

Über die vierwertigen Verbindungen des Praseodyms, 4. Mitt.:

Die thermische Dissoziation des Praseodymcarbonats

Von

Sw. Pajakoff

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

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 16. Dezember 1965)

Bei der thermischen Dissoziation des Praseodym(III)-carbonats in Sauerstoffatmosphäre entsteht intermediär zuerst Praseodym(IV)-carbonat, welches sich bei wesentlich niedrigerer Temperatur (295—310° C) zersetzt als die Carbonate dreiwertiger Seltener Erden (> 500° C). Daraus erklärt sich das anomale Verhalten des Praseodymcarbonats bei der thermischen Zersetzung.

Thermal dissociation of praseodymium(III) carbonate in an atmosphere of oxygen yields as intermediate praseodymium(IV) carbonate which decomposes at much lower temperature (295—310° C) than the carbonates of the trivalent rare earths (> 500° C). This explains the abnormal behaviour of praseodymium carbonate, when thermally decomposed.

Zusammensetzung und Eigenschaften der Carbonate der Seltenen Erden sind seit Jahren Gegenstand vieler Untersuchungen, weil sie für die Gruppentrennung und Trennung der einzelnen Seltenen Erden besonders wichtig sind, wobei die verschiedene Löslichkeit und thermische Stabilität für den Trennungsvorgang ausgenützt werden können¹.

* Vortrag bei der Tagung des Vereins Deutscher Chemiker in Bonn am 16. X. 1965.

¹ *J. Krüss*, Ann. Chem. **265**, 20 (1881); *J. Drossbach*, Ber. dt. chem. Ges. **33**, 3506 (1900); *G. Canneri*, Atti Accad. Naz. Linc., **8**, 164 (1928); Chem. Abstr. **23**, 1072; *H. E. Ballou*, Nat. Nuclear Energy, Ser. D IV, 9. Buch, 1706 (1941); *Su Tschang* und *I.—I. Schi*, J. Neorg. Khim. **5**, 372 (1960) [russ.]; Chem. Abstr. **55**, 2330; *S. Howards* und *J. A. Marinski*, Inorg. Chem.

Erstmals untersuchten *Preiss* und *Rainer*² die thermische Dissoziation der Seltenen Erdencarbonate in CO₂-Atmosphäre. Später befaßten sich auch andere Autoren^{3, 4} mit diesem Problem. *Stekura*⁵ berichtet neuerdings über die thermische Stabilität der Carbonate des La, Nd, Sm, Eu und Gd, doch macht auch dieser Autor keine Angaben über die Stabilität der Carbonate jener Elemente, die einen Valenzwechsel zeigen können, wie z. B. Ce, Pr und Tb. Bei genauem Studium der einschlägigen Literatur zeigte sich, daß die vorhandenen Angaben sehr unterschiedlich sind, weil der Einfluß der Reaktionsatmosphäre und die Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien nicht genügend beachtet wurde.

In vorliegender Arbeit wird über die thermische Zersetzung des Praseodymcarbonats in Sauerstoffatmosphäre berichtet. Der Verlauf der thermischen Dissoziation wurde durch thermogravimetrische Analysen und Redoxreaktionen untersucht.

Herstellung der Carbonate dreiwertiger Seltener Erden

Nach den bisher bekannten Methoden wurden die normalen Seltenen Erdencarbonate mit Alkalibicarbonatlösung in CO₂-Atmosphäre oder durch Hydrolyse der Trichloracetatokomplexe hergestellt^{6, 7}. Die so erhaltenen Carbonate sind zuerst amorph und dann kristallin, jedoch selten frei von basischen Carbonaten.

Bei Anwendung der Methode der Fällung im vorgelegten Medium ist es möglich, einheitliche kristalline, seidigglänzende Seltenerdencarbonate zu synthetisieren, ohne daß dabei basische Carbonate entstehen⁷.

Die Oxide des Pr, Nd, La und Ce mit einer Reinheit von 99,9% wurden durch Auflösung in HCl in Chloride überführt, welche dann als Ausgangslösung für die Herstellung der normalen Carbonate dienten. In ein auf 40° C

8, 775 (1963); *V. Fischer*, Z. Anorg. allgem. Chem. **282**, 63 (1955); **284**, 96 (1956); *D. J. Reabtschikov*, *E. H. Terenteva* und *J. S. Sklarenko*, Trudy Komm. analit. Khim. Akad. Nauk UdSSR **3**, 55 (1951); Chem. Abstr. **47**, 2629; *N. S. Wagina*, J. Neorg. Khim. **2**, 1522 (1957); Chem. Abstr. **52**, 7004; *W. A. Galowna* und *L. A. Pospelowa*, J. Neorg. Khim. **3**, 2253 (1958); Chem. Abstr. **54**, 24065; *N. Orlow*, Chemiker-Ztg. **31**, 115, (1907); *H. S. Sherry* und *J. A. Marinski*, Inorg. Chim. **1963**, 957.

² *J. Preiss* und *A. Rainer*, Z. anorg. Chem. **131**, 387 (1923).

³ *M. N. Ambrosi*, *E. F. Lutschnikowa* und *M. I. Sidorowna*, J. Neorg. Khim. **5**, 366 (1960); Chem. Abstr. **55**, 3264.

⁴ *V. V. Wendlandt* und *T. D. George*, Texas J. Sci. **13**, 316 (1961); *G. Charles*, J. Inorg. Chem. **17**, 1489 (1965); *S. Stecura*, Bur. Mines, RI 6616, 7, (1965).

⁵ *M. Salutzky* und *L. Quill*, Anal. Chem. **24**, 1453 (1952).

⁶ *T. Möller* und *E. P. Horwitz*, J. Inorg. Nucl. Chem. **12**, 49 (1959); *K. Peters*, Angew. Chem. **68**, 346 (1956); Öst. Pat. 200108 vom 25. Okt. 1958.

⁷ *F. Fischer*, Brennstoffchem. **14**, 181 (1933).

vorerwärmtes vorgelegtes Medium aus 5proz. Ammoniumbicarbonatlösung von pH 7—8 werden die Seltene Erden-salzlösung und die Alkalicarbonatlösung so eingetroppt, daß keine abrupte Veränderung des genannten pH-Wertes erfolgen kann. Während des gesamten Fällungsprozesses muß der pH-Wert konstant gehalten werden. Die gefällten Carbonate sind kristallin, leicht absetzbar und filtrierbar. Nach Auswaschen mit 1proz. Ammoniumbicarbonatlösung von pH 7—8 werden die Carbonate bei 80° C getrocknet. Das Verhältnis $\text{CO}_2:SE$ in den so hergestellten Carbonaten beträgt 1,5. In nachstehender Tab. ist die Zusammensetzung der gefällten Carbonate und deren Abhängigkeit im Verhältnis Alkalicarbonat: SE und von dem pH-Wert des Bildungsmediums aufgezeichnet.

Tabelle 1. Die Fällungsgebiete des Praseodymcarbonats

$\frac{\text{K}_2\text{CO}_3}{\text{PrCl}_3}$	pH	$\frac{\text{CO}_3^{2-}}{\text{Pr}^{3+}}$
0,5	5,62	1,67
1,0	5,8	1,56
1,5	6,65	1,5
1,6	8,23	1,5
1,8	9,12	1,5
2,0	9,5	1,5
3,0	10,05	1,6
4,0	10,2	1,65

$\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{PrCl}_3}$	pH	$\frac{\text{CO}_3^{2-}}{\text{Pr}^{3+}}$
0,5	5,2	1,62
1,0	5,4	1,6
1,5	7,0	1,5
1,8	8,4	1,5
2,0	8,62	1,5
3,0	9,2	1,6
4,0	10,1	1,9

$\frac{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}{\text{PrCl}_3}$	pH	$\frac{\text{CO}_3^{2-}}{\text{Pr}^{3+}}$
1,0	5,3	1,5
1,5	6,8	1,5
2,0	7,7	1,5
3,0	7,8	1,5
4,0	7,8	1,5

Aus Tab. 1 ist ersichtlich, daß sich Ammoniumcarbonatlösungen von pH 7—8 besonders zur Herstellung normaler Seltenerdcarbonate eignen.

Überführung der Seltenerdoxide in Carbonate

Durch Behandlung der Oxide der Seltenen Erden mit Alkalicarbonatlösung entsprechender Molarität entstehen feinkristalline Carbonate. So wird z. B. taubenblaues Neodymoxid durch Behandlung in 1,5*n*-Ammoniumcarbonatlösung am Wasserbad in feinkristallines rotvioletttes Neodymcarbonat übergeführt. Während des Auflösungsprozesses erfolgt eine langsame Verfärbung des Oxids von taubenblau in schwachrosa und schließlich in rotviolett.

Nach der gleichen Methode werden auch die Carbonate des La, Pr, Ce und der Yttererden durch Behandlung der entsprechenden Oxide mit Alkalicarbonatlösungen hergestellt.

Thermische Zersetzung des Praseodym(III)-carbonats in Sauerstoffatmosphäre

Der Einfluß der Reaktionsatmosphäre bei der thermischen Dissoziation der Seltenen Erdencarbonate wurde bisher wenig beachtet. Man führte die thermische Dissoziation hauptsächlich in CO₂-Luft- oder Edelgasatmosphäre und nicht in Sauerstoffatmosphäre durch, obwohl sich in letzterer möglicherweise vierwertige Verbindungen bilden können²⁻⁵.

Es wurde nunmehr die Zersetzung des Praseodymcarbonats in Sauerstoffstrom unter stufenweiser Steigerung der Temperatur bis auf 550° C durchgeführt, wobei die Proben längere Zeit auf bestimmten Temperaturen (250, 280, 300, 330, 350, 400° C) gehalten wurden.

Die thermische Dissoziation der in Porzellanschiffchen befindlichen Proben erfolgte in einem schwer schmelzbaren Glasrohr, das in einen Aluminiumblockofen eingesetzt war⁶.

Mittels eines Reglers (Peters—Haage-Regler) wurde die Temperatur auf 0,5° C fixiert⁶. Da im Aluminiumblockofen gleichzeitig vier Proben unter gleichen Bedingungen behandelt wurden, konnten die verschiedenen Veränderungen an denselben eingehend untersucht werden. Während des Dissoziationsvorganges wurden Gewichtsabnahme, CO₂-Entwicklung, chemische Zusammensetzung, Farbe und Redoxreaktionen des Reaktionsproduktes genau beobachtet.

Beim raschen Herausziehen der Proben aus dem Ofen zeigte sich keine Rückcarbonisation, weshalb eine Abkühlung im Reaktionsrohr nicht notwendig war.

Für analytische Zwecke kann die oxydative thermische Dissoziation der Seltenen Erdencarbonate auch in der C,H-Apparatur, wie bei der Elementaranalyse, durchgeführt werden.

Die Reaktionsprodukte wurden auf ihren Gehalt an Seltenen Erden, CO₂, aktivem Sauerstoff sowie auch auf ihr Redoxvermögen untersucht, und zwar:

⁶ E. Haage, Chem. Fabrik 7, 76 (1934).

Feststellung des Gehaltes an Seltenen Erden, gewichtsanalytisch oder komplexometrisch (Methode *Lyle*⁹).

Feststellung des Gehaltes an CO₂ durch Gewichtsanalyse.

Feststellung des Gehaltes an aktivem Sauerstoff durch KJ + HCl-Methode¹⁰.

Das Oxydationsvermögen der Reaktionsprodukte wurde durch Redoxreaktionen mit o-Tolidin, Phenanthrolin, Benzidin und Anthranilsäure ermittelt^{11, 12}.

Besonders interessant ist die Tatsache, daß sich die Produkte der thermischen Zersetzung der Praseodymcarbonate in ihrem Verhalten gegenüber komplexbildenden Lösungen, wie verd. Polyamino- und Oxy-carbonsäuren, wesentlich von den Reaktionsprodukten der unzersetzten Carbonate unterscheiden.

Höherwertige Oxide und Oxidcarbonate des Praseodyms sind in 1proz. ÄDTE-Lösung von pH 8,5 unlöslich, während sich die noch unzersetzten Praseodymcarbonate sehr leicht auflösen. Diese Tatsache kann für die Phasenuntersuchung der Reaktionsprodukte ausgenützt werden.

Die Probe wird mit 5—10 ml 1proz. ÄDTE-Lösung von pH 8,5 10—15 Min. unter intensiver Durchmischung behandelt, dann durch Zentrifugieren die feste von der flüssigen Phase abgetrennt, der unlösliche Rückstand gewichtsanalytisch und chemisch analysiert und nötigenfalls mit 2,5proz. ÄDTE-Lösung von pH 6,5—7 aufgelöst. Im Filtrat wird Praseodym vgl. (IV) und -(III) spektrophotometrisch nachgewiesen.

Spektrophotometrischer Nachweis von Praseodym (IV) in den Reaktionsprodukten

Es ist bekannt, daß bei Komplexbildungen in den Absorptionsspektren der Seltenen Erden Verschiebungen bzw. Erhöhung oder Verminderung ihrer charakteristischen Absorptionsmaxima eintreten¹³. Durch komplexbildende Lösungen von geeignetem pH-Wert können die höherwertigen

⁹ *S. J. Lyle* und *M. D. M. Rahman*: *Talanta* **1963**, 1177.

¹⁰ *W. Prandtl* und *F. Huttner*, *Z. anorg. Chem.* **149**, 241 (1925), *G. J. Gowlowna*, *Redkozemlenyi elementy*, Akad. d. Wissensch. USSR, Moskau (1963).

¹¹ *L. M. Kullberg* und *M. N. Ambrosi*, *J. analit. Khim.* **7**, 234 (1952); *Chem. Abstr.* **47**, 1534.

¹² *M. N. Ambrosi*, *Redkozemlenyi elementy Akad. Wissensch. USSR*, Moskau (1959); *Sw. Pajakoff*, *Mh. Chem.* **94**, 486 (1963).

¹³ *T. Möller* und *J. Bradley*, *J. amer. Chem. Soc.* **72**, 5447 (1956); *R. Vickery*, *Nature* **179**, 626 (1957); *L. Holleck* und *D. Eckhard*, *Z. Naturforsch.* **8 a**, 660 (1954); *T. Möller*, *Anal. Chem.* **22**, 1393 (1956); *T. Möller* und *V. Ulrich*, *J. inorg. anal. Chem.* **2**, 164 (1956); *W. N. Peschkowa* und *N. I. Gromova*, *J. Neorg. Khim.* **2**, 1356 (1957); *Chem. Abstr.* **52**, 3586 *M. M. Senjajwin* und *A. M. Sorotschan*, *J. Neorg. Khim.* **3**, 301 (1958); *Chem. Abstr.* **52**, 19664.

Oxide des Ce, Pr und Tb aufgelöst werden, wobei Ce, Pr und Tb in höherer Wertigkeit vorkommen¹⁴.

So entstehen z. B. durch Auflösung von PrO_2 und Pr_6O_{11} in ÄDTE- oder Citronensäurelösung von pH 7—8 gelbe bzw. gelblichgrüne Lösungen. In den Absorptionsspektren der gelben Praseodymlösung ist nur ein Absorptionsmaximum bei 315—320 $\text{m}\mu$ feststellbar, während in der gelb-

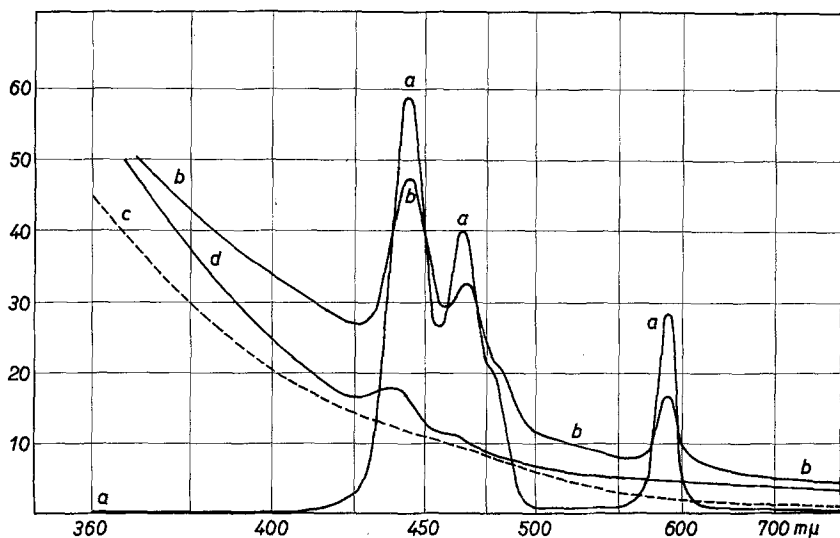


Abb. 1.

lichgrünen Praseodymlösung nicht nur bei 315—320 $\text{m}\mu$, sondern auch bei 444, 467 und 482 $\text{m}\mu$ Absorptionsmaxima auftreten, die für Praseodym(III) charakteristisch sind. Die letzten Absorptionsmaxima sind sehr verschwommen und von schwacher Intensität (s. Abb. 1). Dieser Effekt ermöglicht eine sichere spektrophotometrische Bestimmung des vierwertigen und dreiwertigen Praseodyms in den Reaktionsprodukten.

Im allgemeinen hat sich die Verwendung von komplexbildenden Lösungen aus Oxycarbon- und Polyaminocarbonsäuren als selektives Mittel bei der chemischen Analyse der Reaktionsprodukte als sehr zweckmäßig erwiesen¹⁵.

Unter Zuhilfenahme vorbeschriebener Methoden wurde der Verlauf der Dissoziation des Praseodymcarbonats genau verfolgt und in den Tab. 2 und 3 festgelegt:

¹⁴ Sw. Pajakoff, *Angew. Chem.* **75**, 1111 (1963).

¹⁵ Sw. Pajakoff, *Österr. Chemiker-Ztg.* **66**, 317 (1965).

Tabelle 2. Thermische Dissoziation des Praseodymcarbonats in Sauerstoffatmosphäre

Temperaturintervall, °C	Zersetzungsgrad, %	Farbveränderung des Reaktionsproduktes	Redoxreaktion (Anthranilsäuretest)*
100—150	20,7	grün	—
150—230	20,7	grün	—
230—250	20,7	grün	—
250—280	20,7	grünlich-gelb	+
280—295	36,8	gelb	+ +
295—330	52,8	gelb-bräunlich	+ +
330—350	82,0	gelb-bräunlich	+ +
350—380	85,7	lichtbraun	+ + +
380—400	92,8	braun	+ + +
400—450	96,9	braun	+ + +
450—550	100,0	dunkelbraun	+ + +

Tabelle 3. Zusammensetzung der Reaktionsprodukte der thermischen Zersetzung des Praseodymcarbonats

Temperaturintervall, °C	Aktiver Sauerstoff %	Zusammensetzung
100—150	—	$\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
150—230	—	$\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3$
230—250	—	$\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3$
250—280	0,65	$\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{Pr}_2\text{O}_4 \cdot 3 \text{CO}_2$
280—295	1,7	$\text{Pr}_2\text{O}_4 \cdot 3 \text{CO}_2$
295—330	1,8	$\text{Pr}_2\text{O}_4 \cdot 3 \text{CO}_2, \text{Pr}_2\text{O}_4 \cdot \text{CO}_2$
330—350	2,95	$\text{Pr}_2\text{O}_4 \cdot \text{CO}_2$
350—380	3,8	$\text{Pr}_2\text{O}_4 \cdot 0,5 \text{CO}_2, \text{Pr}_2\text{O}_4$
380—400	4,5	$\text{Pr}_2\text{O}_4, \text{Pr}_2\text{O}_4 \cdot 0,5 \text{CO}_2$
400—450	4,6	Pr_2O_4
450—550	3,4	Pr_6O_{11}

* Die dunkelgrüne Schwefelsäurelösung von Phenylanthranilsäure wird durch Pr(IV) rotviolett¹¹.

Thermische Dissoziation der Carbonate des Ce(III) und Nd(III) in O₂-Atmosphäre

Zum Vergleich wurde die thermische Dissoziation von Ce(III)- und Nd(III)-Carbonaten in O₂-Atmosphäre im Temperaturintervall von 100—575° C untersucht und besonders auf Zusammensetzung und Oxydationsverhalten der Reaktionsprodukte geachtet. Der Gehalt an Seltenen Erden, CO₂ und aktivem Sauerstoff sowie die Redoxreaktionen wurden so wie bei Praseodym bestimmt. Der Cer(IV)-Gehalt der Reaktionsprodukte wurde oxydimetrisch nach der Methode von Willard und Young ermittelt.

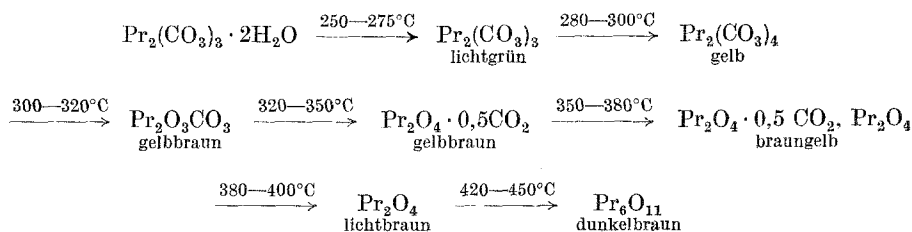
Die normalen Carbonate des Nd und Ce wurden nach der bereits beschriebenen Methode hergestellt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tab. 4 zusammengefaßt:

Tabelle 4. Thermische Dissoziation der Carbonate des Ce(III) und Nd(III)

Temperaturintervall, °C	Zersetzungsgrad, %	Redoxreaktion (Anthranyl-säurereaktion)	Farbe	Zusammensetzung
$Ce_2(CO_3)_3 \cdot 5 H_2O$				
0—100	—	—	weiß	$Ce_2(CO_3)_3 \cdot H_2O$
100—155	7,2	+	weiß	$Ce_2(CO_3)_3$
155—200	14,3	+	gelblich	$Ce_2O_4 \cdot 3 CO_2$
200—280	60,0	++	gelb	$Ce_2O_4 \cdot 0,5 CO_2 \cdot CeO_2$
280—300	85,8	+++	gelb-orange	$Ce_2O_4 \cdot 0,5 CO_2, CeO_2$
300—330	85,8	+++	gelb-orange	$Ce_2O_4 \cdot 0,5 CO_2, CeO_2$
330—400	88,7	+++	gelb	$CeO_2, CeO_2 \cdot 0,5 CO_2$
400—500	98,6	+++	gelb	$CeO_2, CeO_2 \cdot 0,5 CO_2$
500—550	100,0	+++	gelb	CeO_2
$Nd_2(CO_3)_3 \cdot 8 H_2O$				
100—150	20,7	—	rotviolett	$Nd_2(CO_3)_3 \cdot 2 H_2O$
280—295	22,5	—	rotviolett	$Nd_2(CO_3)_3$
295—330	22,6	—	rotviolett	$Nd_2(CO_3)_3$
330—350	36,8	—	rotviolett	$Nd_2(CO_3)_3$
350—400	72,8	—	blauviolett	$Nd_2O_2CO_3$
400—450	72,8	—	blauviolett	$Nd_2O_2CO_3$
450—575	72,8	—	blauviolett	$Nd_2O_2CO_3$
575—600	96,7	—	blauviolett	$Nd_2O_2 \cdot 0,5 CO_2$

Aus Tab. 2 und 3 ist ersichtlich, daß bei der thermischen Zersetzung des Praseodymcarbonats in Sauerstoffatmosphäre im Temperaturintervall von 280—330° C zuerst ein vierwertiges Carbonat entsteht, welches sich bei wesentlich niedrigerer Temperatur zersetzt als das dreiwertige. Die Bildung und Zersetzung des schwachgelben Praseodym(IV)-carbonats erfolgt außerordentlich rasch, so daß man keine scharfe Grenze zwischen den Existenzgebieten des Praseodym(IV)-Carbonats und des Praseodym(IV)-oxidcarbonats feststellen kann. In einem Temperaturintervall von 330—350° C wird das Reaktionsprodukt unter Bildung von $Pr_2O_4 \cdot 0,5 CO_2$ gelbbraun und bleibt bis zu 380° C stabil. Bei höherer Temperatur färbt es sich dunkelbraun. Die Abgabe des restlichen CO_2 erfolgt nur langsam unter stetiger Bildung von PrO_2 . Die Verbindung $Pr_2O_3 \cdot 0,5 CO_2$ hat keinen einheitlichen Dissoziationspunkt.

Im folgenden wird die thermische Dissoziation des Praseodymcarbonats schematisch dargestellt:



Auch der Unterschied zwischen langsamem und schnellem Erhitzen hat Einfluß auf die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes. Praseodym(IV)-oxidcarbonat bildet sich bei schneller Erhitzung leichter als bei langsamer.

Durch Zugabe von Cer wird die thermische Zersetzung des Praseodymcarbonats wesentlich begünstigt; dies beruht wahrscheinlich auf der katalytischen Einwirkung des Cers. So entsteht z. B. bei der thermischen Zersetzung der Praseodym- und Neodymcarbonate (50:50) in Sauerstoffatmosphäre bei 300° C ein schmutzig-rotvioletttes Reaktionsprodukt, welches sich in 2proz. ÄDTE-Lösung von pH 8,5 vollkommen auflöst. Wird diesem Reaktionsgemisch Cer beigegeben, dann wird das Gemisch lichtbraun. Bei Behandlung mit 2proz. ÄDTE-Lösung von pH 8,5 verbleibt ein unlöslicher Rückstand, der hauptsächlich aus Cer- und Praseodymoxiden bzw. Oxidcarbonaten besteht.

Selektive thermische Zersetzung der Seltenen Erden und selektive Extraktion der Reaktionsprodukte

Das unterschiedliche Verhalten der bei der thermischen Zersetzung entstandenen Reaktionsprodukte der Cer- und Praseodymcarbonate und der Carbonate der dreiwertigen Seltenen Erden gegenüber komplexbildenden Lösungen, wie Aminopolycarbon- oder Oxycarbonsäuren kann wirkungsvoll bei der Trennung der genannten Elemente von den übrigen Seltenen Erden ausgenützt werden. Die Oxide bzw. Oxidcarbonate des Ce und Pr bleiben ungelöst, während sich die noch unzersetzten dreiwertigen Seltenen Erdencarbonate unter Bildung entsprechender Komplexe sehr leicht auflösen. In Abb. 2 sind die Löslichkeitsunterschiede der Oxide und Carbonate des Pr und Nd in komplexbildenden Lösungen von verschiedenen pH-Werten dargestellt. In der Kombination der selektiven thermischen Zersetzung der Carbonate der Seltenen Erden in Sauerstoffatmosphäre, der selektiven Extraktion mit 2proz. ÄDTE-Lösung und der selektiven Dekomplexierung der ÄDTE-Komplexe liegt eine neue Möglichkeit zur Trennung und Analyse der Seltenen Erden.

Vergleichende Untersuchungen der Systeme La—Pr und Pr—Nd sowie Monazitsandanalysen ergaben, daß diese Trennungsmethode viel bessere Trennungsergebnisse zeigt als die bisher angewandten Verfahren.

La—Pr-Trennung

Eine La—Pr-Lösung wird nach der bereits beschriebenen Methode in ein normales Carbonat übergeführt, bei 120° C getrocknet, dann in Sauerstoffatmosphäre bei 450° C 1 Stde. thermisch zersetzt und abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wird mit 2proz. ÄDTE-Lösung von pH 8,5 bei Zimmertemp. ca. 20 Min. behandelt. Unlöslich bleibt dabei Praseodymoxid, während Lanthan-carbonat sehr leicht aufgelöst wird. Durch Filtrieren oder Zentrifugieren

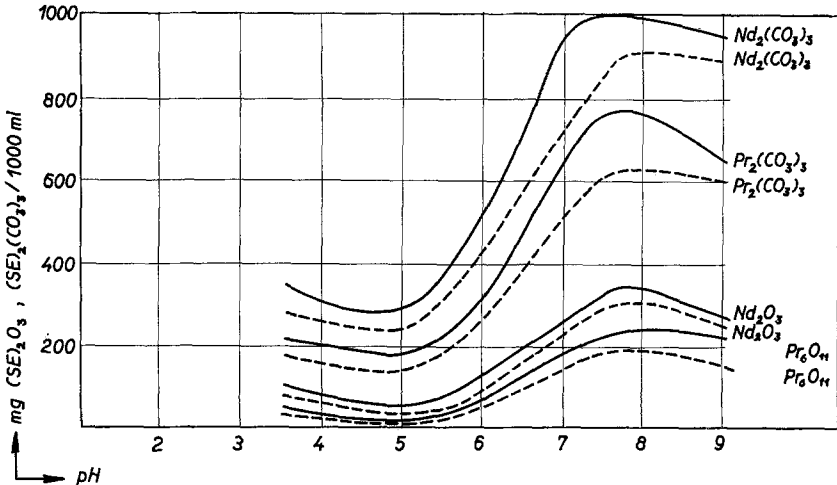


Abb. 2. Löslichkeit der SE-Oxide- und -Carbonate in 5proz. ÄDTE- und Zitronensäurelösung von verschiedenen pH-Werten

— in ÄDTE-Lösung
 - - - - in Zitronensäurelösung

werden beide Phasen abgetrennt. Nach der gleichen Arbeitsweise wird auch die Pr—Nd-Trennung durchgeführt. Die Ergebnisse solcher Trennungen sind in Tab. 5 zusammengefaßt (Trennungsmethode „eigene“).

Tabelle 5. La—Pr-Trennung

vor der Trennung	% Pr nach Trennung	% der Gesamtmenge	Zahl der Frakt.	Trennungsmethode	Literatur
60	80	64	1	Marsh—Vickery	16, 17
60	98,6	96	1	„eigene“ 350° C	
Pr—Nd-Trennung					
60	72	35—40	1	Gordon—Villard	18
60	92—95	90	1	„eigene“ 400° C	

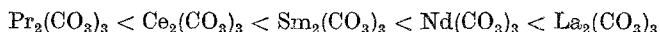
¹⁶ J. H. Marsh, J. Chem. Soc. [London] 1950, 1814; R. C. Vickery, l. c. 1950, 1101; 1951, 1817.

¹⁷ R. C. Vickery, Analyt. Chem. of Rare Earths, S. 54, Pergamon Press (1961).

¹⁸ L. Gordon und H. H. Willard, Precipitation from Homogeneous Solution, Wiley, New York (1959).

Diskussion der Ergebnisse

Die von *Preis* und *Rainer*² bei der thermischen Zersetzung des Praseodymcarbonats beobachtete Bildung eines schmutziggelben Reaktionsproduktes ist auf die Existenz eines vierwertigen Praseodymcarbonats bzw. Oxidcarbonats zurückzuführen. Auch *Ambrosi*³, der feststellte, daß Praseodymcarbonat bei der thermischen Zersetzung in Luft am unstabilsten ist, bleibt ebenso wie *Preis* und *Rainer* die Erklärung für diesen Effekt schuldig. Dieser Autor fand, daß sich die Stabilität der Seltenen Erdencarbonate nach folgender Reihung anordnen läßt:



Unsere Untersuchungen ergaben, daß diese Unterschiedlichkeit der Stabilitäten der Seltenen Erdencarbonate in Sauerstoffatmosphäre bedeutend größer ist als in Luft. Das anomale Verhalten des Praseodymcarbonats bei der oxydativen Dissoziation ist nur auf die Existenz von schwachgelben Praseodym(IV)-carbonat zurückzuführen, welches auch bewirkt, daß der Verlauf der thermischen Zersetzung des Praseodymcarbonats sich wesentlich von jenem der thermischen Zersetzung des ihm nahe verwandten Neodymcarbonats unterscheidet.

Herrn Prof. DDr. *K. Peters* danke ich für die fördernde Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.