

Zur analytischen Chemie der Seltenen Erden

Einfaches chromatographisches Verfahren zur quantitativen Analyse von Gemischen

Von G. BRUNISHOLZ und J. P. QUINCHE

Laboratoire de chimie minérale et analytique de l'Université, Lausanne

Zusammenfassung

Nach einer kurzen Besprechung der Seltenen Erden und ihrer wichtigsten Trennverfahren wird eine Übersicht über ihre Anwendungsmöglichkeiten gegeben. Danach werden die ge-läufigsten Analysemethoden aufgeführt, wobei etwas näher auf die Röntgenspektrographie eingegangen wird. Hierauf wird ein neues, chromatographisches Analyseverfahren beschrieben: Nach der Entwicklung des Chromatogramms in einem Kapillarrohr werden die unter UV-Bestrahlung gut sichtbaren Zonen der einzelnen Erden ausgemessen. Man kann nach dieser Methode in einer Mischung der Seltenen Erden folgende Elemente oder Elementgruppen quantitativ erfassen: La, Ce, Pr, Nd, Sm + Eu, Gd + Tb + Y, Dy, Ho, Er, Tm und Yb + Lu. In einigen Fällen lassen sich selbst kleine Mengen von Begleit-elementen in gereinigten Präparaten ermitteln (z. B. Lanthan in Praseodym oder Praseodym und Samarium in Neodym). Das Verfahren läßt sich auch zur Analyse anderer Elemente (z. B. Co, Ni, Cu, Mn usw.) verwenden, worüber später berichtet werden soll.

Einleitung

Die Gruppe der Seltenen Erden umfaßt die Elemente Scandium, Yttrium und die Serie Lanthan (Ordnungszahl 57) bis Lutetium (71). In dieser Serie wird beim Übergang von einem Element zum folgenden nicht

die äußerste Elektronenschale aufgebaut, sondern die innere $4f$ -Schale aufgefüllt. Die Erhöhung der Kernladung ohne Auftreten eines zusätzlichen Außenelektrons bewirkt infolge des größeren Kernfeldes eine stärkere Anziehung der gesamten Elektronenhülle; infolgedessen nehmen die Atom- und Ionenradien in der Serie vom Lanthan zum Lutetium ab*¹ (La^{+++} : 1,22 Å; Lu^{+++} : 0,99 Å). Gleicher Bau der peripheren Elektronenschale und annähernd gleiche Ionenradien bewirken die große Ähnlichkeit der chemischen Eigenschaften dieser Elemente. Mit dem Dysprosium (Dy^{+++} : 1,07 Å) wird der Ionenradius des Yttriums (Y^{+++} : 1,06 Å) erreicht, während derjenige des Scandiums wesentlich kleiner ist (Sc^{+++} : 0,83 Å). In der Serie des Lanthans lassen sich deutlich zwei Gruppen unterscheiden²: Die Ceriterden

* Die im allgemeinen Teil angeführten Literaturzitate stellen nur eine kleine Auswahl aus dem sehr reichhaltigen Schrifttum dar.

¹ «Lanthanidenkontraktion»; V. M. GOLDSCHMIDT, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 60 (1927) 1263; siehe auch: D. H. TEMPLETON und C. H. DAUBEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 5237.

² W. KLEMM und H. BOMMER, *Z. anorg. allg. Chem.* 231 (1937) 138. G. SCHWARZENBACH und R. GUT, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 1589.

umfassen die Elemente Lanthan bis Europium, die Yttererden diejenigen vom Gadolinium zum Lutetium einschließlich des Yttriums, das diese stets begleitet. Das Scandium fällt etwas aus der Reihe; es bildet infolge seines kleineren Ionenradius vielfach bedeutend stabilere Komplexe als die übrigen Glieder der Gruppe und läßt sich wenn nötig relativ leicht von diesen abtrennen. Es kommt aber in den verbreitetsten Mineralien der Seltenen Erden höchstens in Spuren vor, während alle übrigen stets vergesellschaftet sind, wobei die Ceriterden oder die Yttererden überwiegen können.

Trennung der Seltenen Erden. Die Trennung und Reindarstellung der Seltenen Erden war lange Zeit eine der schwierigsten Aufgaben der anorganischen Chemie. Die meisten dieser Elemente sind in ihren Verbindungen ausschließlich dreiwertig; Ausnahmen bilden vor allem das Cer, dessen vierwertige Verbindungen auch in Lösung beständig sind, sowie Samarium, Europium und Ytterbium, die zur zweiwertigen Stufe reduziert werden können. Diese Elemente müssen jedoch bereits in größerer Konzentration vorliegen, damit man sie auf Grund ihres besonderen chemischen Verhaltens isolieren kann. Beim Cer gibt es in dieser Hinsicht keine Schwierigkeit, da es etwa die Hälfte der Seltenen Erden des Monazits ausmacht; die andern hingegen sind vor ihrer Abtrennung anzureichern.

Zur Aufarbeitung der Ceriterden wird (nach Abscheidung des Cers durch oxydativ-hydrolytische Verfahren³) immer noch die klassische Methode der fraktionierten Kristallisation, vorab der Ammoniumdoppelnitrate, industriell angewandt⁴. Man stellt auf diese Weise reines Lanthan und technisch verwertbare Konzentrate von Praseodym und Neodym her. Die fraktionierte Fällung der Hydroxyde durch luftverdünntes Ammoniakgas nach TROMBE⁵ führt ebenfalls rasch zu hochprozentigem Lanthan. Dank der neuen Verfahren der Ionenaustausch-Chromatographie⁶ und der Gegenstromextraktion⁷ sind jetzt alle Elemente der Gruppe (mit Ausnahme des Scandiums) in größeren Mengen und vorzüglicher Reinheit erhältlich. Zur Isolierung von Samarium, Europium und Ytterbium werden auch Reduktionsverfahren (zur zweiwertigen Stufe⁸ oder zum Metall mittels Elektrolyse⁹ oder Natriumamalgam¹⁰) verwendet.

³ Neuerdings werden auch Extraktionsverfahren, z. B. mit Tributylphosphat, angewandt.

⁴ O. SMETANA, *Österr. Chem.-Ztg.* 60 (1959) 44.

⁵ F. TROMBE *et al.*, vgl. *Chem. Abstr.* 51 (1957) 4664.

⁶ J. MASSONE, *Chem. Techn.* 10 (1958) 591. W. NODDACK, *ibid.* 10 (1958) 586. J. LORIERS und J. QUESNEY, *C. R. Acad. Sci.* 239 (1954) 1643. E. J. WEELWRIGHT und F. H. SPEDDING, *U.S. AEC JSC-637*, vgl. *Chem. Abstr.* 50 (1956) 16510; P. KRUMHOLZ *et al.*, *Proceedings on the Second U. N. International Conference of Atomic Energy*, Vol. 28, S. 184.

⁷ W. FISCHER *et al.* *Angew. Chem.* 66 (1954) 317. D. J. BAUER *et al.*, vgl. *Chem. Abstr.* 54 (1960) 9225.

⁸ C. DE ROHDEN, *Energie Nucl.* 2 (1958) 21. H. N. MCCOY, *J. Amer. Chem. Soc.* 58 (1936) 2279.

⁹ E. I. ONSTETT, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 2129.

¹⁰ J. K. MARSH, *J. Chem. Soc.* 1942, 398. C. DE ROHDEN⁸.

Verwendung. Die Preise der meisten reinen Seltenen Erden sind immer noch hoch, so daß ihre Anwendung nur in relativ wenigen Fällen wirtschaftlich ist; die Ceriterden hingegen werden (in natürlicher Mischung oder teilweise aufgearbeitet) in größeren Mengen technisch eingesetzt. Seit langem bekannt ist die Verwendung des «Mischmetalls» (Legierung der Ceritmetalle) in der Zündsteinfabrikation, der Ceritfluoride zur Herstellung der Kohlenelektroden für Bogenlampen und verschiedener Ceriterden zur Entfärbung des Glases¹¹.

Neueren Datums ist die Verwendung der Ceritoxyside als hochwertiges Poliermittel für optische Gläser (bessere Oberflächengüte bei kürzerer Polierzeit) sowie der Einsatz einiger Seltener Erdmetalle in der Metallurgie¹² und als nichtflüchtige «Getter» in der Elektronenröhrenfabrikation.

Keramische Massen aus Seltenen Erden werden als Baustoffe für Hochfrequenzkondensatoren verwendet; Gadolinium- und Yttriumferrate (III) dienen als Ferroelektrika.

Ceritoxyd wird in der immer noch wichtigen Glühkörperindustrie (Leuchtgas- und Gasolinlicht!) und neuerdings als Stabilisator für Strahlenschutzglas verwendet.

Lanthan dient zur Herstellung von Elektrodengläsern sowie von optischen Gläsern mit großem Brechungsindex und kleiner Dispersion¹³; Praseodym- und Neodymoxyd werden verschiedenen Spezialgläsern zugesetzt (Schmuck-, Blendschutz-, Brillengläser¹⁴), während Cer als Photosensibilisator in lichtempfindlichen Gläsern dient.

Praseodym- und Ceritphosphat finden Verwendung als Emailfarben, Lanthan-, Samarium-, Europium- und Gadoliniumverbindungen als Aktivatoren in Leuchtmassen.

Viel untersucht werden gegenwärtig die katalytischen Eigenschaften der Seltenen Erden, doch sind noch keine beachtenswerten Erfolge bekanntgeworden.

Zwei Verbindungen der Seltenen Erden haben eine gewisse Bedeutung in der Medizin erlangt: «Ceroxalat» (Oxalat der Ceriterden) wird gegen Brechreiz verwendet; Neodymsulfoisonicotinat («Trombodym» ®) hemmt die Blutgerinnung.

Auf dem Gebiete der Atomindustrie scheinen den Seltenen Erden viele interessante Anwendungsmöglichkeiten offenzustehen. Das natürliche Isotopengemisch des Europiums hat einen Neutroneneinfangsquerschnitt von 4800 b; durch Absorption von Neutronen entsteht eine ununterbrochene Reihe von Isotopen mit ebenfalls hohem Einfangsquerschnitt (z. B. ¹⁵⁵Eu mit 13000 b).

¹¹ Ce-IV-Verbindungen dienen als Oxydationsmittel, «Didymoxyde» (Praseodym plus Neodymoxyd) zur optischen «Entfärbung» des Fe-III-haltigen Glases (Komplementärfarben!).

¹² Z. B. bewirken 0,5% Ce in einer Al-Legierung eine erhebliche Kornverfeinerung und Erhöhung der Korrosionsfestigkeit.

¹³ Zusammensetzung z. B. BaO 5,7, B₂O₃ 33,3, La₂O₃ 30,9, Ta₂O₅ 17,1, ZrO₂ 6,2, WO₃ 6,8.

¹⁴ Z. B. Glasbläserbrillen, welche das gelbe Na-Licht absorbieren.

Kontrollstäbe aus Europiumoxyd sollen lange Lebensdauer bei fast gleichbleibender Neutronenabsorption besitzen.

Bei der Uranspaltung entstehen bekanntlich Isotope der Seltenen Erden in beträchtlichen Mengen; infolge ihrer großen Neutronenabsorption wirken sie als «Spaltgift». Baut man nun in die an ^{235}U angereicherten Brennelemente von Anfang an bestimmte Mengen Samarium oder Gadolinium ein, so läßt sich die Betriebsdauer beträchtlich erhöhen: Durch Neutroneneinfang gehen Sm und Gd in Isotope mit kleinerem Einfangsquerschnitt über, so daß sich die Neutronenbilanz im Reaktor trotz Entstehen der Spaltgifte weniger rasch verändert.

Wie SPEDDING fand, diffundiert Uran selbst bei 1000° nicht in Yttriummetall; da Yttrium nur einen sehr kleinen Neutroneneinfangsquerschnitt aufweist, kommt es als Umhüllung für Uran in Reaktoren hoher spezifischer Leistung in Frage.

Als letztes Beispiel sei eine Anwendung des Reinelementes Thulium erwähnt, das durch Neutronenbeschuß in das Isotop ^{170}Tm (Halbwertszeit 105 d) übergeht. ^{170}Tm emittiert γ -Strahlen schwacher Energie und wird als tragbare, stromlose «Röntgenquelle» eingesetzt.

Möglichkeiten der analytischen Bestimmung¹⁵

1. Diverse Verfahren

Die Summe der Seltenen Erden läßt sich, gegebenenfalls nach vorgängiger Abtrennung von Fremdelementen, durch komplexometrische Titration in Gegenwart von Urotropin und Xylenorange ermitteln¹⁶; Cer bestimmt man oxydimetrisch¹⁷, Europium reduktometrisch¹⁸ oder polarographisch¹⁹, Ytterbium polarographisch²⁰, Yttrium durch indirekte Analyse²¹.

Die Bogenspektren der Seltenen Erden sind außerordentlich linienreich, so daß die Spektralanalyse mit Instrumenten hoher Dispersion ausgeführt werden muß und nur für Spuren- und Reinheitsbestimmungen eingesetzt wird²²; die Flammenspektrographie ist bis jetzt noch wenig angewandt worden²³.

Die Reinheitsprüfung von Sc-, Y-, La- und Lu-Präparaten kann durch Messung der magnetischen Suszeptibilität erfolgen, da sich schon geringe Beimengun-

gen anderer Erden durch deren Paramagnetismus bemerkbar machen.

Die Seltenen Erden lassen sich papierchromatographisch trennen²⁴.

2. Spektrophotometrie

Die Ionen der Elemente Ce bis Yb besitzen charakteristische Absorptionsspektren, mit oft sehr scharf ausgeprägten Banden, die schon lange zur Verfolgung des Trenneffektes bei präparativen Arbeiten herangezogen wurden. Seitdem die modernen Spektrophotometer zur Verfügung stehen, ist die Absorptionsanalyse eine sehr wichtige Bestimmungsmethode der Seltenen Erden geworden. Die Analyse komplizierter Mischungen bietet jedoch infolge Überlappung vieler Absorptionsbanden große Schwierigkeiten²⁵; ferner verursacht die Anwesenheit von Fremdsalzen beträchtliche Störungen.

3. Röntgenspektrographie

Die Röntgenemissionsspektrographie war seit bald vierzig Jahren ein wichtiges Hilfsmittel einiger spezialisierter Laboratorien. In jüngster Zeit machten die umwälzenden Fortschritte im Apparatebau die Röntgenfluoreszenzspektrographie zu einer universellen Schnellmethode zur Analyse der Elemente von der Ordnungszahl 11 (Na) an aufwärts. Das Prinzip ist kurz folgendes: Das Präparat wird mit «weißem» Röntgenlicht intensiv bestrahlt, wobei durch Photoeffekt die vorhandenen Elemente, unabhängig von ihrem Bindungszustand, zur Emission ihrer charakteristischen, relativ einfach gebauten Röntgenspektren angeregt werden. Ein paralleles Bündel der Sekundär- oder «Fluoreszenz»-Strahlung fällt auf einen drehbaren Analysatorkristall, der mit einem Szintillations- oder Durchflußzähler gekoppelt ist. Für jede vorhandene Wellenlänge erfolgt bei einem bestimmten Winkel θ Diffraktion, und die gebeugte Strahlung (Winkel 2θ) trifft auf den Zähler. Das Spektrum wird von einem Schreiber registriert; ein «Diskriminator»²⁶ erlaubt, störende Linien anderer Ordnungen weitgehend zu unterdrücken. (In gewissen Grenzen läßt sich eine Diskrimination auch durch geeignete Wahl der Anregungsbedingungen erreichen: Betreibt man z. B. die Molybdänröhre mit 16 kV und 24 mA, so wird die K-Serie von Mo und Y nicht angeregt, während man ein noch gut auswertbares Spektrogramm der L-Serien der übrigen Seltenen Erden erhält.)

Die qualitative oder halbquantitative Analyse selbst komplizierter Mischungen ist recht einfach; allerdings sind geringe Mengen einzelner Erden infolge Überlappung der Spektrallinien oft schwierig zu erkennen.

Abb. 1 zeigt das Röntgenspektrogramm erster Ordnung eines Yttererdengemisches, aufgenommen mit

¹⁵ Für eine umfassende Zusammenstellung siehe A. BRUKL und A. FAESSLER, *Fresenius' Handbuch der analytischen Chemie*, 2. Auflage, Band IIIa β /IIIb, S. 163–414, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956.

¹⁶ J. KÖRBL, R. PRIBIL und N. A. EMR, vgl. *Z. anal. Chem.* 156 (1957) 292. G. BRUNISHOLZ und M. RANDIN, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 1932.

¹⁷ Z. B. mit KMnO_4 in pyrophosphathaltiger Lösung, G. GOFFART, *Anal. Chim. Acta* 2 (1948) 140.

¹⁸ D. C. FORSTER und H. E. KREMERS, *Anal. Chem.* 25 (1953) 1921.

¹⁹ L. HOLLECK, *Z. anal. Chem.* 116 (1939) 161.

²⁰ L. HOLLECK, *Z. anal. Chem.* 126 (1943) 1. Siehe auch: J. O. HIBBITS *et al.*, *APEX-Report* 405 (1958).

²¹ Z. B. Auswaage der Oxyde und komplexometrische Titration, siehe G. BRUNISHOLZ¹⁶.

²² R. N. KNISELEY *et al.*, vgl. *Chem. Abstr.* 53 (1959) 8927.

²³ T. C. RAINS *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 22 (1960) 315.

²⁴ M. LEDERER, *Anal. Chim. Acta* 15 (1956) 46.

²⁵ T. MOELLER und J. C. BRANTLEY, *Anal. Chem.* 22 (1950) 433. L. HOLLECK und L. HARTINGER, *Angew. Chem.* 67 (1955) 648. D. C. STEWART und D. KATO, *Anal. Chem.* 30 (1958) 164.

²⁶ «Pulse Height Analyser.»

einem Philips-Vakuumspektrographen²⁷. Die in den Bereich der *L*-Serie fallende zweite Ordnung der *K*-Serie ist durch Diskrimination weitgehend unterdrückt. Die *L*-Serien sind jedoch bereits recht linienreich, und das Spektrogramm weist eine große Anzahl von Überlappungen und Koinzidenzen auf, was die Auswertung erschwert. Diese Schwierigkeit kann zum Teil durch Registrierung der zweiten Ordnung umgangen werden, deren Auflösung besser ist (Abb. 2). Die in diesen Bereich fallenden *K*-Serien (erste Ordnung eventuell anwesender Fremdelemente und höhere Ordnungen von Mo und Y) sind durch Diskrimination ausgeschaltet.

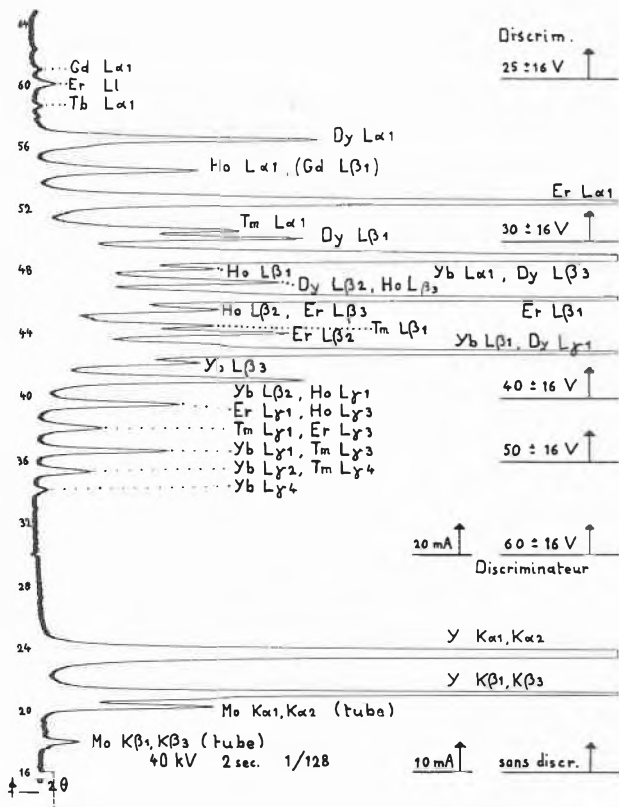


Abb. 1. Röntgenspektrogramm eines Yttererdenoxyds (LiF-Kristall; Mo-Anode; 40 kV)

Die quantitative Analyse erfolgt durch Bestimmung der Intensitäten geeigneter Spektrallinien (Zählen der Impulse während einer gegebenen Zeit oder Messen der zur Erreichung einer bestimmten Impulszahl erforderlichen Zeit). Sie ist bedeutend heikler als die qualitative Auswertung der Spektren: Da die Intensität der Spektrallinien eines Elementes nicht nur von dessen Gehalt, sondern auch von der Zusammensetzung der Probe abhängig ist, muß man über Standardpräparate ähnlicher Zusammensetzung verfügen. Die Genauigkeit der Be-

²⁷ Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sei auch an dieser Stelle für die Gewährung der Mittel zur Anschaffung eines Vakuum-Röntgenspektrographen bestens gedankt.

stimmung beträgt 3 bis 10% des Gehaltes²⁸. Spurenbestimmung (> 0,01%) ist in reinen Erden möglich, jedoch in Gemischen meistens sehr schwierig.

4. Ionenaustausch-Chromatographie

Die Trennung der Seltenen Erden durch Chromatographie auf Ionenaustauschern mittels Komplexelution wurde im Rahmen des «Manhattan-Projekt» entwickelt²⁹; während das Verfahren in der Folge für die präparative Reindarstellung dieser Elemente sehr wichtig geworden ist, hat es analytisch bloß eine untergeordnete Bedeutung erlangt.

a) *Elutionschromatographie* («Auswaschanalyse»)³⁰. Dieses Verfahren ist bekanntlich dadurch gekennzeichnet, daß im Laufe der Elution die Komponenten einer

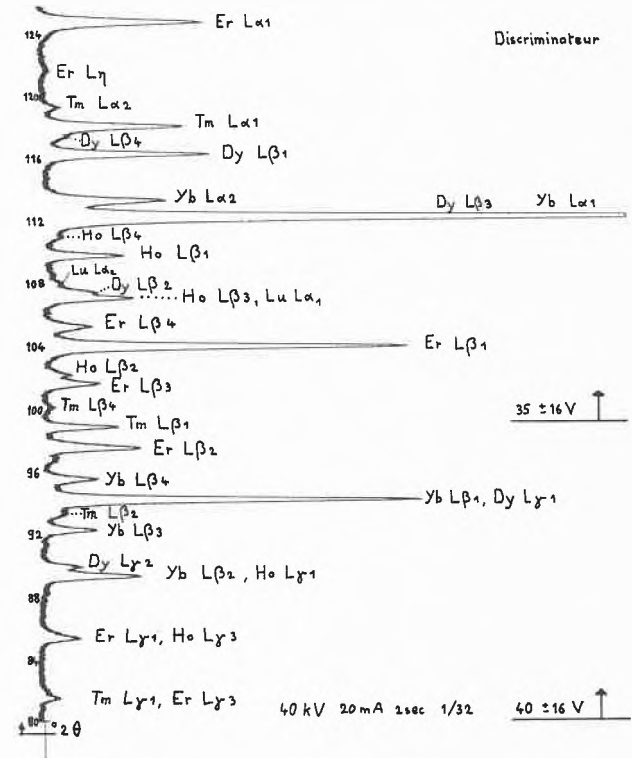


Abb. 2. Gleiches Präparat; registriert ist die zweite Ordnung der *L*-Serie

Mischung durch reines Elutionsmittel voneinander getrennt werden; verfährt man nach der Technik der Durchlaufchromatographie, so erscheinen die einzelnen Komponenten in Form von «Wellen» im Eluat.

Die Methode eignet sich zur Analyse radioaktiver Seltener Erden, wie sie in den Spaltprodukten des

²⁸ F. W. LYTLE, K. R. STEVER und H. H. HEADY, *Proceedings on the Second U. N. International Conference of Atomic Energy*, Vol. 28, S. 617.

²⁹ S. W. MAYER und E. R. TOMPKINS, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 2866. G. E. BOYD, L. S. MYERS und A. W. ADAMSON, *ibid.* 69 (1947) 2849. F. H. SPEDDING *et al.*, *ibid.* 69 (1947) 2777.

³⁰ Man unterscheidet bekanntlich drei Arten chromatographischer Arbeitsweise: Elutionschromatographie, Frontalanalyse und Verdrängungschromatographie. Siehe dazu z. B.: E. LEDERER, *Chromatographie*, Vol. I, Masson, Paris 1959; E. BLASIUS, *Chromatographische Methoden*, Enke, Stuttgart 1958.

Urans^{31a} vorkommen oder durch Neutronenaktivierung^{31b} erhalten werden; hierbei wird laufend die Aktivität des Eluats registriert.

b) *Verdrängungschromatographie*³⁰. Bei dieser Arbeitsweise werden die Komponenten in direkt aufeinander folgende Zonen getrennt. Dabei wird eine bedeutend höhere Beladungsdichte des Austauschers erreicht und somit eine bessere Ausnutzung der Kapazität erzielt, weshalb bei der präparativen Trennung der Seltenen Erden fast ausschließlich nach diesem Verfahren gearbeitet wird. Das Eluat wird fraktioniert; man erhält neben Fraktionen mit reinen Erden jedoch unvermeidlich Zwischenfraktionen mit zwei Komponenten. Die Analyse der vielen Fraktionen ist außerordentlich mühsam, weshalb die Verdrängungschromatographie unseres Wissens nicht für quantitative Bestimmungen verwendet wird.

Im folgenden beschreiben wir eine Variante der Verdrängungschromatographie, die sich für analytische Zwecke eignet und die Bestimmung einer ganzen Reihe Seltenen Erden mit einfachen Hilfsmitteln ermöglicht.

Neues chromatisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung

Prinzip. Die Seltenen Erden (= R) werden in einem genügend langen Kapillarrohr in im wesentlichen bereits bekannter Weise^{32, 33, 43} chromatographisch getrennt. Als Austauscher dient ein Sulfonsäureharz in der $\text{Cu}^{++}/\text{H}^{+}$ -Form³² und als Elutionsmittel eine mittels Ammoniumformiat bzw. -acetat gepufferte Lösung von $(\text{NH}_4)_3\text{H-AeDTA}$ (AeDTA = Äthylendiamin-tetraessigsäure). Das $\text{Cu}^{++}/\text{H}^{+}$ -Harz wirkt als «Ionenbarriere»³³: Die auf diese Schicht auftreffenden AeDTA-Komplexe der Seltenen Erden werden zerlegt und die freigesetzten Ionen dieser Elemente auf dem Harz fixiert, während der Komplexbildner als $\text{H}_2[\text{Cu-AeDTA}]$ -Lösung abfließt³⁴. Die einzelnen Elemente ordnen sich dabei nach zunehmender Stabilität ihrer Komplexe³⁵ in unmittelbar aufeinander folgenden, scharf begrenzten Zonen an. Sorgt man durch geeignete Bedingungen dafür, daß in der ganzen mit R^{+++} belegten Zone eine konstante Beladungsdichte herrscht, so ist (konstanter Rohrdurchmesser und gleichmäßige Harzfüllung vorausgesetzt) die Länge der Zone jeder Seltenen Erde proportional ihrem Gehalt in der ursprünglichen Mischung.

^{31a} S. W. MAYER und E. C. FREILING, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 5647. G. T. SEABORG *et al.*, *ibid.* 76 (1956) 6229. J. FUGER, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 66 (1957) 151.

^{31b} F. W. CORNISH, *vgl. Chem. Abstr.* 51 (1957) 3355. A. ALMASY, *vgl. Z. anal. Chem.* 167 (1959) 284.

³² J. K. MARSH, *J. Chem. Soc.* 1957, 978.

³³ F. H. SPEDDING, J. E. POWELL und E. J. WHEELWRIGHT, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 2537.

³⁴ Nach MARSH³². Beim Arbeiten mit abgepufferten Elutionslösungen sind die Verhältnisse komplizierter, und es entsteht im Laufe der Elution eine mit $\text{NH}_4^+/\text{Cu}^{++}$ beladene Zone.

³⁵ Stabilitätskonstanten: siehe G. SCHWARZENBACH, R. GUT und G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 937.

Das Harz muß schwachgefärbt und schwachvernetzt sein. Auf einem solchen Harz sind nach der Entwicklung des Chromatogramms die Zonen der stärker gefärbten Erden, vor allem jene von Pr und Nd, ohne weiteres sichtbar. Eine ganze Anzahl weiterer Seltenen Erden läßt sich durch Bestrahlung der Säule mit filtriertem ultraviolettem Licht erkennen³⁶. Durch das die Säule treffende langwellige UV wird das Harz zu bläulichweißer Fluoreszenz angeregt. Die Zonen jener Seltenen Erden, die im sichtbaren Teil des Spektrums genügend starke Absorptionsbanden besitzen, heben sich nun durch verschiedene Färbungen oder Tönungen ab. Außer Pr und Nd lassen sich so noch Sm, Eu, Dy, Ho, Er und Tm sichtbar machen. Eu hebt sich jedoch nicht gegen Sm ab. Die Ce^{+++} -Ionen besitzen im langwelligeren UV eine starke Absorptionsbande; die Cer-Zone erscheint infolgedessen dunkler als die hell fluoreszierende Lanthan-Zone, die sich ihrerseits scharf gegen das mit NH_4^+ belegte Harz abhebt.

Man kann also in einer Mischung aller Seltenen Erden folgende Elemente oder Elementgruppen quantitativ erfassen (Zonen von oben nach unten): La, Ce, Pr, Nd, Sm + Eu, Gd + Tb + Y, Dy, Ho, Er, Tm und Yb + Lu. Allfällig anwesendes Scandium wird nicht erfaßt, da der sehr stabile Komplex dieses Elementes durch die Cu^{++} -Barriere nicht zerlegt wird³⁷.

Apparatur. Die notwendigen Geräte (aus Pyrex- oder Jenaer Glas) sind in Abb. 3 skizziert. Als Trennsäulen werden Kapillarrohre von etwa 2 mm lichter Weite mit angeschmolzenem Rohrstück von 8 bis 9 mm innerem Durchmesser verwendet. Die Ausführung A dient für gewöhnliche Analysen, die Ausführung B für die Spurenbestimmung. Die Rohre müssen möglichst gleichmäßig zylindrisch sein³⁸.

Die Trennsäulen werden mit einer Fritte C und einem Kopfstück D versehen. Als Vorratsgefäß dient ein Tropftrichter E von 250 ml mit abgebohemem und verengtem Auslaufrohr. Um die Verdunstung der Elutionslösung zu verhindern, wird sie mit

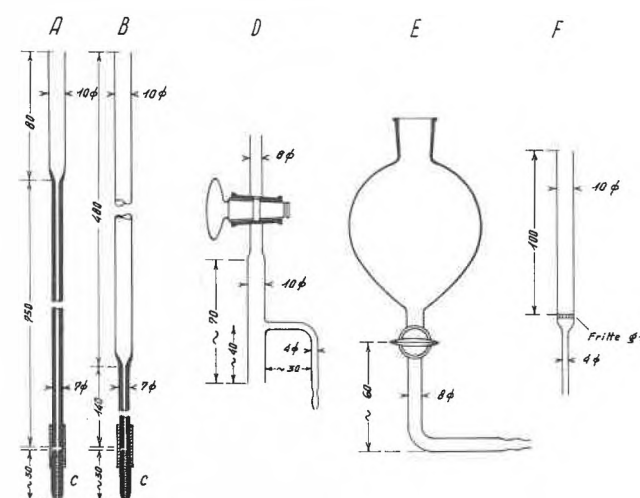


Abb. 3. Geräte für die Analyse durch Verdrängungschromatographie (Maße in mm)

³⁶ Beobachtung von M. RANDIN im hiesigen Laboratorium.

³⁷ F. H. SPEDDING, J. E. POWELL *et al.*, *vgl. Chem. Abstr.* 53 (1959) 2910.

³⁸ Die Verwendung von KPG-Rohren ist angezeigt, aber kostspielig.

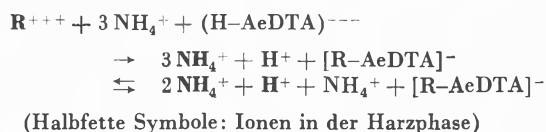
einer etwa 2 cm hohen Schicht von Kerosen bedeckt. Vorratsgefäß *E* und Säulenkopf *D* werden mit englumigem Schlauch aus Weich-PVC verbunden.

Man braucht ferner ein Filtrerröhrchen *F* (verlängertes Jenaer Filtrerröhrchen 12G1) und eine Chromatographieröhre (etwa 500 × 40 mm) mit grobporiger Fritte.

Zur Herstellung der Glasfritten *C* füllt man in ein abgeschmolzenes Kapillarrohr Pulver der gleichen Glassorte (Körnung 0,2 bis 0,3 mm) möglichst dicht ein. Man erhitzt das schräg in die Gebläseflamme (Luft-Gas) gehaltene Rohr über eine größere Strecke bis zum Erweichen des Glases und Sintern des Pulvers. Dann wird das Rohr etwa alle 4 cm auf 3 bis 4 mm verengt. Das Glas wird an diesen Stellen geschnitten; nach Abfeilen der scharfen Ränder (nicht Rundschmelzen!) sind die Fritten gebrauchsfertig.

Man benötigt noch eine Analysenquarzlampe³⁹ und einen an der Trennsäule festklemmbaren Maßstab⁴⁰ (siehe Abb. 4).

Allgemeines über die Elution mit AeDTA-Lösungen. Ammoniakalische AeDTA-Lösungen mit pH-Werten von 8 bis 9, wie sie üblicherweise für die chromatographische Trennung der Seltenen Erden verwendet werden⁴¹, enthalten noch $(\text{NH}_4)_3\text{H-AeDTA}$. Beim Ablösen der Seltenen Erden vom Harz werden H^+ -Ionen freigesetzt nach:



Dies kann zur Bildung schwerlöslicher Verbindungen, wie z. B. $\text{H}[\text{La-AeDTA}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, führen⁴². Solche Störungen treten vor allem bei den Ceriterden auf; die Komplexsäuren $\text{H}[\text{R-AeDTA}]$ der Yttererden sind bedeutend löslicher.

Ist der pH-Wert in der Säule zu hoch, so erhält man eine unbefriedigende Trennung, da infolge der großen Stabilität der Komplexe die Austauschvorgänge viel zu langsam verlaufen. Die Ceriterden lassen sich zwar noch bei einem pH von 4,6 trennen; bei den Yttererden ist jedoch ein wesentlich tieferer Wert (2,5 bis 3) einzuhalten. Die Freisetzung von H^+ -Ionen durch die vorstehenden Reaktionen läßt sich nun zur Einstellung des günstigsten pH-Wertes heranziehen. Man versetzt dazu die Elutionslösung, deren Konzentration an verfügbaren H^+ -Ionen bekannt sein muß, mit berechneten Mengen Ammoniumformiat oder -acetat⁴³.

Erfahrungsgemäß arbeitet man am besten mit 0,04-m AeDTA-Lösungen. Sind dieselben für ein pH von 3,0 eingestellt, wie es für die Analyse der Yttererden erforderlich ist, so bleibt bei Anwesenheit von Lanthan die Fällung von $\text{H}[\text{LaAeDTA}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eben noch aus. Für die Analyse der Ceriterden sind Elutionslösungen vorzuziehen, die für einen pH-Wert von 4,6 abgepuffert sind; dadurch wird die Bildung von $\text{H}[\text{La-AeDTA}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sicher vermieden. Unter diesen Bedingungen läßt sich neben den Ceriterden noch die Summe der Yttererden (vorwiegend sind meist Gd und Y) erfassen.

Es ist wichtig, das Harz mit Cu^{++} - und H^+ -Ionen im richtigen Verhältnis zu belegen. Ist zuviel Cu^{++} vorhanden, so erfolgt, besonders bei langsamer Elution, leicht die Bildung

³⁹ Z. B. Analysenstablampe Hanau, die mit einem zusätzlichen Blendschutz versehen werden muß (siehe Abb. 4). Zur Erkennung der Elemente Ce, Dy und Tm ist vollständige Verdunkelung notwendig.

⁴⁰ Ein Maßstab aus rostfreiem Stahl wird auf einen T-Stab aus Antikorrodal befestigt und mit zwei Klammern versehen; die Montage muß so erfolgen, daß die Kante des Maßstabs das Kapillarrohr berührt.

⁴¹ Z. B. L. I. MARTYNEKO, *Chem. Abstr.* 53 (1959) 13863; siehe auch ³² und ³³.

⁴² G. BRUNISHOLZ, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 2006.

⁴³ G. BRUNISHOLZ, *Chimia* 12 (1958) 180.

des schwerlöslichen, tiefblauen Komplexes $\text{Cu}[\text{Cu-AeDTA}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁴; ist hingegen das Harz zu sauer, so tritt die Fällung von $\text{H}_4\text{-AeDTA}$ auf (siehe S. 349).

Ammonium-AeDTA-Lösungen von pH über 7,5 besitzen bereits eine beträchtliche NH_3 -Tension; jeder NH_3 -Verlust erhöht natürlich die verfügbare Acidität und verschiebt das eingestellte Pufferungsverhältnis. Wir arbeiten deshalb mit Lösungen mit einem pH von etwa 7; ihre Zusammensetzung entspricht ungefähr der Formel $(\text{NH}_4)_3\text{H-AeDTA}$.

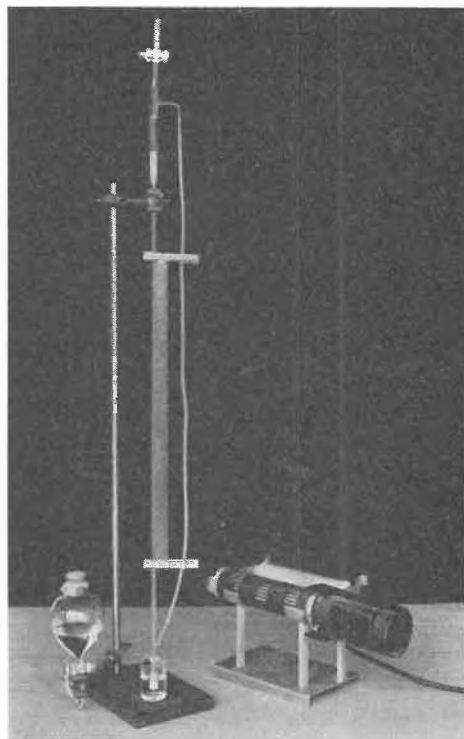


Abb. 4. Kapillarkolonne zur chromatographischen Analyse, Maßstab und Analysenstablampe mit zusätzlichem Blendschutz

Herstellung der Elutionslösungen. Am zweckmäßigsten werden alle Lösungen mit Austauscherwasser angesetzt.

Vorratslösung I: $(\text{NH}_4)_3\text{H-AeDTA}$ 0,4-m.

Man wägt 116,8 g analysenreine Äthylendiamin-tetraessigsäure ab, löst in NH_3 und stellt einen pH-Wert von etwa 7 ein (Spezialindikatorpapier); darauf verdünnt man zum Liter. Die Lösung ist in einer Polyäthylen- oder Hartglasflasche aufzubewahren.

Bestimmung der verfügbaren Acidität. Man legt 20 ml einer etwa 0,2-m LaCl_3 - oder $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung⁴⁵ vor, versetzt mit einigen Tropfen Tashiro-Mischindikator (Methylrot + Methylenblau) und neutralisiert gegebenenfalls mit NaOH -n bis zum Umschlagspunkt. Nun läßt man 20 ml der auf das Vierfache verdünnten AeDTA-Lösung einlaufen, titriert mit NaOH 0,1-n die nach



freigewordene Säure und berechnet die Molarität der verfügbaren Acidität.

⁴⁴ Nach MARSH³²; trotz richtiger Beladung kommt es im Laufe der Chromatographie zu einer leichten Übersättigung an $\text{Cu}[\text{Cu-AeDTA}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Um eine Kristallisation zu vermeiden, darf die Säule keinen Vibrationen ausgesetzt werden (Vorsicht beim Versetzen des Vorratsgefäßes!).

⁴⁵ Man kann auch die Nitrate der Ceriterden verwenden.

Vorratslösung II: CH₃COONH₄ 1-m.

Man bereitet aus analysenreinem, krist. Ammoniumacetat eine etwa 1-m Lösung. Die genaue Konzentration wird durch Titration der mittels Ionenaustausch (z.B. Dowex 50 X 4, 100 bis 200 mesh) freigesetzten Essigsäure bestimmt.

Vorratslösung III: HCOONH₄ 1-m.

(Ammoniumformiat crist., reinst, z.B. Riedel de Haën). Die Titerstellung erfolgt in gleicher Weise wie für die Ammoniumacetatlösung.

Elutionslösung A: 0,04-m AeDTA, gepuffert für pH 4,6 in der Trennsäule.

Beispiel eines Ansatzes:

Die Vorratslösung I sei 0,4024-m an AeDTA und 0,4304-m an verfügbarer Acidität. Die Lösung II sei 0,9829-m an CH₃COONH₄.

Zur Herstellung von 1000 ml Elutionslösung benötigt man 0,04 Mol AeDTA, entsprechend 99,40 ml Lösung I mit 0,04278 Äq. verfügbaren H⁺.

Diese Acidität wird beim Ablösen der Seltenen Erdionen vom Harz nach den Gleichungen auf Seite 348 frei und muß in Essigsäure übergeführt werden. Dazu benötigt man 0,04278 Mol CH₃COONH₄, also 43,53 ml der Lösung II.

Die freigesetzte Essigsäure muß nun auf pH 4,6 gepuffert werden. Nach dem Massenwirkungsgesetz sind dazu noch

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}{[\text{H}^+]} = \frac{0,04278 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}{2,5 \cdot 10^{-5}} = 0,03066 \text{ Mol CH}_3\text{COONH}_4,$$

entsprechend 31,19 ml der Lösung II nötig.

Man mißt also ab: 99,4 ml Vorratslösung I und 43,53 + 31,19 ml = 74,7 ml Vorratslösung II, und füllt zum Liter auf. Die Elutionslösung ist in einer Polyäthylen- oder Hartglasflasche aufzubewahren.

Elutionslösung B: 0,04-m AeDTA, gepuffert für pH 3,0 in der Trennsäule.

Die Lösung wird aus den Vorratslösungen I und III bereitet; die Berechnung erfolgt analog wie für die Elutionslösung A, unter Einsetzung der Dissoziationskonstante der Ameisensäure ($K_a = 1,76 \cdot 10^{-4}$).

Bemerkung: Diese einfache Berechnungsart, welche die komplizierten Verhältnisse in der Trennsäule – hohe Elektrolytenkonzentration, Bildung von Komplexsäuren usw. – nicht berücksichtigt, hat natürlich nur Näherungswert. pH-Messungen der Eluate zeigen trotzdem gute Übereinstimmung mit der Berechnung (auf etwa 0,1 pH-Einheiten).

Behandlung des Harzes. Das Harz (vorzüglich eignet sich die Sorte Dowex 50 WX 2, 200 bis 400 mesh USA) wird unter Vermeidung von Luftschlüssen in das Chromatographierrohr 500 × 40 mm eingefüllt und zunächst gründlich mit H₂O gewaschen. Zur Entfernung von Schwermetallspuren läßt man eine etwa 0,5-m Diammoniumcitratlösung durchfließen bis zur vollständigen Überführung des Harzes in die NH₄⁺-Form. Wenn nötig wird mit Austauschwasser geschlämmt. Darauf wird das Harz in dünner Schicht in einer Kristallisierschale mit flachem Boden ausgebreitet und mit wenig Wasser bedeckt. Man entfernt alle sichtbaren Fremdkörper und dunkel gefärbte Harzteile durch Absaugen (Spritzflasche aus Polyäthylen mit teilweise herausgezogenem Rohr).

Etwa die Hälfte des sorgfältig gereinigten Harzes wird in der Ammoniumform unter Wasser in verschlossener Flasche aufbewahrt.

Der Rest wird in die Cu⁺⁺/H⁺-Form übergeführt, wobei eine Beladung im Äquivalentverhältnis H⁺/Cu⁺⁺ von etwa 1 erreicht werden muß. Man füllt das Harz in das Chromatographierrohr und läßt eine schwefelsaure Kupfersulfatlösung durchfließen (1,3-n an H₂SO₄ und 0,4-n an CuSO₄, aus

analysenreinen Reagentien hergestellt), bis das Harz gleichmäßig mit Kupfer beladen erscheint; darauf wäscht man gründlich mit Wasser aus. Zur Kontrolle eluiert man einige ml des Harzes mit konzentrierter KCl-Lösung und bestimmt im Eluat Cu⁺⁺ und H⁺. Auch diese Harzpartie wird in verschlossener Flasche unter Wasser aufbewahrt.

Füllen der Trennsäulen. Man taucht den Kolonnenkopf in eine Aufschlämmung des Cu⁺⁺/H⁺-Harzes und saugt dieselbe hoch; Eindringen von Luft ist unbedingt zu vermeiden. Im Säulenkopf beläßt man eine Harzschicht von 2 bis 3 cm. Überstehendes Wasser wird abgesaugt.

Ein Trockenlaufen der Säule ist nicht zu befürchten; infolge der Feinheit des Harzes sind die Kapillarkräfte genügend groß, um das Eindringen von Luft in die Harzschicht zu verhindern.

Vorbereitung der Analysenprobe. Für die Analyse benötigt man etwa 0,3 mg-Atom R in Form einer annähernd neutralen Lösung; komplexbildende Anionen (auch Acetat) müssen abwesend sein. Die genaue Menge des eingesetzten Materials braucht nicht bekannt zu sein.

In das Filterröhrchen F füllt man Austauscherharz in der NH₄⁺-Form etwa 3 cm hoch luftblasenfrei ein. Man übergießt das Harz mit der Lösung der zu analysierenden Probe, saugt dieselbe vorsichtig durch die Harzschicht und wäscht mit Wasser nach. Nur etwa die Hälfte des Harzes soll mit Seltenen Erden belegt sein, was in der Durchsicht leicht festzustellen ist.

(Sind die Seltenen Erden in Form ihrer AeDTA-Komplexe, so wird H⁺/Cu⁺⁺-Harz in das Röhrchen F gegeben.)

Der Inhalt des Röhrchens wird nun mit möglichst wenig Wasser in die vorbereitete Trennsäule gespült; man achte darauf, den Cu⁺⁺/H⁺-Austauscher möglichst wenig aufzuwählen. Nachdem sich das Harz gesetzt hat, wird die überstehende Flüssigkeit abgesaugt. Das Kopfstück D wird mittels eines Gummischlauches auf die Säule aufgesetzt und mit der Elutionslösung aus dem angeschlossenen Vorratsgefäß E gefüllt. Das Trennrohr läßt man in ein Gefäß mit Wasser eintauchen.

Entwicklung des Chromatogramms. Um eine vollständige Trennung der Seltenen Erden zu erreichen, genügt es in den meisten Fällen, die Zone dieser Elemente um 1,5 bis 2 Längen zu verschieben⁴⁶. Bei einzelnen, schwierig zu trennenden Paaren ist diese Weglänge allerdings größer; bei Eu-Gd⁴⁷ z.B. beträgt sie etwa 6. Es muß aber noch eine konstante Beladungsdichte erzielt werden; zur Erreichung des Gleichgewichts zwischen R⁺⁺⁺ und NH₄⁺ muß erfahrungsgemäß die Zone der Seltenen Erden um etwa 4 Längen vorrücken.

Die Elutionsgeschwindigkeit darf bei gewöhnlicher Temperatur höchstens 0,04 ml/cm²/min betragen. Nun nehmen im oberen Rohrteil der Trennsäule 0,3 mg-Atom R eine Zone von etwa 1 cm Länge ein, im Kapillarteil hingegen von etwa 25 cm. Man richtet es deshalb so ein, daß die Seltenen Erden bereits im Kolonnenkopf um ungefähr zwei Zonenlängen wandern können, was wesentlich weniger Zeit beansprucht als im Kapillarrohr.

Man geht also folgendermaßen vor: Zunächst wird das Vorratsgefäß hochgestellt; mit grobporigen Kapillarfritten rücken bei einer Niveaudifferenz (Δh) von etwa 70 cm die Seltenen Erden in etwa 36 bis 48 h vollständig in den kapillaren Teil des Trennrohres vor. Man vermindert hierauf Δh auf 40 bis 50 cm; in den nächsten 24 bis 36 h wandert die Zone um etwa 25 cm weiter. Nun kann die erste Messung vorgenommen werden; etwa 3 h vorher muß jedoch Δh auf wenige cm reduziert werden. Bei dieser sehr geringen Elutionsgeschwindigkeit bilden sich die Grenzen zwischen den Seltenen Erden sehr scharf aus. Man bestrahlt die Säule bei stark gedämpftem Licht oder im verdunkelten Raum mit der Analysenlampe und markiert die

⁴⁶ J. E. POWELL und F. H. SPEDDING, U. S. AEC Report, ISC-617 (1955).

⁴⁷ M. RANDIN, Diss. Lausanne 1959; eine diesbezügliche Veröffentlichung erfolgt später.

einzelnen Zonen⁴⁸. Hierauf mißt man die Länge jeder Zone. Zu beachten ist, daß sich einige Verunreinigungen (Ca^{++} , Mg^{++}) oberhalb der La-Zone festsetzen; sie heben sich von dieser (vor allem in der Durchsicht) gut ab und sind bei der Berechnung der Seltenen Erden nicht zu berücksichtigen.

Nach dieser ersten Messung wird die Niveaudifferenz auf 10 bis 15 cm erhöht; am nächsten, sowie eventuell am übernächsten Tag wird die Messung in gleicher Weise wiederholt (also bei vorhergehender Reduktion von Δh auf wenige cm). Die Messungen stimmen im allgemeinen auf 1 bis 2% überein. Man berechnet die Mittelwerte und findet das Resultat nach

$$\text{Atom-}\% R_x = \frac{l_x \cdot 100}{L}$$

l_x : Länge der Zone mit R_x .

L : Gesamtlänge der mit Seltenen Erden belegten Zone.

Erfassen geringer Beimengungen. Sind kleine Mengen eines Elementes in andern Seltenen Erden zu bestimmen, so muß die zur Analyse eingesetzte Probe größer gewählt werden, damit die Länge der Gesamtzone im Kapillarrohr etwa 500 mm beträgt. Entsprechend muß man mehr $\text{Cu}^{++}/\text{H}^+$ -Harz in den Kolonnenkopf geben (etwa 5 cm). Auf diese Weise lassen sich noch Gehalte von einigen Promille abschätzen.

Genauere Resultate erhält man bei Verwendung der Trennsäule B. Das obere Rohrstück wird 28 bis 30 cm hoch mit $\text{Cu}^{++}/\text{H}^+$ -Harz gefüllt. Zur Analyse werden etwa 3 mg-Atom R eingesetzt, welche auf 12 bis 15 ml Harz in der NH_4^+ -Form fixiert werden (Verwendung eines Allibnschen Filterrohres 15a G3 statt des Röhrchens F, siehe S. 349). Bei hochgestelltem Vorratsgefäß läßt man die Zone der Seltenen Erden um etwa drei Längen wandern und mißt sie aus, bevor sie das Ende des oberen Rohrteiles erreicht. Meistens sind die Fronten nicht horizontal; man bestimmt so genau als möglich die mittlere Länge der Gesamtzone. Nachdem die untere Front etwa 5 cm in das Kapillarrohr vorgerückt ist, wird die Elutionsgeschwindigkeit herabgesetzt (Δh etwa 20 cm), so daß sich im Laufe von zwei bis drei Tagen die Zonen der schwereren Begleitelemente gut ausbilden. Nachdem dieselben ausgemessen sind, erhöht man die Elutionsgeschwindigkeit wieder, um die Hauptmenge der Seltenen Erden rasch aus der Säule zu verdrängen, vermindert sie jedoch nochmals, sobald die obere Front in das Kapillarrohr gelangt; man kann nun die leichteren Begleitelemente bestimmen. (Wie üblich muß die Elutionsgeschwindigkeit 2 bis 3 h vor jeder Messung stark vermindert werden.) Die Dauer einer derartigen Analyse beträgt etwa zehn Tage; der effektive Arbeitsaufwand ist jedoch gering.

Zur Berechnung der Resultate muß der «Kolonnenfaktor F » bekannt sein; er entspricht der Länge l_k , die ein Zonenvolumen von 1 cm Länge im oberen Rohrteil beim Überführen in den Kapillarteil einnimmt; F ist gleich D^2/d^2 . Die Durchmesser D und d sind durch Auswiegen von Wasser oder Quecksilber leicht genau zu bestimmen.

Man findet:

$$\text{At.}\% R_x = \frac{x}{L \cdot F} \cdot 100.$$

L : Länge der Gesamtzone der Seltenen Erden im oberen Rohrteil,

x : Länge der Zone von R_x im Kapillarteil,

F : D^2/d^2 = «Kolonnenfaktor».

Schnellanalyse bei erhöhter Temperatur. Bekanntlich wird die Geschwindigkeit der Austauschreaktionen wesentlich von der Diffusionsgeschwindigkeit in der Harzphase bestimmt; diese nimmt bei steigender Temperatur beträchtlich zu, so daß schon bei 50° bis 60° die Analysendauer stark verkürzt werden kann. (Man kann nicht bei noch höheren Temperaturen chromatographieren, da sonst die sehr schwerlöslichen Komplexsäuren $\text{H}[\text{R-AeDTA}]$, $x\text{H}_2\text{O}$ der Ceriterden⁴⁹ entstehen.)

⁴⁸ Sehr geeignet ist der Bleistift «Swan All-Stabilo 8008».

⁴⁹ G. BRUNISHOLZ, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 456.

Um das Auftreten von Gasblasen zu vermeiden, ist die Harzaufschlammung vor dem Einbringen in die Trennsäulen unter Vakuum zu entgasen.

Beschleunigte Normalanalyse: Eine wie gewohnt vorbereitete Trennsäule wird in einen Kasten gestellt, dessen Temperatur auf 50° bis 60° reguliert wird (Abb. 5); das Vorratsgefäß muß, außerhalb des Kastens, so hoch gestellt werden, daß die Zone der Seltenen Erden innert 24 h in die Mitte des Kapillarrohres wandert (Δh etwa 50 cm); 1 h vor der Messung wird Δh auf 20 cm reduziert.

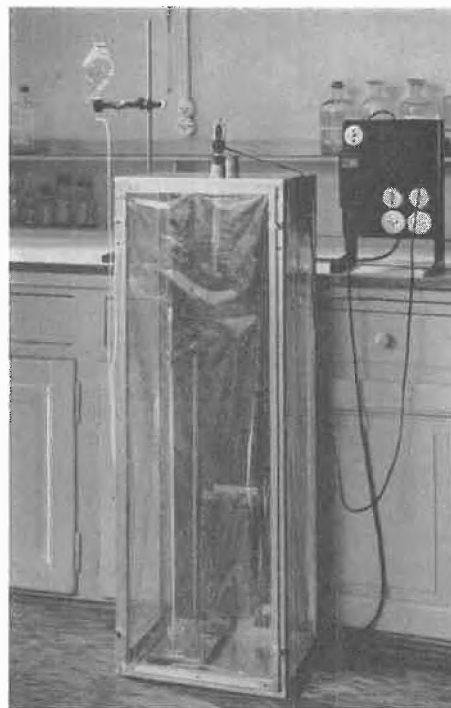


Abb. 5. Mit Mylarfolie gespannter Wärmekasten für zwei Trennsäulen. Die Heizung erfolgt durch an der Rückwand befestigte, auf Eternit montierte Heizkörper (total 500 W), die durch ein Kupferblech abgeschirmt sind; die Temperaturregulierung wird mittels Kontaktthermometer und Relais vorgenommen.

Die Säule muß unmittelbar nach dem Herausnehmen aus dem Kasten ausgemessen werden, oder man stellt Δh auf 5 cm und mißt nach 1 h.

Orientierungsanalyse. Kann man sich mit weniger genauen Resultaten begnügen, so läßt sich eine Analyse in 6 bis 9 h ausführen. In diesem Fall füllt man nur den Kapillarteil eines Trennrohres A mit $\text{Cu}^{++}/\text{H}^+$ -Harz, setzt 0,1 bis 0,15 mg-Atom R ein (so daß die Zone der Erden 10 bis 12 cm betragen wird) und füllt dementsprechend auch weniger NH_4^+ -Harz in das Filterröhrchen F ein. Nachdem die Kolonne fertig vorbereitet ist, wird bei 50° bis 60° chromatographiert; die Niveaudifferenz wird so gewählt, daß die Zone der Seltenen Erden in 5 bis 8 h etwa in die Mitte des Kapillarrohres vorrückt; 1 h vor der Messung stellt man Δh auf etwa 20 cm. Man mißt unmittelbar nach dem Herausnehmen der Kolonne aus dem Kasten; weitere Messungen können erst nach dem vollständigen Auskühlen der Säulen vorgenommen werden.

Regenerierung des Harzes. Die Regenerierung des Harzes läßt sich nicht in den Kapillarkolonnen vornehmen, da einerseits das Auswaschen zu lange dauern würde und andererseits nur durch Einbringen einer Aufschlammung des $\text{Cu}^{++}/\text{H}^+$ -Harzes eine homogene Füllung erreicht werden kann.

Nach beendeter Analyse werden deshalb die Kolonnen geleert; das Harz wird unter Wasser aufbewahrt, bis eine genügende Menge beisammen ist, und danach in eine größere Chromatographieröhre gebracht. Man eluiert die Seltenen Erden

mit gepufferter AeDTA-Lösung⁴³, wäscht das Harz gründlich mit Wasser aus und belädt es mit Cu⁺⁺ und H⁺, wie bereits beschrieben.

Anwesenheit fremder Kationen. Kleine Mengen Mg⁺⁺ und Ca⁺⁺ stören nicht (siehe S. 350). Sc⁺⁺⁺, Cu⁺⁺ (wahrscheinlich auch Ni⁺⁺) sowie Fe⁺⁺⁺ (falls in kleinen Mengen anwesend) und Th⁺⁺⁺⁺ werden rasch aus der Zone der Seltenen Erden ausgewaschen und stören deshalb nicht, werden aber auch nicht im Resultat erfaßt. Störend sind jene Kationen, die sich zwischen zwei Seltene Erden einschieben, wie z. B. Zn⁺⁺ und Cd⁺⁺, oder sich in einer bestimmten Bande ausbreiten, wie Pb⁺⁺, Mn⁺⁺ und Co⁺⁺. Gegebenenfalls muß die zu analysierende Probe einer einfachen oder doppelten Oxalatfällung unterzogen werden; Pb⁺⁺ wird mit H₂S gefällt.

Beleganalysen. Die nachfolgenden Beispiele zeigen die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Methode. Zur Erläuterung sind einige davon detailliert angeführt.

Mit den Yttererden haben wir noch wenig Erfahrung und führen deshalb nur ein Beispiel an; es scheint, daß die Elution langsamer vorgenommen werden muß als bei den Ceriterden. Wir werden später darauf zurückkommen.

Alle Resultate sind in Atom-% angegeben. Die in Klammer gesetzten pH-Werte beziehen sich auf die verwendete Elutionslösung.

1. *Beispiel.* Synthetische Mischung (pH = 4,6)

R	Gegeben	Gefunden		Mittel	Fehler in %
		a	b		
La	50,0	49,9	49,7	49,8	- 0,4
Sm	50,0	50,1	50,3	50,2	+ 0,4
Länge der Gesamtzone		200 mm	235 mm		
Dauer		3 Tage	4 Tage		

2. *Beispiel.* Synthetische Mischung (pH = 4,6)

R	Gegeben	Gefunden	Fehler in %
La	16,66	16,4	- 1,6
Ce	16,66	16,7	+ 0,2
Pr	16,66	16,7	+ 0,2
Nd	16,66	16,4	- 1,6
Sm	16,66	16,6	- 0,4
Y	16,66	17,2	+ 3,2

3. *Beispiel.* Cerfreie Ceriterden des Handels (pH = 4,6)

R	a	b	Mittel
La	44,5	44,1	44,3
Ce	0,4	0,4	0,4
Pr	7,9	7,5	7,7
Nd	35,4	35,7	35,5 ₅
Sm (+Eu)	6,6	6,7	6,6 ₅
Yttererden	5,2	5,6	5,4

4. *Beispiel.* Analyse eines Löslichkeitsansatzes (a und b: pH = 4,6; c: pH = 3,0)

R	a	b	c	Mittel	Abweichung vom Mittel, %		
					a	b	c
					La	33,6	34,4
Sm	66,4	65,6	65,7	65,9	+ 0,8	- 0,5	- 0,3

Komplexometrisch und spektrophotometrisch wurde gefunden: Sm: 66,3; La (Differenz): 33,7.

5. *Beispiel.* Analyse eines Löslichkeitsansatzes (Analyseprotokoll). Beginn der Elution: 6. April 1960, um 18 h. (Die Meßwerte sind in mm)

pH	3,0			4,6		
	Messung	La	Sm	La/Sm	La	Sm
8. April	14,1	202,3	0,0697	17,7	245,6	0,0721
9. April	14,7	203,7	0,0722	16,8	241,0	0,0697
10. April	14,6	205,0	0,0712	16,3	240,0	0,0679
11. April	14,9	205,1	0,0726	16,1	237,5	0,0678
Mittel	14,6	204,0		16,7	241,0	
Atom-% . . .	6,7	93,3		6,5	93,5	
Mittel . . .	6,6	93,4				
Relative Abweichung %	+1,5	-0,1		-1,5	+0,1	

6. *Beispiel.* Bestimmung kleiner Mengen Lanthan und Neodym in Praseodym (siehe S. 350).

(Das Präparat enthielt etwas Zink, das sich bei der Chromatographie zwischen der Cu- und der Nd-Zone einschiebt. Dasselbe wurde bei der Berechnung des Resultats nicht berücksichtigt.)

Durchmesser des weiten Rohres: $D = 9,3$ mm
 Durchmesser des engen Rohres: $d = 2,3$ mm
 Kolonnenfaktor $F = D^2/d^2 = 16,55$
 Mittlere Länge der SE-Zone im weiten Rohrteil: 112,3 mm
 Länge der La-Zone im Kapillarrohr: 3,0 mm
 Länge der Nd-Zone im Kapillarrohr: 2,6 mm
 Atom-% La = 0,1₆
 Atom-% Nd = 0,1₄

Analysendauer: Entwicklung des Chromatogramms im oberen Rohrteil: 4 d
 Bestimmung des Nd: 3 d
 Bestimmung des La: 3 d

7. *Beschleunigte Normalanalyse.* 0,3 mg-Atom R.

Versuch angesetzt um 8.30 h. Laufzeit: 24 h bei 50° bis 60°; Niveaudifferenz zunächst 125 cm, ab 15 h 45 cm. 1. Messung anderntags um 8.30 h *sofort* nach Abstellen der Heizung und Reduktion von Δh auf 10 cm; 2. Messung nach 2 h, Stehen bei Zimmertemperatur (Δh etwa 5 cm).

	1. Messung		2. Messung		Mittel Atom-%	Vergleich: Chromatographie bei Zimmertemperatur
	mm	Atom-%	mm	Atom-%		
La	124,0	57,8	119,0	57,5	57,6 ₅	58,3
Sm	90,5	42,2	88,0	42,5	42,3 ₅	41,7

8. *Schnellanalyse.* 0,15 mg-Atom R.

Versuch angesetzt um 9.20 h bei 50° bis 60°; Niveaudifferenz zunächst 150 cm, ab 15 h $\Delta h = 45$ cm, ab 16 h $\Delta h = 25$ cm; um 16.45 h, Abstellen der Heizung und $\Delta h = 10$ cm; 1. Messung *sofort*, 2. Messung um 18 h nach Stehen bei Zimmertemperatur.

	1. Messung		2. Messung		Vergleich: Normalanalyse bei Zimmertemperatur mit 0,3 mg-Atom R
	mm	Atom-%	mm	Atom-%	
	La	64,2	57,5	62,8	
Ce	—	—	—	—	0,4
Pr	7,2	6,4	6,0	5,5	6,2
Nd	33,2	29,8	32,9	30,2	29,1
Sm	} 7,0	} 6,3	5,3	4,9	4,9
Yttererden			2,0	1,8	2,4

9. Kristallisationsfraktion von Yttererden (pH = 3,0); Resultate der Messungen an vier aufeinanderfolgenden Tagen

	Gd + Tb + Y	Dy	Ho	Er	Tm	Yb + Lu
a	26,9	3,0	2,7	19,8	4,4	43,2
b	26,4	3,3	2,8	20,0	4,5	43,0
c	27,1	3,1	2,5	19,5	4,6	43,2
d	26,8	3,0	2,8	19,3	4,7	43,4

Diskussion. Die Vorteile der beschriebenen Methode – geringer Aufwand an apparativen Hilfsmitteln, kleine Analysenproben, geringer Reagentienverbrauch, geringer effektiver Zeitaufwand – brauchen wohl nicht besonders

hervorgehoben zu werden. Die lange Dauer (5 bis 6 Tage) der bei Zimmertemperatur ausgeführten Chromatographie mag oft von großem Nachteil sein; in solchen Fällen wird man die Analysen bei 50° bis 60° ausführen (beschleunigte Normalanalyse in etwa 24 h oder Orientierungsanalyse in 6 bis 9 h).

Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Resultate ist befriedigend; in dieser Beziehung ist die Methode andern Verfahren – Spektrophotometrie, Röntgenspektrographie, Lichtbogenspektrographie – mindestens ebenbürtig.

Die Methode ist empfindlich genug, um in geeigneten Fällen zu Reinheitsprüfungen herangezogen zu werden.