

## Untersuchung von Oxidfällungen in Nitratschmelze, 1. Mitt.:

Über den Reaktionsmechanismus der thermischen  
Zersetzung der Nitrate der Seltenerdmetalle

Von

**Sw. Pajakoff**

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

*(Eingegangen am 8. April 1964)*

Es wurde die thermische Zersetzung von Cer-, Praseodym- und Terbiumnitraten in Sauerstoffatmosphäre sowohl mit reinen Nitraten als auch in Alkalinitratschmelze untersucht und festgestellt, daß die Reaktion über vierwertige Verbindungen verläuft, die sich bei relativ niedriger Temperatur (200—320°C) zersetzen. Dadurch wurde für die Anomalie, daß sich die Nitrate dieser Lanthanide bei wesentlich tieferer Temperatur als jene der anderen Lanthanide (750—880°C) zersetzen, eine Erklärung gefunden. Die Oxydation des Praseodyms in Alkalinitratschmelze wird durch Oxydationskatalysatoren sowie durch Sauerstoff unter Druck begünstigt. Praseodymdioxid wirkt selbst als Katalysator in der Schmelze bei Oxydation des Praseodym-(III) zu Praseodym(IV). Es wurde ein Reaktionsmechanismus für die Bildung des Praseodymdioxids in der Schmelze aufgestellt und durch Isolierung definierter vierwertiger Oxidsalze verstärkt. Durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln kann man den Reaktionsverlauf der thermischen Zersetzung verfolgen.

Die Nitrate des Cers, Praseodyms und Terbioms wurden in oxydierender Alkalinitratschmelze auch durch Zugabe von konz. Wasserstoffperoxid oxydiert, wobei sich unlösliche Praseodym-(IV)- und Terbium(IV)-Nitratkomplexe bildeten. Auf Grund der Untersuchungsergebnisse konnten wirkungsvolle Trennungsmethoden für Lanthan und Praseodym sowie für Cer und Praseodym bzw. Terbium entwickelt werden.

Die Literaturangaben<sup>1-7</sup> über das Verhalten der Nitrats der Lanthanide in Schmelzen sind sehr unvollständig. *Marsh*<sup>8</sup> untersuchte die thermische Zersetzung des Praseodymnitrats in Alkalinitratschmelze ohne Berücksichtigung der Reaktionsatmosphäre und nahm an, daß bei der Zersetzung des Praseodym(III)-nitrats zuerst  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  entsteht, welches bei Vorhandensein von Cer(IV)-Verbindungen teilweise zu  $\text{PrO}_2$  oxydiert wird.

*Wendland*<sup>9</sup> schließt sich auf Grund thermographischer Analysen dieser Auffassung an. Nach seinen Angaben liegen die Mindesttemperaturen für die Bildung der Oxide der Seltenerdmetalle durch thermische Zersetzung der Nitrats bei 750—880°C. Eine Ausnahme machen nur Cer (450°C) und Praseodym (505°C).

Die nahe chemische Verwandtschaft von Praseodym und Neodym müßte sich auch bei der thermischen Zersetzung der Nitrats zeigen. Dies trifft jedoch nicht zu. Diese Anomalie wird von *Wendland* und *Marsh* nicht diskutiert.

Meine Untersuchungen ergaben, daß die Bildung von Praseodymdioxid durch thermische Zersetzung des Praseodym(III)-nitrats in Sauerstoffatmosphäre und insbesondere in Alkalinitratschmelze über vierwertige Praseodymverbindungen verläuft. Diese haben eine tiefere Zersetzungstemperatur als die Praseodym(III)-Verbindungen und die anderen dreiwertigen Verbindungen der Seltenerdmetalle<sup>10</sup>. Die abnorm tiefe Zersetzungstemperatur ist, so wie beim Cer, auf die Bildung vierwertiger Verbindungen zurückzuführen. In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen zur Klärung des Mechanismus der thermischen Zersetzung der Nitrats der Seltenerdmetalle, insbesondere jener des Praseodyms, Terbioms und Cers, sowie Methoden zur Abtrennung und Reindarstellung des Praseodyms und Terbioms beschrieben.

## Experimenteller Teil

### *Thermische Zersetzung des Cer(III)-Nitrats in oxydierender Atmosphäre*

Cer(III)-nitrat wurde im Verbrennungsrohr in einem Quarzschiffchen mit  $\text{O}_2$  bei verschiedenen Temperaturen je 2 Stdn. behandelt und die erhaltenen Reaktionsprodukte bezüglich ihrer Zusammensetzung, Farbe,

<sup>1</sup> *M. H. Debray*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **96**, 828 (1883).

<sup>2</sup> *W. Crookes*, Selected Methods in Chemical Analysis, S. 62, London, 1905.

<sup>3</sup> *R. J. Meyer* und *A. Anschütz*, Ber. dt. chem. Ges. **40**, 2644 (1907).

<sup>4</sup> *B. Brauner* und *A. Batek*, Z. anorg. Chem. **34**, 114 (1903).

<sup>5</sup> *K. Peters*, *Doelters* Hb. Mineralchemie, Bd. 3, I. Abt., 191, 1918.

<sup>6</sup> *K. N. Dutt*, J. Indian Chem. Soc. **22**, 97, 107 (1945).

<sup>7</sup> *D. Patniak* und *S. Panda*, Current Sci. [Bangalore] **25**, 287 (1956).

<sup>8</sup> *J. K. Marsh*, J. Chem. Soc. [London] **1946**, 17.

<sup>9</sup> *W. W. Wendland*, Anal. chim. Acta **15**, 435 (1956).

<sup>10</sup> *Sw. Pajakoff*, Mh. Chem. **94**, 404 (1963).

Oxydationsvermögen, Löslichkeit in Wasser sowie Verhalten gegenüber reinem Tributylphosphat (*TBP*) untersucht. Cer(IV)-nitrat ist bekanntlich aus sauren Lösungen mit verd. *TBP*-Lösungen extrahierbar, während die Nitrate der 3wertigen Seltenen Erden nur schwer in organische Phase übergeführt werden können<sup>11, 12</sup>.

Es zeigte sich, daß unverdünntes *TBP* die entwässerten Nitrate der Seltenen Erden zwar beträchtlich löst, jedoch nicht die basischen Formen, die Oxidhydrate und sonstigen polymeren Formen. Durch Extraktion mit unverdünntem *TBP* war eine genaue Verfolgung des Reaktionsverlaufes der thermischen Zersetzung möglich. Diese Extraktionsmethode hat gegenüber der Methode der Untersuchungen in wäßriger Phase den Vorteil, daß der Extrakt keine kolloidalen Reaktionsprodukte enthält und eine viel schnellere Abtrennung möglich ist.

Der Cer(IV)-Gehalt in den Reaktionsprodukten wurde entweder durch direkte Titration mit Eisen(II)-Lösung und o-Phenanthrolin als Indikator oder durch Titration des aus angesäuertem KJ-Lösung ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat ermittelt<sup>13, 14</sup>.

Tab. 1 gibt eine Übersicht über diese Ergebnisse:

Tabelle 1

Reaktionstemp., °C	Löslichkeit in		Reaktionsprodukt	
	Wasser	unverd. <i>TBP</i>	Cer(IV)*	Zusammensetzung
80	löslich	löslich	3,60	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 1 H <sub>2</sub> O
100—120	löslich	löslich	17,40	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
120—150	trüb lösl.	löslich	64,80	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
120—150	trüb lösl.	löslich	73,42	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> + Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
120—150	trüb lösl.	fast ganz löslich	98,96	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> + CeO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
150—180	kolloidal	unlöslicher Rückstand	99,24	CeO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + CeO <sub>2</sub>
180—200	kolloidal	unlöslicher Rückstand	99,87	CeO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + CeO <sub>2</sub>
200—220	teilw. lösl.	unlöslich	99,93	CeO <sub>2</sub> + CeO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
220—250	unlöslich	unlöslich	99,96	CeO <sub>2</sub>
250—300	unlöslich	unlöslich	99,98	CeO <sub>2</sub>
350, 400, 500	unlöslich	unlöslich	99,98	CeO <sub>2</sub>

\* In % des Gesamt-Ce

Bei 80°C ist Cer(III)-nitrat vollständig entwässert und es beginnt eine oberflächliche Oxydation. Bei 120—150°C verläuft die Oxydation ziemlich quantitativ und es bildet sich teilweise Cer(IV)-oxidnitrat. Bei 150—180°C entwickeln sich merklich Stickoxide, wobei das Reaktionsprodukt hauptsächlich aus Cer(IV)-oxidnitrat besteht, das sich bei 180—200°C langsam

<sup>11</sup> J. Bochinski, M. Smutz und F. Spedding, Ind. Engng. Chem. **50**, 157 (1958).

<sup>12</sup> A. V. Nikolayev, A. A. Sorokina und A. S. Maslennikova, Z. anorg. Chem. [russ] **3**, 160 (1958).

<sup>13</sup> H. H. Willard und Ph. Young, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 1368 (1928).

<sup>14</sup> G. Charlot, Anal. chim. acta **1**, 309 (1947).

zu hochdisperssem  $\text{CeO}_2$  zersetzt. Bei 200—220°C findet eine nur unbedeutende Gewichtsänderung statt. Bei 250—280°C besteht das Reaktionsprodukt aus reinem  $\text{CeO}_2$ , das sich bis 500°C nicht verändert.

Zur Entwicklung hochaktiver, oxydationsfördernder Cer(IV)-Verbindungen in Alkalinitratschmelze ist es zweckmäßig die Zersetzungstemp. langsam auf 220°C zu steigern. Zwischen den bei 300°C und den bei 500°C hergestellten Cerdioxiden besteht kein Aktivitätsunterschied. Diese Tatsache ist bei der Herstellung von Verbrennungskatalysatoren auf Basis  $\text{CeO}_2$  von Bedeutung.

#### *Thermische Zersetzung des Praseodym(III)-nitrats in $\text{N}_2$ - und $\text{H}_2$ -Atmosphäre*

Entwässertes Praseodym(III)-nitrat wurde in einem Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohr auf verschiedene Temperaturen erhitzt. In  $\text{N}_2$  wurde eine merkliche Entwicklung von nitrosen Gasen und ein Dunkelwerden des Reaktionsgemisches erst bei 460—500°C festgestellt; bei 600—700°C erfolgte eine starke Entwicklung von nitrosen Gasen unter Dunkelfärbung der Probe und Bildung von Praseodymoxiden mit wechselnder Zusammensetzung. In  $\text{H}_2$ -Atmosphäre verlief die thermische Zersetzung äußerst träge. Erst bei 600°C färbte sich die Probe vorübergehend dunkel und bei 750 bis 800°C entstand weißlich-gelbes  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ .

Die von *Wendland* ermittelte Zersetzungstemp. von 505°C für Praseodym(III)-nitrat trifft also dann zu, wenn oxydierende Einflüsse wirksam sind. Bei deren Ausschluß zersetzt es sich hingegen erst bei 750 bis 800°C, also bei einer Temperatur, bei der sich auch das Neodym(III)-nitrat (800—880°C) zersetzt, wie es der nahen Verwandtschaft dieser beiden Elemente entspricht.

#### *Thermische Zersetzung des Praseodym(III)-nitrats in oxydierender Atmosphäre*

Praseodym(III)-nitrat bzw. Ammonium-Praseodym(III)-nitrat wurde im Verbrennungsrohr in einem Quarzschiffchen bei Temp. von 120—600°C mit Sauerstoff behandelt. Bei 150°C trat vollständige Entwässerung ein, gefolgt von einer oberflächlichen Veränderung der Farbe von Grün in Gelblich-Grün. Bei 180—220°C ging die Farbe der Schmelze allmählich in Gelb über und es schied sich dann ein hellgelber Niederschlag aus. Erst bei über 280°C begann die Farbe der Schmelze intensiver zu werden, bei 320°C nahm sie eine lichtbraune, bei 400—420°C eine schokoladenbraune Tönung an.

Der Sauerstoff spielt demnach hierbei eine entscheidende Rolle und übt eine deutliche oxydative Wirkung aus. Bei andauernder Erhitzung bei 400—420°C erfolgt vollständige Zersetzung unter Bildung höherwertiger Praseodymoxide.

#### *Thermische Zersetzung des Praseodym(III)-nitrats in Alkalinitratschmelze in oxydierender Atmosphäre*

Entwässertes Praseodym(III)-nitrat wurde mit der 10fachen Menge eines äquimolaren Gemisches von Kaliumnitrat und Natriumnitrat in Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohr bei verschiedenen Temperaturen

jeweils 2 Stdn. unter Einleiten von gut getrocknetem  $O_2$  geschmolzen. Die Zersetzung begann bereits bei  $180^\circ C$ . Bei  $200^\circ C$  bildete sich ein gelber Niederschlag, der, wie die Analyse ergab, aus  $PrO(NO_3)_2$  bestand. Dieses wurde durch Auflösen der Schmelze mit Wasser und anschließende Zentrifugierung als gelber kolloidaler Niederschlag isoliert. Durch Auflösen in konz. Säuren bzw. Lösungen von Komplexbildnern wurden rein gelbe Lösungen der Praseodym(IV)-Verbindungen erhalten, in welchen die charakteristischen Absorptionsmaxima des Praseodym(III) vollständig fehlten. Bei weiterer Steigerung der Temperatur auf  $220$ — $250^\circ C$  trat eine Verfärbung der Schmelze von Gelb in Lichtbraun unter starker Entwicklung von nitrosen Gasen auf. Bei längerer Erhitzung (48 Stdn.) auf  $280$ — $320^\circ C$  wurde die Schmelze dunkelbraun und es bildete sich disperses Praseodymdioxid.

Wie ein Vergleich mit den obigen Resultaten zeigt, wird in oxydierender Alkalinitratschmelze die Oxydation des Praseodym(III)-nitrats beschleunigt, wobei die thermische Zersetzung bereits bei einer tieferen Temperatur quantitativ ist.

*Abtrennung der Oxydationsprodukte aus Alkalinitratschmelze durch organische Lösungsmittel*

Beim Behandeln der abgekühlten Schmelze mit (unverdünntem) *TBP* löst sich das unzersetzte Praseodym(III)- und Praseodym(IV)-nitrat. Bei fortschreitender Oxydation ist die organische Phase rein gelb und zeigt keine Absorptionsbanden des Praseodym(III) mehr. Das gelbe Praseodym(IV)-oxidnitrat und das teilweise gebildete disperse Praseodymdioxid bleiben auch bei  $200^\circ$  ungelöst. Der unlösliche Rückstand wird noch einige Male mit *TBP* extrahiert, dann mit  $CCl_4$  gewaschen und anschließend getrocknet und hat dann die Zusammensetzung  $PrO(NO_3)_4$ .

Diese Methode eignet sich allgemein für die Reindarstellung der höherwertigen basischen Verbindungen des Cers, Praseodyms und Terbioms und ihre Trennung von den dreiwertigen unzersetzten Nitraten.

*Thermische Zersetzung des Praseodym(III)-nitrats in Alkalinitratschmelze in oxydierender Atmosphäre bei Zugabe von Oxydationsmitteln bzw. Katalysatoren*

Entwässertes Praseodym(III)-nitrat wurde mit der 10fachen Menge eines äquimol. Gemisches von  $KNO_3$  und  $NaNO_3$  im Verbrennungsrohr

Tabelle 2. Cerverbindungen als Zusatz

Zusatz	Reaktionstemp., $^\circ C$	oxydierte Menge Pr im unlös. Rückstand, in %
$CeO_2$ (I)	180	37,40
$CeO_2$ (II)	180	11,60
$CeO_2$ (III)	180	7,11
$(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$	180	43,60
$Ce(SO_4)_2$	180	27,20
$CeF_4$	180	18,80
$Ce(NO_3)_3$	180	31,44
$Na_2CeO_3$	180	49,30

unter Zusatz von Oxydationsmitteln bzw. Katalysatoren bei verschiedenen Temperaturen je 3 Stdn. in Sauerstoffatmosphäre behandelt. Das molare Verhältnis Praseodym zum Zusatz betrug 2 : 1. Nach erfolgter Oxydation

Tabelle 3. Entwässertes  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  als Zusatz bei verschiedenen Reaktionstemperaturen

Reaktionstemp., °C	oxydierte Menge Pr im unlös. Rückstand, in %
180	31,44
220	42,74
250	48,60
280	78,26
300	94,60
400	96,76

Tabelle 4. Andere Zusätze

Zusatz	Reaktionstemp., °C	Oxydierte Menge Pr im unlöslichen Rück- stand, in %
$\text{PrO}_2$	250	38,27
$\text{PrO}_2$	280	43,27
$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	280	34,1
$\text{Na}_2\text{PrO}_3$	280	44,3
$\text{PbO}_2$	250	27,44
$\text{PbO}_2$	280	34,2
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	280	57,4
$\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_4$	250	50,11
$\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_4$	280	68,4
$\text{PbF}_4$	280	24,2
$\text{AgNO}_3$	280	17,6
$\text{Ag}_2\text{O}_3$	280	37,6
$\text{Co}_3\text{O}_4$	280	23,3
$\text{Ni}_2\text{O}_3$	280	21,6
$\text{UO}_3$	280	40,2
$\text{U}_3\text{O}_8$	280	24,3
$\text{MnO}_2$	280	16,2
$\text{KMnO}_4$	280	28,7
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	280	40,8
$\text{CrO}_3$	280	31,2
$\text{PtO}_2$	280	50,3
$\text{PdO}_2$	280	64,72
$\text{OsO}_4$	280	27,32
$\text{RuO}_2$	280	31,6

wurde die Schmelze abgekühlt und die Menge des zersetzten Praseodym(III)-nitrats ermittelt. Wie oben ausgeführt, wurde das unzersetzte Praseodym(III)-nitrat vom unlöslichen Rückstand entweder durch  $\text{H}_2\text{O}$  oder mittels reinem *TBP* abgetrennt. Die Ergebnisse sind in den obenstehenden Tab. 2, 3, und 4 aufgezeichnet. Das aus einem Gemisch von  $\text{CeO}_2$  und  $\text{CeO}(\text{NO}_3)_2$

bestehende Präparat I wurde durch thermische Zersetzung des Cernitrats in oxydierender Atmosphäre bei 200°C erhalten. Das Präparat II wurde durch die Weiterbehandlung des Präparates I bei 500°C gewonnen. Das CeO<sub>2</sub>-Präparat III wurde bei 900°C stark gegläht.

Aus den Tab. 2, 3 und 4 ist ersichtlich, daß sich für Praseodym (IV) in Alkalinitratschmelze als Oxydationsmittel bzw. Katalysatoren folgende Verbindungen eignen: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>], Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pb(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, PdO<sub>2</sub>, PtO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, PrO<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, UO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Die Zusätze wirken als Oxydationsmittel, als Katalysatoren und sogar als Stabilisatoren bei der Entstehung der vierwertigen Praseodymverbindungen. Das unlösliche Endprodukt besteht aus einem Gemisch von vierwertigem Oxiden und Oxidnitrat, dessen Zusammensetzung sich nicht genau bestimmen läßt.

Bei weiteren Versuchen zeigte sich, daß die Oxydation viel intensiver ist, wenn man den Sauerstoff unter Druck anwendet. Es wurde im Autoklaven ein Druck von 20 atü während 8 Stdn. bei 280°C eingehalten. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tab. 5 wiedergegeben:

Tabelle 5

Zusatz	oxydierte Menge Pr im unlösl. Rückstand, in %
CeO <sub>2</sub> (I)	46,30
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	91,40
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]	95,62
Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	41,30
PrO <sub>2</sub>	76,80
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	37,12

*Zur Frage der Überführung des Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> in oxydierender Alkalinitratschmelze in PrO<sub>2</sub>*

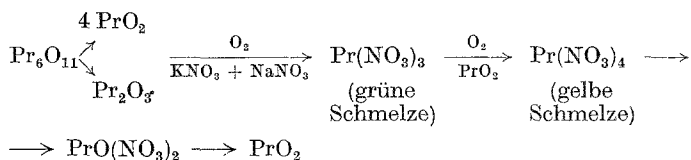
Aus der Literatur ist bekannt, daß die Bildung von PrO<sub>2</sub> auch aus Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> in Alkalinitratschmelze möglich ist<sup>4,15</sup>. Es gibt aber nur empirische Angaben ohne Erläuterung des Reaktionsmechanismus. Orientierende Versuche zeigten, daß Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sich in Alkalinitratschmelze verhältnismäßig leicht auflöst.

Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> löst sich in Alkalinitratschmelze nur teilweise, wobei PrO<sub>2</sub> unlöslich zurückbleibt. Dagegen ist Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> in Alkalinitratschmelze im Nickeltiegel bei grüner Verfärbung der Schmelze vollständig löslich, was auf den reduzierenden Einfluß des Nickels zurückzuführen ist. Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> ist in Alkalinitratschmelze in oxydierende Atmosphäre, wie bereits erwähnt, teilweise löslich, wobei die Schmelze zuerst grünlich ist und sich durch andauernde Oxydation bei 220 bis 250°C gelbbraun verfärbt, um schließlich bei 350°C in schokoladenbraunes PrO<sub>2</sub> überzugehen. Die Oxydationsgeschwindigkeit hängt von der Dispersität, der Oberflächenbeschaffenheit und der Aktivität des Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> ab.

<sup>15</sup> R. J. Meyer, Z. anorg. Chem. **41**, 119 (1904).

Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen sowie oben dargelegter Oxydation des Praseodym(III)-nitrats in Alkalinitratschmelze bei oxydierender Atmosphäre durch  $\text{PrO}_2$  kann folgender Reaktionsmechanismus angegeben werden:

Zuerst erfolgt eine feine Dispergierung des  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  in der Alkalinitratschmelze, dann löst sich der  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Anteil unter Bildung von Praseodym(III)-nitrat, welches dann unter dem katalytischen und oxydierenden Einfluß des  $\text{PrO}_2$  über vierwertiges Nitrat und basisches Praseodym(IV)-nitrat zu  $\text{PrO}_2$  oxydiert wird, sodaß als Endprodukt in der Schmelze nur  $\text{PrO}_2$  vorliegt. Die Oxydation verläuft nach folgendem Schema:



Die Oxydation von  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  in oxydierender Alkalinitratschmelze zu  $\text{TbO}_2$  verläuft ebenfalls nach diesem Reaktionsmechanismus, jedoch etwas träger.

#### Über feste Praseodym(IV)-nitrate und deren thermische Zersetzung

Den Beweis dafür, daß die thermische Zersetzung des Praseodym(III)-nitrats in oxydierender Alkalinitratschmelze über Praseodym(IV)-nitrat verläuft, kann man am einfachsten dadurch führen, daß man das Verhalten des letzteren bei der thermischen Zersetzung beobachtet. Feste Praseodym(IV)-nitratokomplexe mit einheitlicher Zusammensetzung sind bis jetzt nicht bekannt, sondern nur ein gelbes Doppelsalz mit uneinheitlicher Zusammensetzung.

Die Methode zur Herstellung von festen Praseodym(IV)-chlorokomplexen der Alkalimetalle durch Auflösung von trockenem  $\text{PrO}_2$  in mit entwässerten Alkalihalogeniden gesättigter konz. HCl wurde auch vorteilhaft für die Herstellung fester Praseodym(IV)-nitratokomplexe übernommen<sup>16</sup>.

Bekanntlich können höhere Oxydationsstufen durch Komplexbildung stabilisiert werden<sup>17,18</sup>. In konz.  $\text{HNO}_3$  bilden einige höherwertige Elemente stabile Nitratokomplexe. Diese Stabilisierung wird durch Alkalinitrate günstig beeinflusst. Unter Ausnützung dieser Tatsache wurde folgende Methode zur Herstellung fester stabiler Praseodym(IV)-nitrate entwickelt: Entwässertes  $\text{PrO}_2$  oder  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  werden in mit Ammoniumnitrat gesättigten konz.  $\text{HNO}_3$  zuerst in der Kälte gelöst. Es bildet sich eine gelbe Lösung, welche sich dann am Wasserbad durch Eindampfen in eine honiggelbe Masse verwandelt.

Diese Methode ist die einfachste und sicherste zur Herstellung von Praseodym(IV)-verbindungen, obwohl die dabei erhaltenen Produkte nur

<sup>16</sup> Sw. Pajakoff, Mh. Chem. **94**, 490 (1963).

<sup>17</sup> W. Biltz, Z. anorg. allgem. Chem. **166**, 275 (1927).

<sup>18</sup> R. Scholder und W. Klemm, Angew. Chem. **66**, 461 (1954).



als uneinheitliche Alkali-Doppelnitrate vorliegen. Diese sind in unverdünntem *TBP* löslich. Durch Versetzen der gelben Lösung mit 3proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  tritt eine augenblickliche Reduktion und Verfärbung von Gelb in Grün unter gleichzeitiger Deextraktion des Praseodym(III) in der wäßrigen Phase ein. Dieser Vorgang kann als Beweis für das Vorhandensein von Praseodym(IV) gelten. Weitere Beweise für die Vierwertigkeit des Praseodyms in diesen Verbindungen sind folgende:

Das feste schellackartige Reaktionsprodukt oxydiert durch Fest—Fest-Reaktion augenblicklich Leukomalachitgrün. Durch Versetzen mit einem Tropfen roten o-Phenanthrolin-Eisen(II)-sulfats erfolgt eine Farbveränderung von Rot in Blau, da Praseodym(IV)-Ion das Eisen(II) im Komplex zu Eisen(III) oxydieren. Durch längeres Aufbewahren an feuchter Luft beginnt eine oberflächliche Hydratation, wobei langsam Reduktion erfolgt und sich die honiggelbe Masse an der Oberfläche mit einer grünlich-gelben Schicht bedeckt, die nach und nach in das Innere der Masse dringt. Mittels eines Querschnittes durch die Masse kann man wie auf einem Chromatogramm beide Wertigkeiten des Praseodyms feststellen. Das gelbe Praseodym(IV)-nitrat enthält einen Überschuß an Ammonnitrat, welches wie eine Alkalinitratschmelze die thermische Zersetzung beeinflusst. Der Verlauf seiner thermischen Zersetzung in oxydierender Atmosphäre wurde beobachtet und dabei festgestellt, daß in einem Temperaturintervall von 180—200° C  $\text{PrO}(\text{NO}_3)_2$  entsteht. Von 280—320° C wird das Reaktionsprodukt infolge der Bildung von  $\text{PrO}_2$  bräunlich.

#### *Thermische Zersetzung der Nitrate des Lanthans und Neodyms in Alkalinitratschmelze*

Entwässerte Lanthan- und Neodymnitrate wurden in der 10fachen Menge eines äquimol. Gemisches von  $\text{KNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$  bei 200° C geschmolzen und dann in Sauerstoffatmosphäre 3 Stdn. auf 200—500° C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Verhalten der Schmelze in  $\text{H}_2\text{O}$  und in *TBP* untersucht.

Es ergab sich, daß für Temperaturen von 200° bis 450° in Wasser und *TBP* lösliches  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  vorlag, und erst bei 450—500°  $\text{LaO}(\text{NO}_3)$ . Beim Neodymsalz begann die Zersetzung zum Oxidnitrat bereits im Gebiet zwischen 400 und 420°.

Vergleicht man die Zersetzung der Nitrate des Lanthans und Neodyms in oxydierender Alkalinitratschmelze mit jener des Praseodyms und Cers, so stellt man fest, daß sich die Nitrate der beiden letzteren schon 150° tiefer vollkommen zersetzen.

Durch orientierende Versuche mit einem Zusatz von  $\text{CeO}_2$  bei der thermischen Zersetzung der Nitrate des Lanthans und Neodyms in oxydierender Alkalinitratschmelze konnte festgestellt werden, daß Cerdioxid keine oxydierende bzw. katalytische Wirkung ausübt.

#### *Trennung des Praseodyms von Lanthan und Neodym sowie Reindarstellung des Praseodyms*

Auf Grund des verschiedenen Verhaltens der Nitrate des Praseodyms, Neodyms und Lanthans sowie des besonderen Verhaltens der oxydierten

Reaktionsprodukte gegenüber organischen Lösungsmitteln in oxydierender Alkalinitratschmelze konnten wirkungsvolle Methoden zur Trennung dieser Elemente entwickelt werden, die für die analytische, präparative und technische Chemie interessant sind<sup>19</sup>.

*Trennung des Praseodyms von Lanthan durch Praseodym-oxidfällung in Alkalinitratschmelze*

Lanthanhaltiges Praseodymoxyd wird in  $\text{HNO}_3$  gelöst, bis fast zur Trockenheit eingedampft, der Rückstand mit der 10fachen Menge eines äquimolaren Gemisches von  $\text{KNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$  bei  $120\text{--}150^\circ\text{C}$  in Sauerstoffatmosphäre geschmolzen und dann die Schmelze 2—4 Stdn. auf  $150\text{--}180^\circ\text{C}$  erhitzt, wobei sich hochdisperses  $\text{PrO}(\text{NO}_3)_2$  bildet, welches die weitere Oxydation des Praseodym(III)-nitrats begünstigt. Nach 2stdg. weiterer Erhitzung auf  $200\text{--}220^\circ\text{C}$  wird die Reaktionstemp. auf  $280^\circ\text{C}$  erhöht und 2 Stdn. gehalten. Anschließend wird auf  $300\text{--}320^\circ\text{C}$  erhöht, damit auch die letzten Reste der basischen Salze des Praseodym(IV) in oxidische Form übergehen. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird zuerst mit 3proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  von pH 3—4 und dann mit 5proz. Essigsäure ausgelaugt und filtriert. Als unlöslicher Rückstand bleibt Praseodym in oxidischer Form zurück. Die Lösung enthält nun Praseodym und Reste dreiwertigen Praseodymnitrats. Durch Wiederholung des vorbeschriebenen Schmelzprozesses wird Lanthan praseodymfrei erhalten. Der Schmelzprozeß muß stufenweise durchgeführt werden, damit man bei der thermischen Zersetzung hochaktive und oxydationsfördernde Praseodym(IV)-verbindungen erhält. In Tab. 6 sind die Ergebnisse einer La/Pr-Trennung durch Oxidfällung in Nitratschmelze, ausgehend von einem Präparat mit 72% Pr und 28% La, zusammengefaßt:

Tabelle 6

	Oxidsumme Pr + La, in g	$\text{Pr}_2\text{O}_3$		$\text{La}_2\text{O}_3$	
		g	%	g	%
Ausgangsmaterial	4,60	3,31	72	1,29	28
nach der 1. Schmelze lösl. in 5proz. Essigsäure	1,46	0,29	19,8	1,17	80,2
nach der 1. Schmelze unlösl. in 5proz. Essigsäure	3,14	3,02	96,2	0,12	3,8

Tab. 6 zeigt, daß nach dem ersten Schmelzprozeß 91% des Praseodyms mit einer Reinheit von 96,2% erhalten wurden.

Die selektive thermische Zersetzung und Oxydation des Praseodymnitrats aus einem Gemisch von Praseodym- und Lanthan-nitrat in Alkalinitratschmelze und Sauerstoffatmosphäre wurde auch unter Druck (20 atü) untersucht, und dabei nach einem Schmelzprozeß Praseodym mit einer Reinheit von 99,7% erhalten. Die Temperatur betrug 250 bis  $280^\circ\text{C}$ . Zur Abtrennung des Lanthans aus Praseodymkonzentraten können als Oxydationskatalysatoren in der Schmelze auch eigens dafür hergestelltes hochaktives  $\text{PrO}_2$  oder  $\text{CeO}_2$  verwendet werden.

<sup>19</sup> Sw. Pajakoff, Mh. Chem. 94, 404 (1963).

*Trennung Lanthan—Praseodym aus Alkalinitratschmelze durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln*

Die Isolierung der höherwertigen Oxidnitate und Hydroxidsalze des Praseodyms, Cers und Terbioms gelingt auch durch Behandlung der Schmelze mit organischen Lösungsmitteln, insbesondere *TBP*, in welchem die hydrolysierten höherwertigen Verbindungen des Cers, Praseodyms und Terbioms unlöslich sind, während nicht oxidierte dreiwertige Nitrate des Neodyms und Lanthans sich darin lösen.

Die Verteilungskoeffizienten der Nitrate der dreiwertigen Seltenen Erden zwischen Alkalinitratschmelze und organischen Lösungsmitteln sind  $10^2$ — $10^3$  mal größer als jene in wäßriger Phase. Durch eine einzige derartige Operation kann man eine Praseodymfraction mit einer Reinheit von 99% erhalten.

*Trennung Praseodym—Neodym*

Besonders vorteilhaft für die Abtrennung des Praseodyms von Neodym ist die selektive Oxydation und thermische Zersetzung des Praseodymnitrats in Alkalinitratschmelze unter Sauerstoffdruck (20 atü) mit einer Reaktionsdauer von 10—12 Stdn. bei 230—250° C sowie anschließende Behandlung des Reaktionsproduktes mit *TBP*. Als unlöslicher Rückstand verbleibt dabei Praseodym in oxidischer Form, während die organische Phase Neodym und eventuelle Reste drei- und vierwertiger Praseodymnitrate enthält.

Nach dieser Methode sind für die Gewinnung von reinem Neodym und Praseodym nur wenige Operationen erforderlich.

*Oxydation der Nitrate des dreiwertigen Praseodyms und Terbioms in Alkalinitratschmelze mit konz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.*

In der Literatur gibt es nur Hinweise für die Möglichkeit einer Oxydation des Cers mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in wäßr. Lösung, dagegen fehlen jegliche Angaben über eine Oxydation in Alkalinitratschmelze<sup>20, 21</sup>. Nunmehr wurde festgestellt, daß eine Oxydation sowohl des Cers als auch des Praseodyms bzw. Terbioms in Alkalinitratschmelze in folgender Weise möglich ist:

Entwässertes Cer(III)-nitrat wird in einer 10fachen Menge Ammoniumnitratschmelze bei 120—150° C aufgelöst, 1—2 Stdn. bei dieser Temp. stehen gelassen, dann bis zu 80° C abgekühlt und tropfenweise mit 35proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt, wobei intensiv durchmischt werden muß. Das Cer fällt sofort als rotbrauner Niederschlag quantitativ aus. Die Analyse ergab, daß es sich hier um Peroxidhydroxidverbindungen mit wechselnder Zusammensetzung handelt: Ce(OOH)(OH)<sub>3</sub>; CeO(OOH)(OH); CeO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Der Niederschlag ist bei Trocknung an der Luft beständig, zersetzt sich jedoch bei Temperaturen über 80° C unter Abgabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und Ozon.

Praseodym(III)-nitrat bildet bei der auf gleiche Weise erfolgten Oxydation langsam eine gelbe Schmelze, die auch nach dem Erstarren ihre Farbe

<sup>20</sup> R. C. Vickery, J. Soc. Chem. Ind. **67**, 33 (1948).

<sup>21</sup> J. N. Zaozerskiy und P. N. Patkin, Redkozemel'nyy elementy, S. 48. Akad. d. Wissenschaften USSR, Moskau 1959.

behält und in trockener, oxydierender Atmosphäre sehr beständig ist. An der feuchten Luft erfolgt eine Reduktion, wobei sich die Schmelze zuerst an der Oberfläche und dann in das Innere fortschreitend grün verfärbt. Die Analysen ergaben, daß das gebildete Nitrat des 4wertigen Praseodyms keine einheitliche Zusammensetzung hat. Neben Praseodym(IV)-nitrat befindet sich in der Schmelze noch kolloidales gelbes basisches Nitrat, dessen Isolierung mit unverdünntem *TBP*, in welchem es unlöslich ist, erzielt wurde. Terbium(III)-nitrat zeigt in Ammoniumnitratschmelze das gleiche Verhalten. Cer(IV) begünstigt die Oxydation des Praseodyms und Terbioms wesentlich. Es bilden sich dabei offenbar intermediäre polynukleare Komplexe, in welchen sowohl Pr bzw. Tb als auch Ce enthalten sind. Cer(IV)-Ionen stabilisieren die höherwertigen Verbindungen des Pr und Tb in der Alkalinitratschmelze. Behandelt man die oxydierte Schmelze mit 3proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei pH 1—2, so tritt eine Reduktion des Pr bzw. Tb ein, die sich sehr leicht auflösen, während die Cer(IV)-peroxid-hydroxidverbindungen ungelöst bleiben.

Über wirkungsvolle Trennungen Cer — Praseodym bzw. — Terbium auf Grund von Extraktionen der mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxydierten Alkalinitratschmelzen dieser Elemente mit 3proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung von pH 1—2 oder mit *TBP* wurde bereits berichtet<sup>22</sup>.

Von besonderem Interesse ist dabei, daß sich die dreiwertigen Nitrats der Seltenen Erden aus der Alkalinitratschmelze mit *TBP* ganz leicht und quantitativ extrahieren lassen. Die Extraktion kann auch bei höherer Temperatur durchgeführt werden.

### Diskussion der Ergebnisse

Da die Oxydationspotentiale des vierwertigen Praseodyms und Terbioms sehr hoch liegen (das Oxydationspotential  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  berechnet aus thermodynamischen Daten zu  $2,9 \pm 0,2 \text{ V}$ )<sup>23</sup>, zersetzen sich die vierwertigen Verbindungen schon an der Luft durch Feuchtigkeitsaufnahme und noch leichter im wäßrigen Medium, wobei sie in niedrigere Wertigkeitsstufen übergehen. Die leichte Zersetzbarkeit der Praseodym(IV)- und Terbium(IV)-Komplexe durch Hydratation bzw. Verdünnen mit Wasser ist darauf zurückzuführen, daß infolge der sehr hohen Oxydationspotentiale das Wasser zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxydiert wird, welches die Reduktion beschleunigt<sup>24</sup>. Die vierwertigen Verbindungen des Ce, Pr und Tb in stark konz. Säuren, die als nicht dissoziierte Systeme in nichtwäßrigen Lösungen zu betrachten sind, eignen sich nur selten als Medien für Trennungen durch Fällungsoperationen. In oxydierender Alkalinitratschmelze verlaufen Redoxvorgänge der Nitrats der Seltenen Erden in einer Weise, wie sie in wäßriger Phase nicht möglich sind bzw. stark gehemmt werden. Vor allem besteht keine Möglichkeit der Reduktion der gebildeten Pra-

<sup>22</sup> Sw. Pajakoff, Z. analyt. Chem., im Druck.

<sup>23</sup> L. Eyring, H. R. Lohe und B. R. Cunningham, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1186 (1952).

<sup>24</sup> Sw. Pajakoff, Mh. Chem. **94** 486 (1963).

seodym(IV)- und Terbium(IV)-Ionen durch Hydratation bzw. Wasserstoffperoxyd. Sogar in Alkalinitratschmelze wirkt konz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxydierend.

Durch den Nachweis der Entstehung vierwertiger Verbindungen während der thermischen Zersetzung der Nitate des Ce, Pr und Tb in Alkalinitratschmelze und oxydierender Atmosphäre wurde bewiesen, daß die Oxidfällung dieser Elemente durch Valenzwechsel erfolgt. Außerdem wurde dadurch eine Erklärung für die Bildung von Oxidnitraten und Oxiden dieser Seltenen Erden bei wesentlich niedrigeren Temperaturen als diese für die anderen Seltenen Erden nötig sind, gefunden.

Die bei der Oxydation gebildeten vierwertigen Nitate zersetzen sich schon bei  $150\text{--}180^\circ\text{C}$  (Cer) bzw.  $280\text{--}320^\circ\text{C}$  (Praseodym) unter Bildung vierwertiger Oxidnitate. Führt man die thermische Zersetzung in reduzierender Atmosphäre durch, so liegen die Zersetzungstemperaturen für die Oxidbildung ebenso hoch wie bei den anderen Seltenen Erden ( $750\text{--}800^\circ\text{C}$ ). Die von *Wendland* ermittelte Zersetzungstemperatur von  $505^\circ\text{C}$  für Praseodym(III)-nitrat trifft nur dann zu, wenn oxydierende Einflüsse wirksam sind. Ohne oxydierenden Einfluß zersetzt sich reines Praseodym(III)-nitrat im gleichen Temperaturintervall wie Neodym(III)-nitrat, wie es der nahen Verwandtschaft dieser beiden Elemente entspricht. Die oxydative Zersetzung wird durch Zugabe von Oxydationsmitteln bzw. Oxydationskatalysatoren gefördert, wobei bei der Reaktion gebildete höherwertige Verbindungen des Praseodyms selbst als Oxydationsmittel für die dreiwertigen Verbindungen wirken. Die Anwesenheit von Cer(IV)-verbindungen begünstigt die Oxydation und Stabilisierung der höherwertigen Praseodymverbindungen offenbar unter Bildung polynuklearer Verbindungen.

Das Verhalten der entwässerten Nitate der Seltenen Erden in Alkalinitratschmelze gegenüber organischen Lösungsmitteln unterscheidet sich deutlich von jenem in wäßriger Phase. Die Verteilungskoeffizienten der Nitate der Seltenen Erden zwischen Alkalinitratschmelze und organischen Lösungsmitteln sind  $10^2$  bis  $10^3$ mal größer als jene in wäßriger Phase. Die bei der Oxydation gebildeten Oxidnitate und Polymerisationsprodukte sind durch organische Lösungsmittel nicht extrahierbar, so daß nicht nur ihre wirkungsvolle Trennung von der ionogenen Form möglich ist, sondern auch eine Trennung Cer—Praseodym—Terbium von den übrigen dreiwertigen Seltenen Erden.

Herrn Prof. Dr. *K. Peters* danke ich für die rege Anteilnahme an dieser Arbeit.