

Komplexbildung und Wertigkeitseffekte bei der Analyse der Seltenerdelemente*

Von

Sw. Pajakoff

Aus dem Institut für Verfahrenstechnik und Technologie der Brennstoffe
an der Technischen Hochschule in Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 29. Januar 1963)

Die Fällung der Seltenerdelemente als Oxalate, Fluoride und Phosphate erfolgt bei Anwesenheit mancher Begleitelemente nur unvollständig¹⁻⁵. Es bilden sich nämlich bei Vorhandensein von Al, Fe, Cr, Be, Zr, Nb, Ta, Ti, U oder B komplexe Verbindungen, in welchen die Seltenerdmetalle, die Begleitelemente und der Anionenrest enthalten sind⁶.

Bei Fällung der Seltenerdelemente als Phosphate treten bei Anwesenheit von Wolfram, Molybdän und Vanadin Heteropoly-säurekomplexe auf, über deren Zusammensetzung und Eigenschaften später ausführlich berichtet werden wird.

1. Trennung der Seltenen Erden von den Begleitelementen

Der Analytiker steht vor der Aufgabe, die störenden Effekte bei den oben genannten Fällungen zu beseitigen, um sie quantitativ zu gestalten.

* Vorgetragen auf der Tagung des Vereins Österreichischer Chemiker in Wien am 12. X. 1962.

¹ O. Hauser, Z. analyt. Chemie **47**, 677 (1908).

² N. Dittrich, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 4379 (1908).

³ A. Brukl in *Fresenius-Jander*, Handb. Analyt. Chem., Teil 3, Bd. III, S. 714.

⁴ R. C. Vickery, Chem. of the Lanthanons, Butterworth, London 1953, S. 96.

⁵ H. Short und W. Dutton, Anal. Chem. **20**, 1073 (1948).

⁶ K. Peters, Angew. Chem. **68**, 376 (1956).

Zu diesem Zweck wurden drei verschiedene Methoden entwickelt:

1.1 *Die quantitative Entfernung der störenden Elemente durch Verflüchtigung ihrer Chloride*

Am zweckmäßigsten für die Eliminierung der Begleitelemente ist die Chlorierung durch mit CCl_4 beladenes Chlorgas bei $700\text{--}800^\circ\text{C}$ unter Zugabe von Alkalifluoriden als Aktivatoren. Es bleiben im Reaktionsgemisch nur die Seltenerdelemente und die Erdalkalien als Chloride zurück.

1.2 *Die selektive Überführung der störenden Elemente in Komplexverbindungen*

Bei einem bestimmten pH-Wert und bei Anwesenheit von Komplexbildnern werden die Begleitelemente in Komplexverbindungen übergeführt. Die Seltenerdelemente liegen dann als Kationen vor und werden durch Zugabe von Fällungsmitteln als schwerlösliche Verbindungen gefällt; die Erdalkalien fallen dabei mit. Als vorteilhafteste Komplexbildner erwiesen sich Äthylendiamin-tetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Zitronensäure, Trihydroxyglutarsäure, Aconitsäure, Itaconsäure u. a.

Für diese Art der Trennung mußten die Stabilitätsgebiete der Komplexe der Seltenerdelemente bestimmt werden, u. zw. erfolgte diese Bestimmung durch potentiometrische Titration. Die schwach alkal. Lösungen der Komplexe (pH 8,5—9) wurden zu diesem Zweck durch verd. Säuren unter ständiger Kontrolle der Potentialänderungen bzw. der pH-Werte acidifiziert. Ein Potentialsprung zeigte die Zersetzung der Komplexe an. In den Abb. 1 und 2 sind die potentiometrischen Titrationskurven der Komplexonate angegeben und in Abb. 3 die Zersetzungsgebiete im sauren und alkalischen Gebiet schematisch dargestellt.

Verschiedene Faktoren für die vollständige Ausfällung der Seltenerdelemente als Oxalate, Fluoride und Oxychinolate wurden untersucht und festgestellt, daß sie nach 3—5 Stunden quantitativ ist; nach den ersten 30 Minuten beträgt sie 90%. Die Begleitelemente wurden bei pH 3—4 mit Komplexon III in Komplexonate übergeführt. Die Seltenerdionen sind bei diesem pH-Wert nicht komplex gebunden und fallen nach Zugabe der Fällungsmittel aus. Hierfür eignete sich Oxalat am besten.

Auch die Abtrennung des Lanthans von allen anderen Seltenerdelementen ist leicht möglich, da sich das Lanthankomplexonat bei pH 4,8—5,5 zersetzt. Yttrium kann ebenfalls ohne Schwierigkeiten von den Ceriterden abgetrennt werden.

Von besonderem Interesse für die analytische Chemie der Seltenerdelemente ist das bisher wenig berücksichtigte Verhalten ihrer Komplexe im alkalischen Milieu. Die Komplexe sind hier einheitlich, ziemlich stabil, weisen aber doch Unterschiede in der Stabilität auf. Es bieten sich Möglichkeiten zur Erreichung von Wertigkeitsstufen, die im sauren Gebiet nicht zu erzielen sind, und so können wirksame Trennungen erzielt werden.

So fallen Cer und Praseodym aus einer Lösung der Komplexonate bei Zugabe von Peroxoverbindungen bei pH 8—9 quantitativ als Peroxyd-Hydroxyd-Verbindungen aus, während die übrigen Seltenerdionen in

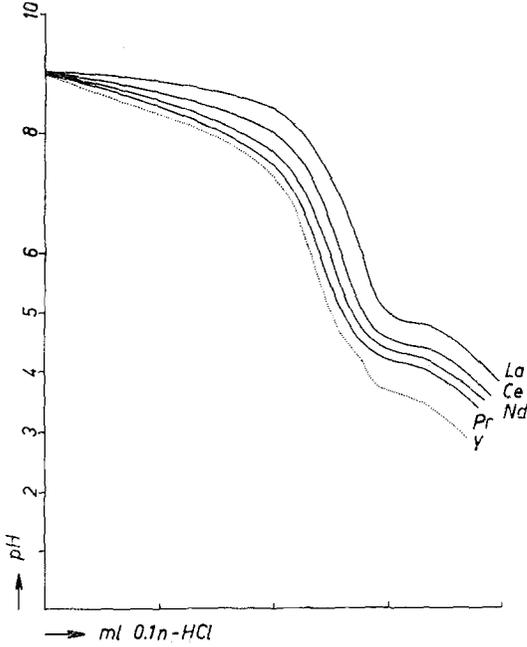


Abb. 1

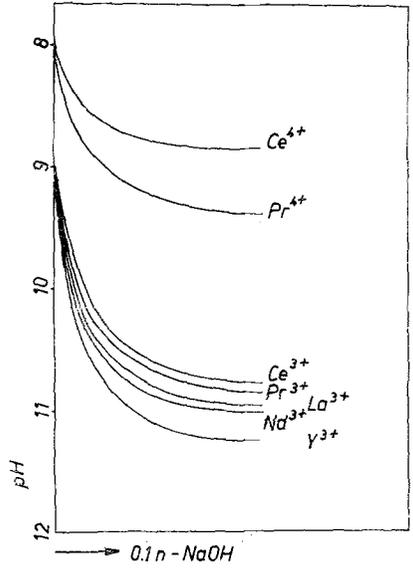


Abb. 2

Abb. 1. Acidifizierung der Seltenerdkomplexonate (SE:ÄDTE = 1:2) aus alkalischem Gebiet bei Anwesenheit von Ammoniumoxalat

Abb. 2. Die Fällungsgebiete der Seltenerdhydroxyde durch Alkalisierung der Seltenerdkomplexonate (SE:ÄDTE 1:2) mit 0,1n NaOH

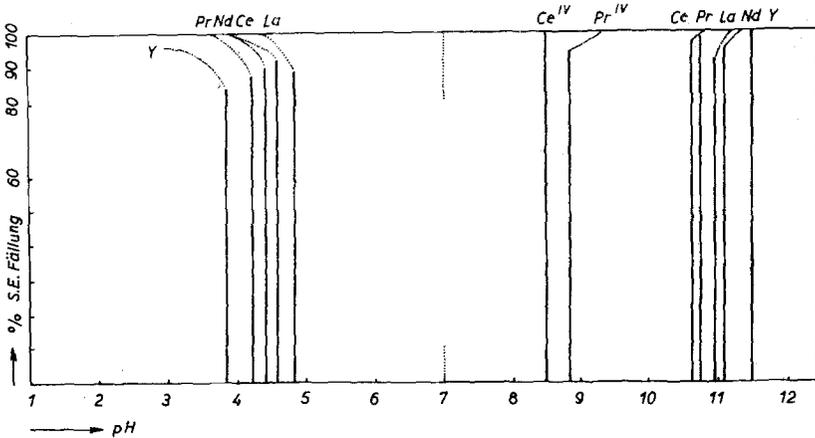


Abb. 3. Die Zersetzungsgebiete der Seltenerdkomplexonate (SE:ÄDTE 1:2) mit 0,1n NaOH und 0,1n HCl

Lösung bleiben. Gute Trennungen der Seltenerdelemente von Aluminium, Gallium, Indium, Zink, Kobalt, Nickel und Erdalkalien wurden durch selektive Zersetzung der Komplexonate im alkalischen Medium erreicht.

1.3 Die Überführung der Seltenerdelemente und ihrer Begleitelemente in Komplexverbindungen und anschließende selektive Dekomplexierung

Es wurde festgestellt, daß sich die schwerlöslichen Verbindungen der Seltenerdelemente, einschließlich der Phosphate, in konz. Phosphorsäure

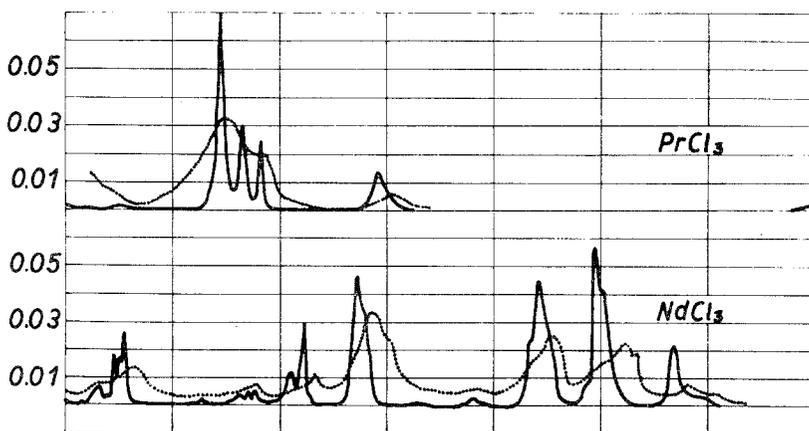


Abb. 4. Absorptionsspektren der Praseodym- und Neodym-phosphatkomplexe (punktiert)

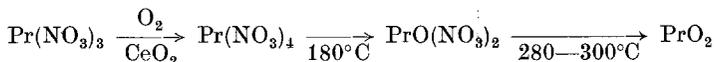
bei 350–400°C unter Bildung von Phosphatokomplexen lösen. Die Begleitelemente liegen dabei ebenfalls als Phosphatokomplexe vor. Beim Verdünnen der Lösung tritt eine selektive Zersetzung der Komplexe ein. Bei einer Acidität von 3–4 n fallen die Phosphate des Zirkoniums, Niobs, Tantals, Titans, Bleis und Wismuts aus. Bei weiterer Herabsetzung der Acidität auf 0,2–0,5 n fällt reinstes Cerphosphat aus, während die anderen Seltenerdionen in Lösung bleiben. Die Abtrennung von den restlichen Begleitelementen wird nach der Methode 1.2 durchgeführt.

Die Beschaffenheit der Phosphatniederschläge läßt sich verbessern, wenn man von Komplexlösungen ausgeht, die außer Phosphat noch andere Komponenten, wie z. B. Sulfat oder Oxalat, enthalten.

Die Absorptionsspektren der Seltenerd-Phosphatokomplexen unterscheiden sich nur unwesentlich von jenen der Seltenerd-nitrate und -chloride. In Abb. 4 sind die Absorptionsspektren der Praseodym- und Neodym-Phosphatokomplexe dargestellt.

2. Trennung des Cers, Praseodyms und Terbioms von den dreiwertigen Seltenerdelementen durch Valenzwechsel

Über die Existenz der Praseodym(IV)-Verbindungen in konzentrierten Säuren wurde bereits kurz berichtet⁷. Bei Zusatz von festem CsCl zu einer Praseodym(IV)-chlorokomplexlösung fällt schwerlösliches Cäsium-hexachlorpraseodymat (IV) aus. Diese Reaktion ermöglicht die Herstellung reiner Praseodympräparate aus Praseodymkonzentraten. Es wurde weiters das Verhalten des Cers, Praseodyms und Terbioms in Alkalinitratschmelzen bei oxydierenden Bedingungen (Reaktionsatmosphäre, Druck, Oxydationsmittel und Temperatur) untersucht und auch der Einfluß der Peroxverbindungen, der höherwertigen Verbindungen des Cers, Bleis, Silbers, Chroms, Mangans, Wismuts und PrO₂ auf den Wertigkeitszustand der Seltenerdelemente in Alkalinitratschmelzen. Es ergab sich, daß das Praseodym in der Schmelze auch vierwertig auftritt. Aus der oxydierenden Schmelze wurde basisches Praseodym(IV)-nitrat, PrO(NO₃)₂, isoliert. Die thermische Zersetzung erfolgt, vor allem bei Anwesenheit von Cer(IV), über Praseodym(IV)-verbindungen nach folgenden Schema:



Für die analytische und präparative Chemie sind die oxydierenden Nitratschmelzen zur Herstellung von Konzentraten und zur Abtrennung des Cers, Praseodyms und Terbioms von den übrigen Seltenerdelementen, die dabei in dreiwertiger Stufe vorliegen, sehr geeignet. Durch einen einzigen oxydierenden Schmelzprozeß wurde ein technisches Praseodymoxydgemisch mit einer Reinheit von 72% auf eine Reinheit von 98% gebracht.

Die Oxydation des Cers, Praseodyms und Terbioms kann bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (60—80°C) auch durch andere Oxydationsmittel bewerkstelligt werden. Aus einer abgekühlten Schmelze des Cer(III)-nitrates scheidet sich bei tropfenweiser Zugabe einer 30proz. H₂O₂-Lösung ein rotbrauner Niederschlag einer Cer(IV)-Peroxyd-Hydroxydverbindung aus. Diese Reaktion ist quantitativ und stellt eine wirkungsvolle Methode zur Abtrennung des Cers von den übrigen Seltenerdionen dar. Aus einer Ammonium-Terbium(III)-nitratschmelze scheidet sich auf gleiche Weise ein schwachgelbes Ammonium-Terbium(IV)-nitrat aus. Analog bildet sich aus einer Ammonium-Praseodym(III)-nitratschmelze gelbes Praseodym(IV)-nitrat. Diese Methode ist die einfachste und sicherste zur Herstellung vierwertiger Praseodymverbindungen.

⁷ S. Pajakoff, Österr. Chemiker-Ztg. **62**, 318 (1961).

3. Spektrophotometrische Bestimmungen des Praseodyms auf Grund der Existenz von Praseodym (IV)

Die oxydierende Wirkung des Praseodym(IV) auf Redoxindikatoren und andere leicht oxydierbare organische Verbindungen ermöglicht empfindliche spektrophotometrische Bestimmungen. So wurde z. B. auf Grund der Abnahme der roten Färbung des o-Phenanthrolin-Eisen(II)-komplexes das Praseodym in Schwefelsäurelösung spektrophotometrisch bestimmt.

4. Oxydierende katalytische Wirkung des Praseodymoxyds

Durch Ausnützung der oxydierenden katalytischen Wirkung des Praseodymdioxyds auf einige leicht oxydierbare Verbindungen in Boraxschmelze, wie z. B. die Verbindungen des Wolframs, Molybdäns, Vanadins, Chroms und Urans, wurde eine spezifische Nachweisreaktion für Praseodym als Perlenreaktion erzielt.