb zweckmäßig ist es, die Hexanonlösung, die als Kopffraktion die Trennanlage verläßt, durch 2 bis 3 weitere Mischer-Absetzer mit je 500 ml 3 M H₂SO₄ zu führen, von denen je einer im Takt der Cyclen im Gegenstrom ausgetauscht wird. Die jeweils entnommene „Waschstufe“ enthält dann das Hf(+Zr) der Kopffraktion, das „gewaschene“, Hexanon nur noch HSCN; das letztere wird nach Korrektur der HSCN-Konzentration wieder verwendet.

Zur Ermittlung der Betriebsverhältnisse der im Abschnitt II beschriebenen Anlage und zu ihrer schrittweisen Verbesserung gingen wir wie folgt vor (vgl. Abb. 8). Es wurden vorgegeben:

1. Zahl der Stufen,
2. Zusammensetzung des Ausgangsgemisches,
3. Stufe, in die das Gemisch eingespeist wird,
4. Menge der Gemischzugabe je Cyclus,
5. HSCN-Gehalte der beiden an den Enden der Anlage zugeführten Lösungsmittel,
6. Volumen der wäßrigen HSCN-Lösung, die je Cyclus zugesetzt wird.

Wählbar ist dann nur noch das Hexanonvolumen je Cyclus. Ist dieses zu groß, so ist die Hafniummenge in der ausgetragenen Kopffraktion größer, die Zirkoniummenge in der entnommenen Schwanzfraktion kleiner als die je Cyclus mit dem Ausgangsgemisch zugeführten Mengen der beiden Elemente. Außerdem vermindert sich als Folge davon allmählich in allen Stufen das Hf:Zr-Verhältnis, so auch in der Stufe, in die zu Beginn eines Cyclus neues Gemisch eingespeist werden soll. Bei optimaler Hexanonzufuhr ist das Hf:Zr-Verhältnis in dieser Stufe etwa gleich demjenigen im Ausgangsge-

Das Resultat der ersten 20 Cyclen war eine Bestätigung einer unter ähnlichen Bedingungen über 33 Cyclen durchgeführten Fraktionierung ^[9b, 17], bei der in einer Apparatur größerer Kapazität insgesamt 5 kg (Zr,Hf)O₂ eingesetzt worden waren und die ein ZrO₂-Präparat mit 0,13% HfO₂ und ein HfO₂-Präparat mit 50% ZrO₂ geliefert hatte.

Nach dem zwanzigsten Cyclus wurde der Zustand der Anlage analytisch kontrolliert; (siehe Tabelle 2a). Die Metallkonzentration in der Wasserphase ändert sich sehr stark, von der Mitte zur Hafniumseite hin um 1,5 Zehnerpotenzen. Als Folge davon ändern sich die Verteilungskoeffizienten K von Stufe 1 bis 11 etwa um den Faktor 6. Die Verteilungszahlen $G = K \cdot v_1/v_s$ sollten für das Hafnium durchweg > 1, für das Zirkonium < 1 sein. Da v_1/v_s nach Tabelle 1 gleich $1,2:0,45 = 2,7$ ist, ergibt sich, daß G_{Hf} in Stufe 1 nur 1,1 beträgt, G_{Zr} aber in Stufe 9 und 11 sogar größer als 1 ist. Die Trennwirkung muß also schlecht sein. Das sieht man deutlich an dem Trenneffekt S, unter dem wir den Quotienten aus dem Hf:Zr-Verhältnis in den Wasserphasen zweier benachbarter Stufen verstehen: $S = (Hf:Zr)_n / (Hf:Zr)_{n-1}$.

Dieser Trenneffekt S sollte bei unserem Stoffführungsschema im Mittel etwa gleich dem Trennfaktor β sein ^[8, 15]. Ein Vergleich der beiden letzten Spalten der Tabelle 2 zeigt, daß zwar die β -Werte wie bei den Einzelversuchen so auch in der vielstufigen Anlage zwischen 4 und 5 liegen, die Trenneffekte S aber viel kleiner sind und erwartungsgemäß zwischen Stufe 9 und 11 besonders nahe bei 1 liegen (S = 1 bedeutet: keine Trennung).

Daß der HfO₂-Gehalt der Hexanonlösung, die nach Cyclus 20 aus Stufe 11 entnommen wurde (Tabelle 2: 39,7%), nicht gleich dem HfO₂-Gehalt der Kopffraktion von Cyclus 20 (Tabelle 1: 54% HfO₂) ist, liegt daran, daß die Kopffraktion

[17] W. Böhmer, Dissertation, Technische Hochschule Hannover 1961.

Tabelle 2. Übersicht über den Zustand der Verteilungsanlage:

a) nach Cyclus 20 (11 Stufen, Gemischzugabe in Stufe 6, keine Zugabe von NH_4SCN),b) nach Cyclus 53 (11 Stufen, Gemischzugabe in Stufe 6, 40 g NH_4SCN je Cyclus).

Stufe Nr.	Wasserphase		Hexanonphase		K_{Hf}	K_{Zr}	Trennfaktor $\beta = K_{\text{Hf}}/K_{\text{Zr}}$	mittlerer Trenneffekt S
	$\text{g}(\text{Zr, Hf})\text{O}_2/\text{l}$	%HfO ₂ im Oxid	$\text{g}(\text{Zr, Hf})\text{O}_2/\text{l}$	%HfO ₂ im Oxid				
a) nach Cyclus 20								
1	109,4	0,14	9,8	0,66	0,42	0,089	4,7	
3	139,5	0,48	15,0	2,5	0,56	0,106	5,3	1,8
5	142,2	1,3	15,3	6,0	0,49	0,102	4,8	1,7
7	34,6	3,1	9,75	13,1	1,18	0,25	4,7	1,55
9	8,6	7,2	4,6	24,3	1,80	0,44	4,1	1,55
11	3,5	11,0	2,6	39,7	2,66	0,50	5,3	1,27
b) nach Cyclus 53								
1	105,7	0,04	21,4	0,26	1,0	0,202	5	
3	144,8	0,3	37,3	1,2	1,0	0,255	3,9	2,7
5	152,2	1,4	43,4	2,6	0,53	0,281	1,9	2,2
7	84,3	2,5	30,7	7,2	1,05	0,35	3,0	1,3
9	11,2	7,8	6,0	31,5	2,16	0,40	5,4	1,8
11	2,3	26,5	2,8	69,3	3,16	0,51	6,2	2,1

die Summe des während des gesamten Cyclus anfallenden Hexanons darstellt, dessen momentane Konzentrationen aber periodisch im Takt der Cyclen schwanken [8, 15].

Zur Verbesserung der Trennwirkung ist eine geringere Variation der Verteilungskoeffizienten anzustreben. Da ihr Gang mit der Änderung der Metallkonzentration verknüpft ist, bietet sich die Einführung einer teilweisen Phasenumkehr (Rückfluß) am Hafnium-Ende der Anlage an, wodurch dort die Metallkonzentration durch Stauung wunschgemäß vergrößert würde. Das ist aber im vorliegenden Fall sehr umständlich. Wir haben deshalb einen anderen Weg, nämlich eine chemische Beeinflussung, gewählt. Wenn man in die Stufe 6 gemeinsam mit dem zu trennenden (Zr,Hf)-Gemisch Ammoniumthiocyanat einführt, so bleibt dieses im wesentlichen in der Wasserphase, wandert im Verlauf der aufeinanderfolgenden Cyclen mit dem Zirkonium und wird also seine vergrößernde Wirkung auf die Verteilungskoeffizienten nur in den Stufen 1 bis 6 ausüben, d.h. gerade dort, wo dies notwendig ist. Ein Teil des Ammoniumthiocyanates könnte auch mit H^+ -Ionen, die von einer möglichen weitergehenden Hydrolyse des (Zr,Hf)-Oxidchlorids stammen, Thiocyan Säure bilden. Diese würde zugunsten der Hexanonphase verteilt, wanderte also mit dem Hafnium durch die Stufen 7 bis 11 und bewirkte nach Abb. 2 eine in diesem Teil der Anlage erwünschte Senkung der Verteilungskoeffizienten. Dieser Effekt spielt aber gegenüber dem vorher beschriebenen praktisch keine Rolle, wie eine analytische Verfolgung der SCN-Konzentration in den einzelnen Stufen der Anlage erkennen ließ [7].

Tabelle 1 zeigt, daß ein Zusatz von 20 oder 40 g Ammoniumthiocyanat je Cyclus entsprechend 0,6 bzw. 1,2 Mol/l der Wasserphase die Reinheit der Endfraktionen deutlich verbessert; der größere Zusatz erhöht bzw. erniedrigt das Verhältnis $\text{HfO}_2:\text{ZrO}_2$ in den beiden Fraktionen je etwa um den Faktor 3. Dies ist nach Tabelle 2 auf den Anstieg der Verteilungskoeffizienten auf der Zirkoniumseite der Anlage zurückzuführen, womit auch eine merkliche Verbesserung der Trenneffekte S (letzte Spalte der Tabelle 2) verbunden ist. Die größeren Verteilungskoeffizienten bewirken überdies, daß das Hexanonvolumen je Schub von 1200 auf 750 ml gesenkt wer-

den kann. – Die Glättung der Werte für K_{Hf} und K_{Zr} ist übrigens erzielt worden, obwohl die Variation der Metallkonzentration gegenüber Cyclus 20 noch größer geworden ist.

Anschließend wurde versucht, durch Vermehrung der Zahl der Stufen die Reinheit der Endfraktionen weiter zu erhöhen. Wie man Tabelle 1 entnimmt, bringen zwei zusätzliche Stufen eine geringe Verbesserung der Hafniumfraktion, vier weitere Stufen aber überhaupt keinen Effekt. Dementsprechend liegen nach Cyclus 108 alle S-Werte (Tabelle 3a) recht niedrig. Dieses Ergebnis ist nach hiesigen Erfahrungen an verschiedenen Stoffsystemen allgemein gültig: bei stark variierenden Verteilungskoeffizienten nützt eine Vergrößerung der Stufenzahl wenig oder nichts. Das ist darauf zurückzuführen, daß K_{Zr} wieder stärker (um den Faktor 4) variiert und daß sich so trotz des geringen Volumenverhältnisses $v_{\text{l}}:v_{\text{s}} = 0,78:0,45 = 1,7$ (siehe Tabelle 1) Werte für die Verteilungszahl G_{Zr} errechnen, die zwischen den Stufen 13 und 17 größer als 1 sind. Ferner fällt in Tabelle 3a auf, daß die Trennfaktoren β in den Stufen 3 bis 9, also im zirkonium-reichen Teil der Anlage mit Ausnahme von Stufe 1, relativ niedrig (nahe 3) liegen. Diese Erscheinung hatte sich schon nach Cyclus 53 angedeutet und ist für hohe Metallkonzentrationen, wie sie auf der Zr-Seite der Anlage herrschen, auch mit Abb. 7 in Einklang. Sie ist also wohl eine Folge des NH_4SCN -Zusatzes, dessen weitere Erhöhung demnach nicht sinnvoll ist.

Eine Verbesserung kann nur erwartet werden, wenn es gelingt, den Gang der Verteilungskoeffizienten wieder zu vermindern und speziell den des Zirkoniums in den Stufen 13 bis 17 so zu senken, daß die Verteilungszahl kleiner als 1 wird. Dafür ist nach den im Abschnitt I mitgeteilten Ergebnissen ein geringer Sulfatzusatz zur wäßrigen Phase besonders geeignet: Auf der Hafniumseite der Anlage liegen kleine Hf- und Zr-Konzentrationen vor; nach Abb. 4 und 5 sollte dabei schon eine geringe Sulfatkonzentration K_{Zr} kräftig, K_{Hf} aber weniger erniedrigen, somit also auch noch den Trennfaktor vergrößern. Auf der zirkonium-reichen Seite der Anlage sind die Metallkonzentrationen sehr groß, so daß ein geringer Sulfatzusatz sich nur wenig bemerkbar machen

Tabelle 3. Übersicht über den Zustand der Verteilungsanlage

a) nach Cyclus 108 (17 Stufen, Gemischzugabe in Stufe 8, 40 g NH_4SCN je Cyclus),b) nach Cyclus 131 (17 Stufen, Gemischzugabe in Stufe 7, 40 g NH_4SCN je Cyclus, Wasserphase zusätzlich 0,05 M H_2SO_4).

Stufe Nr.	Wasserphase % HfO_2 im Oxid	Hexanonphase % HfO_2 im Oxid	K_{Hf}	K_{Zr}	Trennfaktor $\beta = K_{\text{Hf}}/K_{\text{Zr}}$	mittlerer Trenneffekt S
a) nach Cyclus 108						
1	0,04	0,17	0,8	0,20	4	2,1
3	0,18	0,60	0,77	0,23	3,3	1,5
5	0,42	1,40	0,87	0,26	3,4	1,4
7	0,80	2,9	1,05	0,28	3,7	1,7
9	2,3	6,1	0,95	0,35	2,8	1,7
11	6,1	25,4	2,12	0,41	5,2	1,6
13	14,5	43,5	2,67	0,59	4,5	1,3
15	22,0	60,6	3,53	0,65	5,5	2,0
17	54,1	80,6	2,83	0,80	3,5	
b) nach Cyclus 131						
1	0,02	0,13	1	0,18	6	2,7
3	0,15	0,55	0,8	0,22	3,7	1,6
6	0,6	2,3	1,0	0,25	3,9	1,9
8	2,2	8,9	0,93	0,21	4,4	2,4
10	11,9	46,0	2,01	0,32	6,3	2,4
12	44,5	87,3	2,26	0,26	8,6	2,6
14	84,0	97,6	2,23	0,29	7,7	2,7
16	97,4	99,5	2,16	0,4	5	

sollte. Die Resultate von Cyclus 131 (siehe Tabellen 1 und 3b) bestätigen dies für den kleinen Zusatz von 0,05 Mol H_2SO_4 je 1 Wasser: Bei unveränderter Zahl der Stufen sinkt der Hafniumgehalt in der Zirkoniumfraktion auf die Hälfte, der Zirkoniumgehalt der Hafniumfraktion auf 1/40! Die Verteilungskoeffizienten für beide Elemente variieren nur noch um den Faktor 2. Ihre Verkleinerung auf der hafnium-reichen Seite erfordert eine geringe Erhöhung des Hexanonvolumens je Cyclus von 780 auf 880 ml. Die erheblich verbesserte Trennwirkung, die auch in den S-Werten zum Ausdruck kommt, ist aber nicht nur auf die Glättung des Verlaufes der Verteilungskoeffizienten zurückzuführen; der Sulfatzusatz hat auch die Trennfaktoren β erhöht, sogar auch etwas auf der Zr-reichen Seite. – Bei dieser Arbeitsweise stieg die Metallkonzentration in Stufe 7 nach der Zugabe des Gemisches bis auf 235 g $(\text{Zr,Hf})\text{O}_2$ /l Wasser.

Bei dieser Sachlage konnte nun wieder von einer Erhöhung der Stufenzahl eine günstige Wirkung erwartet werden. Eine Vermehrung um sechs Stufen auf der Zr-reichen Seite, so daß das Gemisch in Stufe 13 statt in Stufe 7 eingespeist wurde, änderte an der Hf-reichen

Fraktion (Tabelle 1) nichts Wesentliches, verringerte aber den HfO_2 -Gehalt der Zirkoniumfraktion auf weniger als 1/20. Dies wurde übereinstimmend an der Mehrzahl der Schwanzfraktionen ab Cyclus 144 bis 168 durch Neutronenaktivierungsanalyse^[12] festgestellt. Selbst in Stufe 5 war der HfO_2 -Gehalt < 60 ppm. Der erzielte Gesamttrenneffekt^[8], d.h. die Änderung des Verhältnisses $\text{HfO}_2:\text{ZrO}_2$ von der Kopf- zur Schwanzfraktion, beträgt also 4×10^7 .

Das eingangs erwähnte, von einer amerikanischen Forschergruppe entwickelte Verfahren liefert^[13b] bei vergleichbarem Ausgangsmaterial ein Zirkoniumprodukt mit < 100 ppm Hf und ein Hafniumprodukt mit etwa 2% Zr, d.h. einen Gesamttrenneffekt von 5×10^5 . Es benutzt auch die Verteilung zwischen Wasser und Hexanon in Gegenwart von HSCN und NH_4SCN . Wesentliche Unterschiede gegenüber der hier beschriebenen Arbeitsweise bestehen in folgendem: Das Gemisch wird als wäßrige Lösung eingespeist; als Wasserphase wird eine 3,5 M Salzsäure verwendet, die vermutlich eine teilweise Phasenumkehr bewirkt; die Apparatur besteht aus Sprüh-Kolonnen. Zur Erzielung der erwähnten Reinheitsgrade werden zahlreiche hintereinandergeschaltete Kolonnen in einer Gesamtlänge von 93 m benötigt; dabei sind die Wasch- und Regenerier-Anlagen nicht berücksichtigt. Wenn wir einen um fast zwei Zehnerpotenzen besseren Gesamttrenneffekt mit nur 23 Mischer-Absetzern erreichten, so dürfte dies vornehmlich auf folgende Punkte zurückzuführen sein:

1. Bessere Gleichgewichtseinstellung in Mischer-Absetzern als in Kolonnen.
2. Besondere Wirkungsweise des neuen Stoffführungs-Schemas.
3. Konsequenter angestrebter Glättung des Verlaufes der Verteilungskoeffizienten innerhalb der Anlage.
4. Wirkung des Sulfatzusatzes, der sowohl Verteilungskoeffizienten als auch Trennfaktoren günstig beeinflusst, und zwar die Verteilungskoeffizienten gerade dort und nur dort, wo es erwünscht ist.

Wir danken dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Gold- und Silber-Scheide-Anstalt und der Dr.-Karl-Merck-Stiftung für finanzielle Förderung und die Gewährung von Stipendien.

Eingegangen am 14. September 1965 [A 490]