

Phosphate und Phosphatokomplexe der Seltenerdmetalle*

Von

Sw. Pajakoff

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

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 16. Januar 1968)

Durch eine kontinuierliche Fällungsmethode können die Orthophosphate der Seltenerdmetalle hergestellt werden. Bei Fällung aus Komplexlösungen entstehen auch Verbindungen mit gemischten Liganden wie z. B. *SE*-Phosphato-Sulfato-, *SE*-Phosphato-Oxalato-, *SE*-Phosphato-*ADTE*-Komplexe.

Mit konz. H_3PO_4 können die schwerstlöslichen Verbindungen der *SE* bei 320—360° C quantitativ unter Bildung von Phosphatokomplexen aufgeschlossen werden. Über diese können *SE*-Oxalate erhalten werden.

Die Löslichkeitsunterschiede der *SE*-Phosphate in komplexbildenden Lösungen werden zu Trennungen der *SE* durch Kombination der selektiven thermischen Zersetzung der Phosphate mit der selektiven Extraktion durch komplexbildende Lösungen sowie Fällungen durch Dekomplexierung ausgenutzt.

Die Phosphate der *SE* eignen sich als Ionenaustauscher.

Ortho phosphates of rare earth metals can be prepared by a method of continuous precipitation. When precipitated from a solution of a complex, additional compounds with mixed ligands are formed.

Solubility of sparingly rare earths compounds is increased by treatment with conc. H_3PO_4 at 320—360° C, converting them thereby quantitatively into phosphate complexes.

The differences in solubility of the rare earth phosphates in complexing solutions, in combination with a selective thermal decomposition of the phosphates can be used for a new separation procedure. Rare earth phosphates can be used as ion exchangers.

* Vorgetragen auf der Österr. Chemikertagung, Wien, am 12. Oktober 1967.

Die bisher üblichen Methoden zur Herstellung der Seltenerdmetallphosphate führen in der Regel zu Produkten, die den hohen Anforderungen, die in der Laser-Technik gestellt werden, nicht entsprechen.

Bekanntlich zeigen Laser-Gläser aus *SE*-Phosphaten gegenüber den analogen Bor-Gläsern eine zehnfach höhere Fluoreszenz, größere optische Homogenität und Lichtdurchlässigkeit, wenn sie frei von basischen oder sauren Phosphaten sind¹⁻⁵.

Bei dem periodischen Fällungsprozeß der *SE*-Phosphate durch Versetzen der *SE*-Salzlösung mit Phosphorsäure bzw. Alkaliphosphatlösung ist das Verhältnis $n = \frac{\text{PO}_4^{3-}}{\text{SE}^{3+}}$ während des Fällungsvorganges variabel, wodurch uneinheitliche Produkte entstehen⁶⁻⁹.

Die *SE*-Phosphate finden auch Anwendung als hochtemperaturbeständige Materialien, als Katalysatoren und Pigmente.

In vorliegender Arbeit wird über die Herstellung von wohldefinierten *SE*-Phosphaten sowie von Phosphatverbindungen aus Salz- und Komplexlösungen der *SE* berichtet. Weiters wird eine wirksame Methode zur Trennung der *SE*-Elemente durch selektive Extraktion der Phosphate mit komplexbildenden Lösungen und Fällung durch Dekomplexierung beschrieben.

Herstellung der *SE*-ortho-Phosphate

Durch einen kontinuierlichen Fällungsvorgang, unter automatischer Aufrechterhaltung der Grundparameter (Molverhältnis, pH-Wert, Temperatur) wurden wohldefinierte, chemisch einheitliche Phosphate des La, Ce, Pr, Nd, Sm und Y mit der Zusammensetzung $\text{MPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ erhalten.

Aus den potentiometrischen Titrationskurven des Systems $\text{SE}^{3+} - (\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4) - \text{H}_2\text{O}$ ist ersichtlich, daß nur bei einem konstanten Molverhältnis der Komponenten $\text{PO}_4^{3-} : \text{SE}^{3+} = 1$ bis 1,2 und konstantem pH-Wert von 4 bis 4,5 während des gesamten Fällungsvorganges reine Orthophosphate erhalten werden können. In Abb. 1 ist der pH-Wert gegen Prozente der stöchiometrischen Phosphatmenge aufgetragen,

¹ D. Paolis, F. Paul und P. Mauer, US-Pat. 3 250 721 vom 10. Mai 1966.

² A. A. Kaminsky und V. V. Osiko, Neorgan. Materiali **3**, Nr. 3, 417 (1967).

³ G. O. Karapetyan und A. E. Rebschachrit, Neorgan. Materiali **3**, Nr. 2, 217 (1967).

⁴ P. Görlich, H. Karras, G. Köviz und R. Lehmann, Phys. Stat. Solids **5**, 437 (1964).

⁵ L. S. Bevolo und B. A. Barker, Appl. Optics **4**, 531 (1965).

⁶ A. G. Buyers, E. Giesbrecht und L. F. Audrieth, Inorg. Nucl. Chem. **5**, 133 (1967).

⁷ A. I. Ulanov, Redkozemlenykh elementov. Akad. Nauk SSSR. **53**, 95.

⁸ H. Schwarz, Z. Anorg. Allgem. Chem. **323**, 44 (1963).

⁹ R. C. L. Mooney, J. Chem. Physics **16**, 1003 (1958).

Abb. 2 zeigt die Apparatur zur Durchführung des kontinuierlichen Fällungsvorganges.

Die Ausgangslösung der Seltenen Erden (0,1—0,3*m*) und die Alkali-phosphatlösung werden über Dosiervorrichtungen in das auf pH 4 bis 4,5 gepufferte vorgelegte Medium eingeleitet, so daß das Molverhältnis $\text{PO}_4^{3-} : \text{SE}$ stets um Eins liegt. Nach einer bestimmten Zeit (45 oder 80 Min.) werden aus dem Fällungsgefäß Teilmengen entnommen, welche der weiteren Behandlung unterworfen werden.

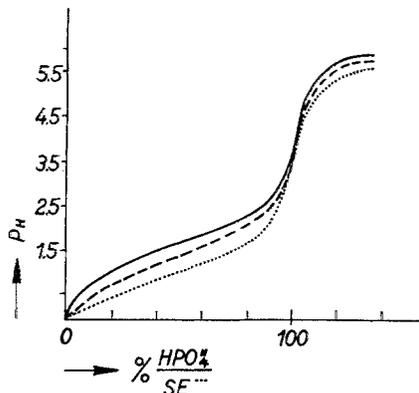


Abb. 1. Dauer der Fällung

- 20 Min.
- - - - - 120 Min.
- 300 Min.

Die nach dieser Fällungsmethode erhaltenen *SE*-Phosphate sind grobkörnig, leicht absetzbar und filtrierbar und vollkommen frei von basischen oder sauren Salzen. Nach der gleichen Methode können auch einheitliche Phosphate des Th, U, Zr, Hf und Sc sowie Molybdate, Chromate und Wolframate der *SE* hergestellt werden.

Fällung der *SE*-Phosphate aus Komplexlösungen

Bei der Dekomplexierung der *SE-NTA*-, *SE-ÄDTE*- und *SE-DTPA*-Komplexe fallen bei Anwesenheit von PO_4^{3-} -Ionen die Phosphate der *SE* bei verschiedenen pH-Werten und fraktioniert aus, die Fällung ist also selektiv.

Die bei der Dekomplexierung erhaltenen Niederschläge sind nicht immer reine Phosphate und enthalten auch den Komplexbildner als Liganden. So z. B. fallen aus einer *SE-ÄDTE*-Lösung bei einem Verhältnis der Komponenten wie 1 : 2 : 1 nach dem Ansäuern bei pH 4,2 bis 4,0 Verbindungen aus, die neben PO_4^{3-} -Ionen noch *ÄDTE* als Ligand enthalten. Diese Verbindungen spielen bei der selektiven Extraktion von *SE*-Phosphaten mit komplexbildenden Lösungen eine Rolle. Die Verdrängung des Komplexbildners durch PO_4^{3-} -Ionen verläuft bei pH 4 bei verschiedenen *SE* mit verschiedener Geschwindigkeit. So erfolgt die Ausfällung der Komplexe des La schon nach 30 Min., des Ce nach 2 Stdn., des Pr nach 6 bis 8 Stdn., des Nd erst nach 48 Stdn., während Yttrium und die Yttererden unter diesen Umständen überhaupt nicht ausfallen. Diese Tatsache kann bei der Durchführung der Gruppentrennung der *SE* durch Fällung mittels Dekomplexierung sowie auch bei der Herstellung von Konzentraten einzelner *SE* ausgenützt werden. So ist durch Dekomplexierung des Pr- und Nd-Phosphatkomplexes eine Trennung dieser Elemente

möglich. Während die Separationsfaktoren nach anderen Methoden meist 1,8 bis 2,2 betragen, liegen sie hier zwischen 8 und 12¹⁰.

Die reinen Phosphate des La, Pr, Nd, Ce, Sm und Y mit der Zusammensetzung $SEPO_4 \cdot 2 H_2O$ fallen erst bei der Dekomplexierung der $SE-$

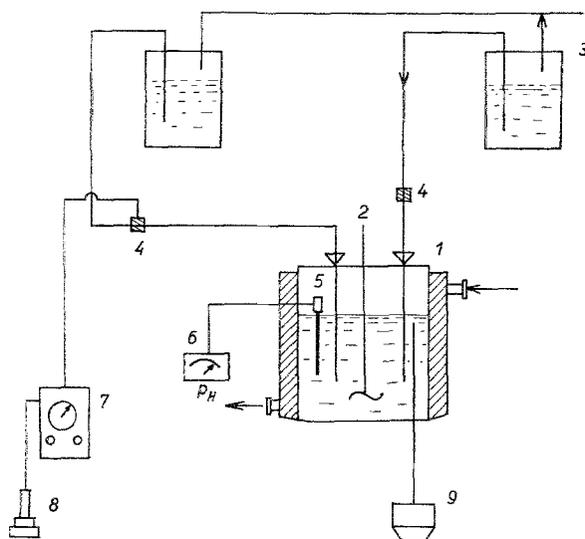


Abb. 2. Fällungsapparatur für kontinuierliche Fällung

- 1 ... Fällungsgefäß
- 2 ... Rührer
- 3 ... Vorratsgefäße für Ausgangslösungen
- 4 ... Dosiervorrichtungen
- 5 ... Glaselektrode
- 6 ... pH-Meter
- 9 ... Filtriervorrichtung

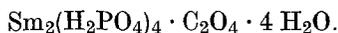
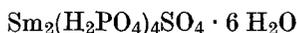
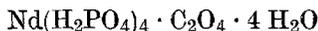
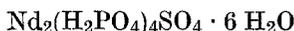
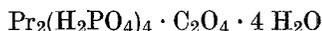
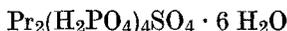
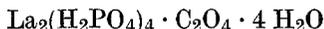
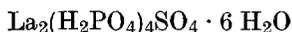
ÄDTE- Komplexe bei pH 3,5 bis 3,2 mit einem Überschuß an PO_4^{3-} -Ionen als grobkristalline, leicht filtrierbare Niederschläge aus.

Fällung der SE -Phosphate durch Dekomplexierung reiner Phosphatokomplexe

Durch Auflösen der SE -Oxide in konz. H_3PO_4 bei 300—320° C entstehen SE -Phosphatokomplexe, aus welchen dann durch Verdünnen mit Wasser die sauren SE -Phosphate mit der Zusammensetzung $M_2(HPO_4)_3$ ausfallen. Durch Zugabe von konz. H_2SO_4 oder Oxalatlösung fallen in der Kälte allmählich feinkristalline Niederschläge aus, die neben PO_4^{3-} auch

¹⁰ W. Weaver, *Analyt. Chem.* **26**, 476 (1954).

SO_4^{2-} bzw. $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -Ionen enthalten. Nach dieser Methode wurden folgende Verbindungen synthetisiert:



Diese Verbindungen sind feinkristallin, in Alkohol und Äther unlöslich und nur in absolut trockener Atmosphäre haltbar. Durch die Feuchtigkeit der Luft entstehen an der Oberfläche der Kristalle gelartige Auswüchse, die aus amorphem Phosphat bestehen (Abb. 3).

Durch Auflösen von CeO_2 in konz. H_3PO_4 bei 300—320° C entsteht eine schwach gelbe Lösung, aus welcher nach Verdünnen mit Wasser saures Cerphosphat $\text{Ce}(\text{HPO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ausfällt. Durch Zugabe von konz. H_2SO_4 zu der schwach gelben Phosphatokomplexlösung verstärkt sich die Gelbfärbung, was bei der spektrophotometrischen Cer-Bestimmung ausgenützt werden kann. Aus dieser Lösung scheiden sich nach mehrwöchigem Stehen in der Kälte feine gelbe Kristalle der Zusammensetzung $\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_6 \cdot \text{SO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ aus. Durch Zugabe von überschüssiger Oxalsäurelösung zu der Phosphatokomplexlösung tritt eine analoge Verfärbung ein.

Während die $\text{Ce}(\text{IV})$ -Phosphatokomplexlösung gegen Verdünnen mit Wasser instabil ist — unter Ausfällung gelartiger, schwer absetzbarer Cerphosphate —, ist sie, nach Zugabe von Oxalsäurelösung, auch gegen sehr starke Verdünnung stabil. Aus dieser oxalsäurehaltigen Lösung fällt langsam, nach Reduktion des Ce^{4+} zu Ce^{3+} (Dekomplexierung durch Valenzwechsel), monodisperses, feinkristallines $\text{Ce}(\text{III})$ -Oxalat aus, so daß man die Phosphat-Aufschlußmethode auch zur Herstellung von feinkristallinen *SE*-Oxalaten verwenden kann.

Auflösung der Ce-haltigen Oxide und Phosphate in H_3PO_4 — H_2SO_4 -Gemischen

Bekanntlich sind CeO_2 und die mit CeO_2 angereicherten *SE*-Oxide nur sehr schwer in Mineralsäuren löslich und es sind daher bei den analyti-

schen und präparativen Arbeiten zeitraubende Operationen notwendig¹¹⁻¹³. Mittels eines Säuregemisches aus konz. H_3PO_4 und konz. H_2SO_4 im Verhältnis 4 : 1 sind die Oxide und Phosphate der Ceriterden sehr leicht und schnell bei 320°C löslich unter Bildung gemischter Komplexe, so daß z. B. Monazitsand (Korngröße 0,06 mm) quantitativ in 15—20 Min. aufgeschlossen werden kann, während nach der Schwefelsäuremethode in der gleichen Zeit nur 18—20% aufgelöst werden (Abb. 4).

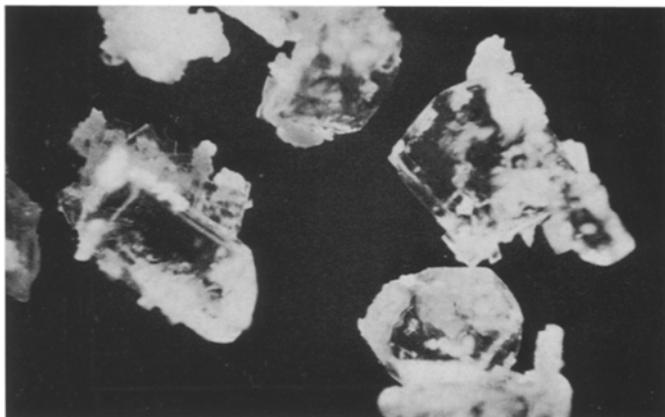


Abb. 3. $\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_4 \cdot \text{C}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit gelartigen Auswüchsen aus amorphem Phosphat an der Oberfläche der Kristalle

Praseodym(IV)-Phosphate

Durch Auflösen von Pr-haltigem CeO_2 (bis 20% PrO_2) in konz. H_3PO_4 erhält man eine gelbgefärbte Phosphatkomplexlösung, in welcher die für Pr(III) charakteristischen Absorptionsmaxima bei 444, 469 und 482 nm nicht auftreten. Erst durch längeres Stehen oder durch Zugabe von H_2O_2 werden die für Pr(III) charakteristischen Absorptionsmaxima sichtbar. Durch Ce^{4+} wird Pr^{4+} im Phosphatkomplex stabilisiert. Durch hydrolytische Dekomplexierung der Ce—Pr-Phosphatkomplexlösung fällt bei pH 4 bis 4,5 ein gelartiges Produkt aus, welches aus basischen Phosphaten besteht und das gesamte Pr enthält. Die so erhaltenen Gemische von basischen Ce—Pr-Phosphaten werden bei der thermischen Behandlung in O_2 -Atmosphäre bei $800\text{—}880^\circ\text{C}$ intensiver gelb und stellen ein neues, hochtemperaturbeständiges gelbes Pigment dar.

Oxydation der Cer(III)-Phosphate in O_2 -Atmosphäre

Bekanntlich nehmen die Ce(III)-Verbindungen während der thermischen Behandlung in Luft oder O_2 -Atmosphäre eine Sonderstellung ein, da sie sich

¹¹ P. B. Sarker, Ann. Chim. [9] 8, 207 (1927).

¹² J. F. Spenger, J. Chem. Soc. 107, 108 (1915).

¹³ K. A. Bolshakova, Chemie der seltenen und zerstreuten Elemente, Bd. 1 (1965), Moskau.

bei viel niedrigerer Temperatur zersetzen als die übrigen dreiwertigen *SE*-Verbindungen¹⁴⁻¹⁷. $\text{CePO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ erleidet bei der thermischen Behandlung bei 150°C eine vollständige Entwässerung unter gleichzeitiger Oxydation zu $\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_4$. Das Reaktionsprodukt verfärbt sich von weiß in gelb. Die Oxydation von basischem Cerphosphat der Zusammensetzung $9 \text{CePO}_4 \cdot \text{Ce}(\text{OH})_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ beginnt bei 25°C und verläuft bei 80°C quantitativ. Die anderen *SE*-Phosphate hingegen werden bei den gleichen Bedingungen nicht oxydiert und können durch komplexbildende Lösungen selektiv herausgelöst werden.

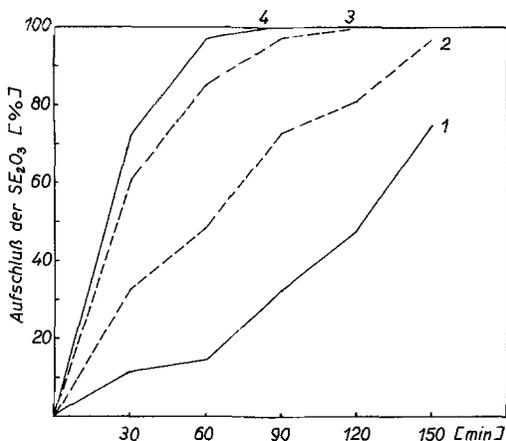


Abb. 4. Auflösung von Monazit in 1) konz. H_2SO_4 ; 2) $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4 = 4:1$; 3) konz. H_3PO_4 ; 4) $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4 = 4:1$

Bei Anwesenheit von Pr in Cerphosphat (bis zu 20%) wird das Reaktionsprodukt nach der Oxydation in O_2 -Atmosphäre intensiver gelb, was wahrscheinlich auf Pr^{4+} beruht. Auch dieses Reaktionsprodukt eignet sich als Pigment für höhere Temperaturen.

Über die Löslichkeit der *SE*-Phosphate in komplexbildenden Lösungen

In Tab. 1 sind Löslichkeiten einiger *SE*-Phosphate in 0,1*m*-ÄDTE in Abhängigkeit vom pH-Wert und dem Alterungszustand der Phosphate angegeben. Es handelt sich also um keine Löslichkeitsgleichgewichte. Durch thermische Behandlung in O_2 -Atmosphäre können die Löslichkeitsunterschiede wesentlich vergrößert werden. Die verschiedene Löslichkeit

¹⁴ S. S. Moosath, J. Abraham und T. V. Swaminathan, Z. Anorg. Allgem. Chem. **324**, 90 (1963).

¹⁵ W. W. Wendiland, D. B. Giorgiev und G. R. Horton, J. Inorg. Nucl. Chem. **17**, 273 (1961).

¹⁶ V. V. Subba Rao, R. V. G. Rao und A. Biswas, J. Amer. Ceram. Soc. **47**, 356 (1964).

¹⁷ Sw. Pajakoff, Mh. Chem. **97**, 741 (1966).

Tabelle 1. Über die Löslichkeit einiger *SE*-Phosphate in komplexbildenden Lösungen (0,1*m*-*ADTE*) in Abhängigkeit von deren pH-Wert (5, 6,5, 8)

Substanz	Thermische Behandlung, °C	Löslichkeit (gIon/l) in 0,1 <i>m</i> - <i>ADTE</i> bei		
		pH 5	pH 6,5	pH 8,5
LaPO ₄	120	1,20	1,23	1,26
CePO ₄	120	1,40	1,44	1,46
Ce ₃ (PO ₄) ₄	120	3,52	3,51	3,17
PrPO ₄	120	1,32	1,36	1,32
NdPO ₄	120	2,84	2,82	1,97
YPO ₄	120	9,01	8,27	7,65

Tabelle 2

Zahl der Extr.	Extr. Mittel <i>ADTE</i> -Lsg.			Nach der Extraktion bzw. Dekomplexierung								
	%	pH	Ce	Eluat				Rückstand				
				La	Pr	Nd	Y	Ce	La	Pr	Nd	Y
0								40,6	19,6	18,4	11,4	10,6
1	5	8,5	74,4	2,4	5,8	1,8	17,4	2,4	39,4	17,8	14,2	0,2
2	5	6,5	1,2	0,8	26,8	70,6	—	—	82,4	11,1	6,5	—
3	2,5	5,5	—	0,6	19,2	80,2	—	—	72,3	26,4	1,3	—
4	2,5	5,0	—	0,3	81,4	18,6	—	—	98,2	1,4	0,4	—
0								44,2	7,4	29,3	—	18,6
1	5	4,5	1,8	—	—	—	98,2	40,3	38,5	31,2	—	0,3
2	2,5	8,5	94,3	13,1	2,6	—	0,1	2,1	36,0	34,6	—	—
3	2,5	5,5	—	7,6	92,4	—	—	—	98,6	1,4	—	—

Tabelle 3. Das Austauschvermögen des Cerphosphats mit verschiedenen Kationen

System: CePO ₄ + M ⁿ⁺	Austauschvermögen mVal/g
Zr ⁴⁺	13,26
Th ⁴⁺	9,14
UO ₂ ²⁺	6,39
Nb ⁵⁺	4,12
Ta ⁵⁺	3,9
Pb ²⁺	3,6
Ti ⁴⁺	2,7
Zn ²⁺	0,9
Ni ²⁺	0,04
Mn ²⁺	0,03

der Phosphate in komplexbildenden Lösungen kann zu Trennungen der Seltenen Erden durch Kombination der selektiven thermischen Zersetzung

der Phosphate mit der selektiven Extraktion sowie Fällungen durch Dekomplexierung ausgenutzt werden. In Tab. 2 sind die Ergebnisse der Untersuchungen über die Trennung der Systeme Ce—Pr—La—Y und Ce—Pr—Nd—La—YE zusammengefaßt.

Verwendung der *SE*-Phosphate als Ionenaustauscher

Die Phosphate der *SE* wirken gegenüber verschiedenen Ionen, wie z. B. Th, U, Zr, Hf, Ti, Sn, Nb und Ta, als Ionenaustauscher (Tab. 3). Besonders groß ist das Austauschvermögen der Cerit- und Yttererdenphosphate gegenüber Ce^{3+} - und Ce^{4+} -Ionen, da letztere die schwerst löslichen Phosphate bilden.

Tabelle 4. Die Phosphate der Erdalkalien und Seltenen Erden als Ionenaustauscher

System	Austauschvermögen in %
$Ca_3(PO_4)_2 + 2 Ce^{3+}$	68,7
$2 Ca_3(PO_4)_2 + 3 Ce^{4+}$	100
$Ca_3(PO_4)_2 + 2 Y^{3+}$	36,3
$LaPO_4 + Ce^{3+}$	9,6
$PrPO_4 + Ce^{3+}$	11,6
$NdPO_4 + Ce^{3+}$	26,8
$YPO_4 + Ce^{3+}$	85,0
$YEPO_4 + Ce^{3+*}$	68,6
$CePO_4 + Ce^{4+}$	68,8
$LaPO_4 + Ce^{4+}$	70,1
$PrPO_4 + Ce^{4+}$	72,1
$NdPO_4 + Ce^{4+}$	78,9
$YPO_4 + Ce^{4+}$	92,8
Monazit + Ce^{3+**}	49,0
Monazit + Ce^{4+**}	57,3
Xenotim + Ce^{4+***}	74,6

* *YE* = Yttererden.

** Aktiver Monazit.

*** Aktiver Xenotim.

In Tab. 4 sind Austauschreaktionen zwischen einzelnen Cerit- und Yttererdenphosphaten mit Ce^{3+} - und Ce^{4+} -Ionen zusammengefaßt. Aus einem aktiven Monazit mit 2,6% Yttererden kann durch Austauschreaktionen mit Ce^{3+} -Ionen der Yttererdengehalt auf 0,02% herabgesetzt werden. Die inaktiven Phosphate des Monazits und Xenotims wurden durch alkalischen Aufschluß der beiden Minerale zuerst in Hydroxide übergeführt, diese in Säure gelöst und durch Alkaliphosphat bei pH 4,5 in aktive *SE*-Phosphate übergeführt.