

Die Anwendung der thermischen Zersetzung von Verbindungen der Seltenerdelemente in O₂-Atmosphäre bei der Trennung

Von

Sw. Pajakoff

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

(Eingegangen am 16. Januar 1968)

Da die Nitrate, Carbonate, Oxalate, Citrate, Succinate, Malonate und Komplexonate des Ce, Pr und Tb sich in O₂-Atmosphäre bei wesentlich niedrigeren Temperaturen (320—360° C) als die entsprechenden Verbindungen der übrigen *SE* (500 bis 550° C) zersetzen, kann die selektive thermische Zersetzung, kombiniert mit der selektiven Extraktion der Reaktionsprodukte mit komplexbildenden Lösungen und der Fällung durch Dekomplexierung, als Grundlage für neue Trennungsmethoden verwendet werden. Trennungsschemata zur Analyse und Bearbeitung der Ceriterden sowie zur Anreicherung des U, Th, Sc, Y und anderer radioaktiver Substanzen unter Berücksichtigung der oxydierenden und katalytischen Einwirkung des Cers bei der thermischen Zersetzung einiger Verbindungen der *SE* werden vorgeschlagen.

The nitrates, carbonates, oxalates, citrates, succinates, malonates and complexonates of Ce, Pr and Tb decompose in an oxygen-atmosphere at much lower temperatures (320 to 360° C) than the corresponding compounds of the remaining rare earths (500—550° C). A new separation method, based on a selective thermal decomposition, combined with a selective extraction of the reaction products with complex forming solutions was worked out. This method is proposed for the analysis and investigation of the cerite earths, and for the enrichment of U, Th, Sc, Y and other radioactive substances.

Die heute angewendeten Trennungsmethoden für die Seltenerdelemente sind Kombinationen aus verschiedenen Verfahren wie Fällung

durch Dekomplexierung, modifizierte Kristallisation, elektrochemische Reduktion, Ionenaustausch und Flüssig—Flüssig-Extraktionen. Bei allen diesen Methoden besteht der erste Gang aus der Oxydation des Ce^{3+} zu Ce^{4+} , welches sich dann leicht durch Fällung oder Flüssig—Flüssig-extraktion abtrennen läßt. Der zweite Schritt besteht in der fraktionierten Fällung der Oxalate oder Hydroxide bzw. Fällung durch Dekomplexierung der *SE*-Aminocarbonsäurekomplexe, wodurch einerseits die *SE* in die Cerit- und Yttererdengruppe getrennt und andererseits Konzentrate einzelner *SE* erhalten werden, welche dann mittels einer der vorangeführten Methoden in reinste Form gebracht werden. Die Trennung der schwereren *SE* wird vor allem durch Ionenaustausch erzielt. Die Methode der thermischen Zersetzung der Nitrate wurde bisher zur Reingewinnung des Cers und Lanthans angewendet¹⁻³.

In vorliegender Arbeit wird nun über die Möglichkeiten der Trennung bzw. Konzentrierung der *SE* durch eine Kombination der selektiven thermischen Zersetzung mit der selektiven Extraktion durch komplexbildende Lösungen und Fällung durch Dekomplexierung berichtet.

Thermische Zersetzung der Seltenerdverbindungen in O_2 -Atmosphäre

Der Einfluß der Reaktionsatmosphäre bei der thermischen Dissoziation der *SE*-Verbindungen wurde bisher wenig beachtet. So wurde z. B. die Zersetzung in Sauerstoffatmosphäre nicht durchgeführt, obwohl sich dabei vierwertige Verbindungen bilden können, die ein selektives thermisches Verhalten zeigen⁴⁻⁶. Fast alle Veröffentlichungen stimmen darin überein, daß sich die Cerverbindungen einschließlich Cer-oxalat infolge Auftretens von Redoxreaktionen bei der thermischen Zersetzung anders verhalten als die übrigen *SE*-Elemente^{7,8}. Redoxreaktionen bei der thermischen Zersetzung anderer *SE*-Verbindungen wurden von keinem Autor erwähnt. Die Bildung einer PrO_2 -Phase bei der Zersetzung von Praseodymverbindungen wird nur durch die Oxydation

¹ L. M. Dennis und W. H. Magee, Z. Anorg. Chem. **7**, 253 (1894).

² I. K. Marsh, J. Chem. Soc. [London] **1946**, 17.

³ I. N. Ivantushin, Geokhimiya i Analytich Khimija Redkozemleny elementy. Ukr. SSR **62** (1964).

⁴ S. Stecura, Bur. Mines, RI **6616**, 7 (1965).

⁵ S. S. Moosath, J. Abraham und T. V. Swaminathan, Z. Anorg. Allgem. Chem. **324**, 90 (1963).

⁶ W. W. Wendtland, D. B. Giorgiev und G. R. Horton, J. Inorg. Nucl. Chem. **17**, 273 (1961).

⁷ V. V. Subba Rao, R. V. G. Rao und A. Biswas, J. Amer. Ceram. Soc. **47**, 356 (1964).

⁸ Sw. Pajakoff, Mh. Chem. **97**, 741 (1966).

der primär gebildeten Pr_2O_3 -Phase erklärt^{9, 10}. Bei der thermischen Zersetzung der Praseodymverbindungen in Luftatmosphäre beobachteten verschiedene Autoren ein anomales Verhalten: sie zersetzen sich viel früher als die ihnen nahe verwandten Neodymverbindungen^{11, 12}. Dieses anomale Verhalten wird von *Pajakoff*¹³ auf die Entstehung von Praseodym(IV)-Verbindungen während der thermischen Zersetzung zurückgeführt.

Es wurde nunmehr die Zersetzung der Oxalate, Carbonate, Nitrate, Citrate, Malonate und *ADTE*-Komplexe in O_2 -Atmosphäre unter stufenweiser Steigerung der Temperatur bis auf 550°C durchgeführt, wobei die Proben längere Zeit auf 250, 280, 300, 350, 400, 450, 500 und 550°C gehalten wurden. Die für diese Versuche verwendeten Salze wurden nach bekannten Vorschriften hergestellt¹⁴⁻¹⁹. Die thermische Dissoziation erfolgte in einem schwer schmelzbaren Glasrohr, das in einen Aluminiumblockofen eingesetzt war. Da in diesem Ofen gleichzeitig vier Proben unter gleichen Bedingungen behandelt wurden, konnten die Veränderungen miteinander verglichen werden^{20, 21}. Während des Dissoziationsvorganges wurden Gewichtsabnahme, $\text{CO}-\text{CO}_2$ -Entwicklung, chemische Zusammensetzung, Farbe und Redoxreaktionen beachtet. Die Reaktionsprodukte wurden auf ihren Gehalt an *SE*, aktivem Sauerstoff und auf ihr Redoxvermögen untersucht. Die Existenz von Ce^{4+} , Pr^{4+} und Tb^{4+} in den Reaktionsprodukten wurde durch spektrophotometrische Methoden festgestellt²³. Die Verwendung komplexbildender Lösungen aus Hydroxy- und Aminocarbonsäuren als selektive Mittel bei der Analyse der Produkte der Zersetzung hat sich als zweckmäßig erwiesen. In solchen Lösungen (pH 8—8,5) sind die höherwertigen Oxide, Oxidnitrate, Carbonate und Oxidcarbonate des Ce und Pr löslich²². In den Absorptionsspektren der

⁹ *I. K. Marsh*, *J. Chem. Soc. [London]* **1950**, 1819.

¹⁰ *M. M. Ambrosi* und *E. F. Lutchnikova*, *Redkozemlenyi elementy. Akad. d. Wiss. USSR, Moskau* 1963, 36.

¹¹ *J. Preiss* und *A. Rainer*, *Z. Anorg. Chem.* **131**, 387 (1923).

¹² *M. M. Ambrosi*, *E. F. Lutchnikova* und *N. I. Sidorovna*, *J. Neorg. Khim.* **5**, 366 (1960).

¹³ *Sw. Pajakoff*, *Mh. Chem.* **95**, 1115 (1964).

¹⁴ *H. H. Willard* und *L. Gordon*, *Anal. Chem.* **24**, 896 (1952).

¹⁵ *Sw. Pajakoff*, *Mh. Chem.* **97**, 735 (1966).

¹⁶ *D. J. Ryabchikov* und *E. A. Terentjeva*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **58**, 1373 (1947).

¹⁷ *R. J. Meyer*, *Z. Anorg. Chem.* **33**, 34 (1903).

¹⁸ *H. Erdmann* und *E. Wirt*, *Ann. Chem.* **361**, 200 (1908).

¹⁹ *Sw. Pajakoff*, *Allgem. u. Prakt. Chem.* **1967**, 20.

²⁰ *E. Hage*, *Chem. Fabrik* **7**, 76 (1934).

²¹ *F. Fischer*, *Brennstoffchemie* **14**, 181 (1933).

²² *Sw. Pajakoff*, *Angew. Chem.* **75**, 1111 (1963).

²³ *Sw. Pajakoff*, *Mh. Chem.* **97**, 773 (1966).

gelben Pr^{4+} -Lösung ist nur ein Absorptionsmaximum bei 315—320 nm feststellbar, während in der gelbgrünen Lösung auch bei 449, 471 und 489 nm Absorptionsmaxima auftreten, die bekanntlich für Pr^{3+} -Ionen charakteristisch sind.

Unter Zuhilfenahme der vorbeschriebenen Methoden wurde der Verlauf der Dissoziation der Nitrate, Oxalate, Carbonate, Malonate, Succinate, Citrate und Fluoride der Ceriterden untersucht und die Ergebnisse in Tab. 1 und 1a festgelegt. Die Zersetzungsprodukte bei niederer Temperatur (Tab. 1a) sind sämtlich Carbonate.

Tabelle 1

<i>SE</i> -Verbindung	Entwässerungs-Temp., °C	Beginn d. Zersetzung Temp.	Produkt	Oxidbildung Temp.	Produkt
Nitrate:					
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	220	420	LaONO_3	670	La_2O_3
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	260	410	NdONO_3	660	Nd_2O_3
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	300	450	SmONO_3	520	Sm_2O_3
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	180	260	$\text{PrO}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pr}_2\text{O}_4$	360	Pr_6O_{11}
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	150	180	$\text{CeO}(\text{NO}_3)_2 + \text{CeO}_2$	300	CeO_2
Oxalate:					
$\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	320	530	$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	800	La_2O_3
$\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	280	510	$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	670	Nd_2O_3
$\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	250	510	$\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	630	Sm_2O_3
$\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	220	320	$\text{Pr}_2\text{O}_4 \cdot 0,5 \text{CO}_2$	400	$\text{Pr}_2\text{O}_4, \text{Pr}_6\text{O}_{11}$
$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	180	280	$\text{Ce}_2\text{O}_4 \cdot \text{Ce}(\text{CO}_3)_2$	320	CeO_2
Carbonate:					
$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	320	500	$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	830	La_2O_3
$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	300	480	$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	720	Nd_2O_3
$\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	320	500	$\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	650	Sm_2O_3
$\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	230	280	$\text{Pr}_2\text{O}_4 \cdot 0,5 \text{CO}_2$	400— 450	Pr_2O_4
$\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	150	180	$\text{Ce}_2\text{O}_4 \cdot 0,5 \text{CO}_2$	350	CeO_2
Fluoride:					
$\text{LaF}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	300	500	$\text{La}_4\text{O}_3\text{F}_6$	1500	La_2O_3
$\text{NdF}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	300	920	$\text{Nd}_3\text{O}_2\text{F}_5$	1140	NdOF_6
$\text{SmF}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	300	1000	$\text{Sm}_3\text{O}_2\text{F}_5$	1200	SmOF_7
$\text{PrF}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	300	620	PrOF_2	1480	Pr_2O_3
$\text{CeF}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	300	540	CeOF_2	1280	CeO_2

Bei der thermischen Zersetzung der Ce-, Pr- und Tb-Verbindungen in O_2 -Atmosphäre treten Redoxvorgänge auf, die zu vierwertigen Ver-

Tabelle 1a

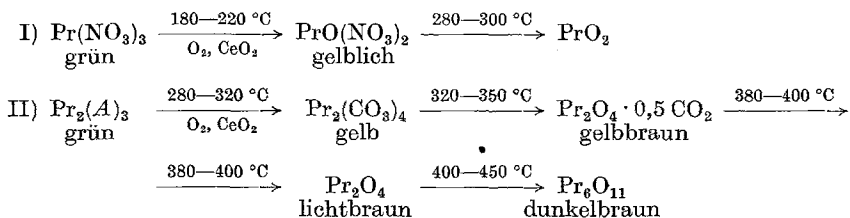
<i>SE</i> -Verbindung	Entwässerung Temp.	Beginn d. Zersetzung* Temp.	Oxidbildung Temp.
Citrate:			
$\text{La}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}$	260	330	700
$\text{Nd}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}$	230	430	650
$\text{Sm}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}$	230	430	650
$\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}$	220	320	450
$\text{Ce}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}$	190	280—300	370
Malonate:			
$\text{La}_2\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_{12} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	200	320	650
$\text{Nd}_2\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_{12} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	240	320	650
$\text{Sm}_2\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_{12} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	240	320	645
$\text{Pr}_2\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_{12} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	180	260	360
$\text{Ce}_2\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_{12} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	180	230	260
$\text{Y}_2\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_{12} \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$	220	300	600
$\text{Sc}_2\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_{12} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	180	290	360
Succinate:			
$\text{La}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	230	450	600
$\text{Nd}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	240	350	600
$\text{Sm}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	220	340	560
$\text{Pr}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	200	280	340
$\text{Ce}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	180	240	250
$\text{Y}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	180	270	420
$\text{Sc}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	180	280	370

* Zu Carbonat.

bindungen dieser Elemente führen. Die Bildung und Zersetzung dieser Verbindungen erfolgt außerordentlich rasch, so daß man keine scharfe Grenze zwischen ihren Existenzgebieten feststellen kann. Sie sind bei wesentlich niedrigerer Temperaturen zersetzlich (220° bis 320° C) als die entsprechenden dreiwertigen Verbindungen (400° bis 550° C).

Die thermische Zersetzung der Pr- und Tb-Verbindungen in O₂-Atmosphäre wird durch die Anwesenheit von Ce-Verbindungen katalytisch beeinflusst. Mit Cer im Kristallgitter sind Pr³⁺- und Tb³⁺- leicht zu Pr(IV)- und Tb(IV)-Verbindungen oxydierbar. In Tab. 2 sind Ergebnisse der Untersuchungen dieses katalytischen Einflusses des Cers zusammengefaßt.

Auf Grund thermogravimetrischer und spektrophotometrischer Untersuchungen der Reaktionsprodukte kann folgender Reaktionsverlauf angenommen werden:



(A C₂O₄²⁻, CO₃²⁻, Citrat, Malonat oder Succinat)

Tabelle 2. Katalytischer Einfluß des Cers auf die Oxydation und thermische Zersetzung von Salzen des Pr und Tb (Ce wurde mitgefällt)

Verbindung des Pr oder Tb	Beginn der Zersetzung		Oxidbildung	
	ohne Ce-Verb. °C	mit Ce-Verb. °C	ohne Ce-Verb. °C	mit Ce-Verb. °C
Nitrates:				
Pr(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	260	220	360	320
Tb(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	260	220	360	320
Oxalates:				
Pr ₂ (C ₂ O ₄) ₃ · 10 H ₂ O	320	280	400	340
Tb ₂ (C ₂ O ₄) ₃ · 10 H ₂ O	320	280	400	350
Carbonates:				
Pr ₂ (CO ₃) ₃ · 2 H ₂ O	280	240	450	360
Tb ₂ (CO ₃) ₃ · 2 H ₂ O	280	240	450	380
Citrate:				
PrC ₆ H ₅ O ₇ · 3,5 H ₂ O	320	300	450	400
TbC ₆ H ₅ O ₇ · 3,5 H ₂ O	320	300	450	405
Malonates:				
Pr ₂ C ₉ H ₆ O ₁₂ · 6 H ₂ O	260	220	360	300
Tb ₂ C ₉ H ₆ O ₁₂ · 6 H ₂ O	260	220	360	300
Succinate:				
Pr ₂ C ₁₂ H ₁₂ O ₁₂ · 4 H ₂ O	280	260	340	320
Tb ₂ C ₁₂ H ₁₂ O ₁₂ · 4 H ₂ O	280	260	340	320

Thermische Zersetzung der SE-Nitrates in Alkalinitratschmelze

Diese Methode wurde bereits früher bei der Abtrennung einiger SE-Elemente angewendet. So entwickelten *Marsh, Brauner, Dennis* und

Ivantushin die Abtrennung des La bei 420—490° C²⁴⁻²⁹. Durch den Nachweis vierwertiger Verbindungen von Ce, Pr und Tb ist erwiesen, daß deren Oxidfällung durch Valenzwechsel erfolgt³⁰.

Bei der Entstehung vierwertiger Verbindungen des Ce, Pr und Tb in Alkalinitratschmelze wirken einige Zusätze als Oxydationsmittel, Katalysatoren und sogar als Stabilisatoren, wie aus Tab. 3 ersichtlich ist. Die Oxydation von Pr(III) zu Pr(IV) in Alkalinitratschmelze erfolgt viel intensiver, wenn man Sauerstoff unter Druck anwendet. Im Autoklaven, bei 20 atü und 280° C, erfolgt nach 3stdg. Reaktionsdauer eine quantitative Zersetzung unter Bildung von PrO₂. Die Zusätze von CeO₂ bzw. (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆] und auch PrO₂ bzw. Pr₆O₁₁ katalysieren die Zersetzung. Dieses Verhalten des Pr(NO₃)₃ in oxydierender Alkalinitratschmelze ermöglicht die Abtrennung von La und Nd.

Tabelle 3. Thermische Zersetzung des Praseodymnitrats in Alkalinitratschmelze in oxydierender Atmosphäre bei Zugabe von Oxydationsmittel

Oxydationsmittel	Reaktionsbedingungen		Oxydierte Menge Pr
	°C		im unlöslichen Rückstand, %
Pr(NO ₃) ₃	280	3 Stdn.	0
Pr(NO ₃) ₃	320	3 Stdn.	16,2
Ce(NO ₃) ₃	280	3 Stdn.	31,4
Ce(NO ₃) ₃	320	3 Stdn.	78,3
Ce(NO ₃) ₃	400	3 Stdn.	96,8
Pb(NO ₃) ₂	320	3 Stdn.	59,8
Mn(NO ₃) ₂	320	3 Stdn.	71,4
MnO ₂	320	3 Stdn.	71,4
UO ₂ (NO ₃) ₂	320	3 Stdn.	82,6
UO ₃	320	3 Stdn.	64,4
PdO ₂	280	3 Stdn.	67,7
Ce(NO ₃) ₃	280	20 atü/O ₂	91,4
Ce(NO ₃) ₃	320	20 atü/O ₂	98,7
PrO ₂	280	20 atü/O ₂	67,8
Pr ₆ O ₁₁	280	20 atü/O ₂	37,1
MnO ₂	280	20 atü/O ₂	80,4
PdO ₂	280	20 atü/O ₂	96,3

²⁴ *I. K. Marsh*, J. Chem. Soc. [London] **1946**, 17.

²⁵ *W. W. Wendiland*, Anal. Chim. Acta **15**, 435 (1956).

²⁶ *R. J. Meyer* und *F. Ross*, Ber. dtsh. Chem. Ges. **35**, 3740 (1902).

²⁷ *Sw. Pajakoff*, Mh. Chem. **94**, 404 (1963).

²⁸ *W. Sundermeyer*, Angew. Chem. **77**, 6, 241 (1965).

²⁹ *V. K. Valtsev* und *A. A. Kamarzin*, Redkozemlenyi elementy. Akad. Nauk USSR., Moskau 1963, 89.

³⁰ *Sw. Pajakoff*, Mh. Chem. **95**, 1108 (1964).

Bei der thermischen Zersetzung der Nitrate in Alkalinitratschmelze können die gewünschten Produkte leicht und quantitativ aus der erkalteten Schmelze erhalten werden durch gesättigte Alkalinitritlösungen, mit Harnstoff eingestellte Alkalinitratlösungen, organische Lösungsmittel oder komplexbildende Lösungen.

Extraktionen mit organischen Lösungsmitteln und komplexbildenden Lösungen sind erst in der letzten Zeit angewendet worden. So bleiben z. B. bei Behandlung der abgekühlten NaNO_3 — KNO_3 -Schmelze der Ceriterdengemische nach der thermischen Zersetzung in O_2 -Atmosphäre bei 300 — 320°C mit unverdünntem Tributylphosphat die Oxide bzw. Oxidnitate des Ce, Pr und Tb zurück, während die unzersetzten Nitrate der restlichen *SE* in die organische Phase übergehen und dann durch Variieren der Acidität der Lösung reextrahiert werden.

Die Extraktion der Reaktionsprodukte mit Komplexbildnern löst die unzersetzten Nitrate. Durch selektive Dekomplexierung werden die einzelnen *SE*-Verbindungen abgetrennt bzw. angereichert.

Über die Löslichkeit von schwerlöslichen Verbindungen der *SE* in komplexbildenden Lösungen

In den Tab. 4 und 5 sind Versuchsergebnisse über die Löslichkeit (in mg/l bzw. gIon/l) einiger schwerlöslicher Verbindungen in $0,1m$ -*ÄDTE* angegeben. Die Werte in Tab. 5 beziehen sich auf eine 4 Stdn. dauernde Behandlung mit der *ÄDTE*-Lösung.

Die Untersuchungen sollen dazu dienen, Trennungen der *SE* durch Kombination der selektiven thermischen Zersetzung mit der selektiven Extraktion und mit Fällungen durch Dekomplexierung zu erzielen. Gerade bei der thermischen Zersetzung entstehen uneinheitliche Reaktionsprodukte, die sich durch verschiedene Löslichkeit und verschiedene Komplexbildungsgeschwindigkeit charakterisieren. Dies trifft besonders bei Nitraten, Oxalaten, Carbonaten, Citraten, Malonaten, Succinaten und Komplexonaten der *SE* in O_2 -Atmosphäre zu. Durch die verschiedene Löslichkeit dieser Reaktionsprodukte in komplexbildenden Lösungen ist bereits eine wirkungsvolle Vortrennung möglich.

Die Auflösung schwerlöslicher Verbindungen kann auch mit Metallsalzlösungen erfolgen, wenn das zugefügte Kation mit dem Anion der schwerlöslichen Verbindung wasserlösliche, stabile Komplexe bildet³¹. Wird aber in eine schwach angesäuerte Aufschlammung der auch in verd. Säuren schwerlöslichen Verbindung ein Komplexbildner für das

³¹ K. Peters, Angew. Chem. **68**, 346 (1956); Österr. Pat. 200 108 vom 25. August 1958.

Anion eingetragen, so erfolgt bei gelinder Wärme quantitative Auflösung. Ursache ist die Verschiebung des Gleichgewichtes durch die Bildung von Komplexen zwischen dem zugefügten Metallion und dem Anion der schwerlöslichen Verbindung. Beispiele sind die Auflösung der Oxalate und Fluoride der *SE* in Al^{3+} -, Fe^{3+} -, Cr^{3+} -, Be^{2+} -, B^{3+} -, Zr^{4+} -, Hf^{4+} - und Nb^{5+} -Lösungen und der Phosphate der *SE* in Alkalimolybdat- und Alkaliwolframat-Lösungen. Die Auflösung in Alkalimolybdatlösung von pH 1 bis 2 beruht auf der Bildung von Heteropolysäuren. Von allen *SE*-Oxalaten zersetzen sich nur die Oxalate des Ce und Pr bei $320\text{--}340^\circ\text{C}$ in O_2 -Atmosphäre unter Bildung der Oxide des Ce und Pr. Mit verd. Al-Salzlösung können aus dem so behandelten Reaktionsgemisch die unzersetzten *SE*-Oxalate herausgelöst werden, während die Oxide des Ce und Pr ungelöst bleiben.

Tabelle 4. Löslichkeit einiger *SE*-Verbindungen bei 20°C in $0,1m\text{-}\dot{A}DTE$ -Lösungen in Abhängigkeit von deren pH-Wert

Substanz	Therm. Vorbehandlung, $^\circ\text{C}$	Löslichkeit (gIon/l) in $0,1m\text{-}\dot{A}DTE$ bei		
		pH 5	pH 6,5	pH 8,5
La_2O_3	720	0,07	1,14	2,81
CeO_2	550	0,098	0,098	0,95
Nd_2O_3	720	2,08	5,97	9,21
Pr_6O_{11}	720	1,16	3,17	7,97
Y_2O_3	720	18,60	22,80	24,64
$\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	120	1,26	3,09	6,22
$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	120	0,68	3,26	4,99
$\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	120	3,18	5,96	7,56
$\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	120	7,84	3,06	9,12
$\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	120	13,92	13,92	13,92
LaF_3	120	0,063	0,063	1,14
CeF_3	120	0,099	0,099	0,68
PrF_3	120	0,52	0,52	1,16
NdF_3	120	0,39	0,187	2,09
YF_3	120	4,36	5,63	5,97
CeF_4	120	5,08	5,70	4,87
PrF_4	120			2,8
LaPO_4	120	1,20	1,23	1,26
CePO_4	120	1,40	1,44	1,46
$\text{Ce}_3(\text{PO}_4)_4$	120	3,52	3,51	3,17
PrPO_4	120	1,32	1,36	1,32
NdPO_4	120	2,84	2,82	2,97
YPO_4	120	9,01	8,27	7,65

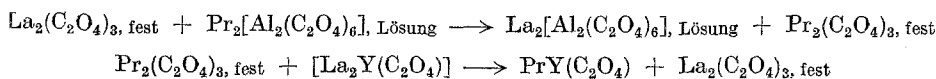
Tabelle 5. Die Löslichkeit einiger *SE*-Verbindungen in 0,1*m*-*ÄDTE*-Lösung (pH 8,5) in Abhängigkeit von der Vorbehandlung

Substanz	Therm. Vorbehandlung bei °C	mg/l	Löslichkeit in gIon/l
CeF ₃	120	960	0,68
	200	270	0,19
	400	245	1,17
	600	60	0,042
PrF ₃	120	1 620	1,16
	200	1 020	0,76
	400	300	0,21
	600	190	0,14
NdF ₃	120	2 605	2,09
	200	1 575	1,13
	400	440	0,32
	600	20	0,014
YF ₃	120	9 790	5,98
	200	9 670	5,90
	400	3 340	1,94
	600	685	0,42
LaPO ₄	120	2 160	1,26
	200	320	0,19
	400	450	0,26
	600	90	0,052
CePO ₄	120	2 425	1,46
	200	750	0,45
	400	840	0,50
	600	120	0,11
PrPO ₄	120	2 200	1,32
	200	1 800	1,07
	400	1 030	0,62
	600	225	0,13
NdPO ₄	120	4 930	2,97
	200	2 670	1,61
	400	1 480	0,83
	600	395	0,19
YPO ₄	120	15 845	7,65
	200	13 810	6,68
	400	11 745	5,67
	600	6 190	4,31
YEPO ₄	120	9 460	—
	200	6 740	—
	400	8 430	—
	600	7 380	—

Selektive thermische Zersetzung als Vorstufe bei der Trennung der *SE* durch Extraktion und Fällungen durch Dekomplexierung

Die verschiedene Löslichkeit einiger schwerlöslicher Verbindungen der *SE* in komplexbildenden Lösungen und ihr selektives Verhalten bei der thermischen Zersetzung in O₂-Atmosphäre kann zur Entwicklung neuer Trennungsmethoden ausgenützt werden. Bei den Extraktionen übernehmen die schwerlöslichen Verbindungen der *SE* die Rolle eines Ionenaustauschers und die komplexbildende Lösung die Rolle des Eluierungsmittels. Wie bei den üblichen Ionenaustauschvorgängen beeinflussen auch hier die Parameter des Eluierungsmittels wie pH-Wert, Konzentration, Temperatur und Beschaffenheit des Ionenaustauschers, den Trennungsgang. Als Eluierungsmittel für die Oxalate und Fluoride der *SE* werden am besten verd. Al-Salzlösungen (0,1—0,01*m*) oder verd. *ÄDTE*- bzw. Ammoniumcitratlösungen (0,1—0,01*m*) von verschiedenem pH-Wert verwendet. Bei der direkten Einwirkung der Metallsalzlösung bzw. komplexbildenden Lösung auf die Verbindungen der *SE* entstehen Komplexe wechselnder Zusammensetzung (einfache Komplexe, Komplexe mit gemischten Liganden und polynucleare Komplexe), welche in Austausch- und Verdrängungsreaktionen mit der festen Phase stehen. Diese sind für die Trennungsvorgänge von entscheidender Bedeutung und verlaufen beim Säule-Verfahren vollständiger als beim Satzverfahren.

Als Beispiele seien die Austauschreaktionen zwischen La₂(C₂O₄)₃ und Pr₂[Al₂(C₂O₄)₆] sowie (Ln^I)³⁺ + (Ln^{II})₂Y(C₂O₄) angeführt:



Die Verbindungen der Type Ln₂[Al₂(C₂O₄)₆] wurden erstmalig von K. Peters synthetisiert²¹. Die Reaktionsprodukte, die bei der thermischen Zersetzung entstehen, sind für Stufenextraktionen mit Hydroxycarbon- und Aminocarbonsäurelösungen besonders geeignet, da durch die thermische Behandlung die Unterschiede in der Löslichkeit und im Austauschvermögen größer werden. In Tab. 6 sind die optimalen pH-Werte bzw. Konzentrationen von Eluierungsmitteln für einige Salze und deren Reaktionsprodukte nach der thermischen Zersetzung in O₂-Atmosphäre zusammengefaßt.

Die quantitative Abtrennung des La, Nd und Sm durch Dekomplexierung der Ceriterden—*ÄDTE*-Komplexe wird durch Ce und Pr gestört, da sich die Zersetzungsgebiete überschneiden. Die mengenmäßige Verteilung der *SE* in der in zwei Stufen durchgeführten Dekomplexierung und die pH-Werte, bei welchen die fraktionierte Zersetzung der Komplexe erfolgt, sind in Tab. 7 angegeben. Zur Ermittlung der

Tabelle 6. Optimale pH-Werte bzw. Konzentrationen des Eluierungsmittels für einige Verbindungen der SE und deren Reaktionsprodukte nach der thermischen Zersetzung in O₂-Atmosphäre

System	Verbindung	Zersetzungs- temp., °C	Extraktions- mittel	pH	Reaktionsprodukte Rückstand	Eluat
Ce—Pr—La	Nitrat	360	2,5proz.-ÄDTE	8	Ce, Pr	La
Ce—Pr—Nd—La	Nitrat	360	2,5proz.-ÄDTE	8,5	Ce, Pr	La, Nd
Ce—Pr—Y	Nitrat	360	2,5proz.-ÄDTE	8,5	Ce, Pr	La, Y
Ce—Pr—La—Y	Nitrat	360	2,5proz.-ÄDTE	4,2	Ce, Pr, La	Y
Ce—Pr—La—Y	Nitrat	360	2,5proz.-ÄDTE	8—8,5	Ce, Pr	La, Y
Ce—Pr—La	Carbonat	320	2,5proz.-ÄDTE	8	Ce, Pr	La
Ce—Pr—La	ÄDTE	320	0,1 <i>m</i> -NH ₄ OH	8,5	Ce, Pr	La
Ce—Pr—La—Y	ÄDTE	320	0,1 <i>m</i> -NH ₄ OH	4,2	Ce, Pr, La	Y
Ce—Pr—La—Y	ÄDTE	320	0,1 <i>m</i> -NH ₄ OH	8	Ce, Pr	La, Y
Ce—Pr—Nd—La	Succinat	340	2,5proz.-ÄDTE	8,5	Ce, Pr	La, Nd
Ce—Pr—La—Nd—Y	Succinat	340	2,5proz.-ÄDTE	8,5	Ce, Pr	La, Nd, Y
Ce—Pr—La	Oxalat	360	2,5proz.-ÄDTE	8,5	Ce, Pr	La
Ce—Pr—La	Oxalat	360	0,1 <i>m</i> -Al(NO ₃) ₃	—	Ce, Pr	La
Ce—Pr—La	Fluorid	550	0,1 <i>m</i> -Al(NO ₃) ₃	—	La	Ce, Pr
Ce—Pr—La	Fluorid	80	2,5proz.-ÄDTE	8,5	Ce	La, Pr
Ce—Pr—La	Phosphat	200	2,5proz.-ÄDTE	8,5	Ce	La, Pr
Ce—Pr—La	Phosphat	120	2,5proz.-ÄDTE	8,5	Ce	La, Pr
Ce—Pr—La	Phosphat	120	0,1 <i>m</i> -Ammonmolybdat	2,5	La, Pr	Ce

Zersetzungsgebiete der *SE*-Komplexe mit Hydroxycarbon- und Amino-carbonsäuren wurde die potentiometrische Titration angewendet³².

Tabelle 7. Zersetzungs-pH-Werte der *SE*-Komplexe mit *NTE**, *ÄDTE** und *DTPA** und die prozentuelle Ausfällung der Fraktionen

System <i>SE</i> — <i>Y</i> * <i>SE</i> : <i>Y</i> = 1:2	I. Stufe		II. Stufe		Rest-%
	pH	% R ₂ O ₃	pH	% R ₂ O ₃	
La— <i>NTE</i>	7,52	87,6	6,45	10,4	2,0
Ce— <i>NTE</i>	7,4	81,8	6,2	12,5	5,7
Pr— <i>NTE</i>	7,08	91,3	6,18	6,4	2,3
Nd— <i>NTE</i>	6,9	82,3	6,10	11,5	6,2
Sm— <i>NTE</i>	6,10	81,8	5,8	12,5	5,7
Y— <i>NTE</i>	3,1	82,8	3,2	14,6	2,6
La— <i>ÄDTE</i>	4,82	68,3	4,2	30,3	1,4
Ce— <i>ÄDTE</i>	4,4	83,5	3,65	11,8	4,7
Pr— <i>ÄDTE</i>	4,2	91,4	3,2	4,75	3,85
Nd— <i>ÄDTE</i>	4,1	92,3	3,1	6,0	1,7
Sm— <i>ÄDTE</i>	4,0	98,5	3,1	1,5	0
Y— <i>ÄDTE</i>	3,6	98,4	2,9	1,6	0
La— <i>DTPA</i>	5,24	85,3	4,49	12,5	2,2
Ce— <i>DTPA</i>	5,03	80,8	4,80	11,6	7,6
Pr— <i>DTPA</i>	4,88	90,1	4,5	8,7	1,2
Nd— <i>DTPA</i>	4,6	88,0	4,3	10,0	2,0
Sm— <i>DTPA</i>	4,35	85,3	3,95	12,5	2,2

- * *NTE* Nitritotriessigsäure
ÄDTE Äthylendiamintetraessigsäure
DTPA Diäthylentriaminpentaessigsäure
Y Komplexbildner
SE—*Y* Seltenerdkomplex

Nach Eliminierung des Ce und Pr aus dem Ceriterdengemisch scheint die Möglichkeit einer quantitativen Abtrennung des La, Nd und Sm durch Fällung mittels Dekomplexierung gegeben, da die pH-Unterschiede der Fällungsgebiete dieser Elemente genügend groß sind. Eine Möglichkeit zur Eliminierung des Ce und Pr aus dem Ceriterdengemisch besteht in der selektiven thermischen Zersetzung einiger Salze in O₂-Atmosphäre bei 320—360° C, wobei Ce und Pr in Oxide bzw. Oxidcarbonate übergeführt werden, während die Verbindungen der übrigen *SE* unzersetzt bleiben. Aus dem Reaktionsgemisch werden dann die unzersetzten Verbindungen mit komplexbildenden Lösungen von geeignetem pH-Wert herausgelöst und das Eluat schließlich durch Fällung mittels Dekom-

³² Sw. Pajakoff, Mh. Chem. **94**, 401 (1963).

plexierung in einzelne Fraktionen zerlegt. In der Kombination der selektiven thermischen Zersetzung unter katalytischer Einwirkung des Cers mit der selektiven Extraktion besteht eine Möglichkeit, die Trennung der Ceriterden durch Fällung mittels Dekomplexierung wirksamer zu gestalten. Im Reaktionsgemisch mit vorwiegendem Ce-Gehalt (Monazit,

Schema 1

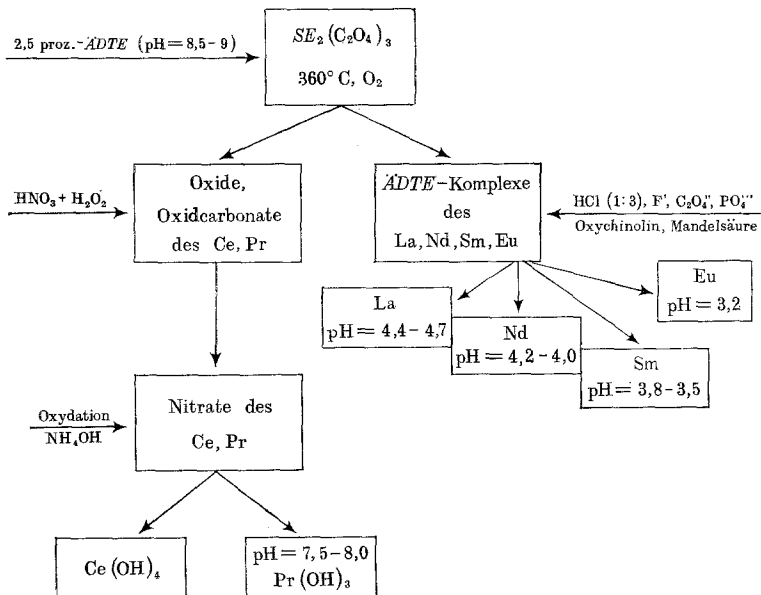


Abb. 1.

Trennung der Ceriterden über die selektive thermische Zersetzung der Oxalate bzw. Carbonate und Fällungen durch selektive Dekomplexierung der *ADTE*-Komplexe

Bastnäsit, Cerit u. a.) soll das Cer besser nicht abgetrennt werden, um seine oxydierende, katalytische und stabilisierende Wirkung auf Pr und Tb bei der thermischen Zersetzung auszunützen. Die Trennung des Gemisches Ce—Pr—Tb bereitet keine Schwierigkeiten. Ein vollständiges Trennungsschema zur Analyse und Bearbeitung der Ceriterden unter Berücksichtigung der katalytischen Einwirkung des Cers bei der thermischen Zersetzung der *SE*-Nitrates, -Oxalates oder -Carbonates ist in Abb. 1 gegeben. In Tab. 8 sind die Zersetzungsgebiete einiger *SE*-Verbindungen, geeignete Extraktionsmittel und die Fällungs-pH-Werte bei der Dekomplexierung angeführt.

Beispiele für die Trennung der *SE* durch selektive thermische Zersetzung, Extraktionen und Fällungen durch Dekomplexierungen

Trennung des Ce, Pr und Tb von den übrigen SE über die thermische Zersetzung der Nitrate in O₂-Atmosphäre

Bekanntlich sind Ce(IV)-Nitratokomplexe aus HNO₃-Lösungen mit *TBP*-Lösungen unter Bildung von neutralen Komplexen [Ce(NO₃)₄ · 2 *TBP*] extrahierbar, während die Nitrate der dreiwertigen *SE* nur in geringem Maße in die organische Phase übergehen, wodurch die Abtrennung des Ce von den übrigen *SE* ermöglicht wird³³⁻³⁷.

Nach der thermischen Zersetzung der Ceriterden-Nitrate in Alkalinitratschmelze bei 320—360°C in O₂-Atmosphäre werden umgekehrt die unzersetzten Nitrate der dreiwertigen *SE* in unverdünntem *TBP* gelöst, während die gelben Oxidnitrate und hochdispersen Oxide des vierwertigen Ce, Pr und Tb ungelöst bleiben. Besonders vorteilhaft für die Trennung des Pr

³³ D. F. Peppard, G. W. Mason, J. L. Mayer und W. J. Triskol, J. Inorg. Nucl. Chem. 4, 334 (1957).

³⁴ J. J. Kowen und R. B. Larsen, Anal. Chem. 32, 597 (1960).

³⁵ J. Danon, J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 237 (1958).

³⁶ W. I. Levin und G. V. Korpusova, Atomnaya Energija 15, 148 (1964).

³⁷ A. V. Nikolaiev, A. A. Sorokina und A. S. Maslenikova, J. Neorg. Khim. 3, 160 (1958).

Tabelle 8. Eluierung und Dekomplexierung nach der thermischen Zersetzung der *SE*-Verbindungen in O₂-Atmosphäre

System	Verbindung	Zers.-temp., °C	Extraktionsmittel	pH	Unlös. Rückst.	Dekomplexierung des Eluats bei pH				
						La	Pr	Nd	Sm	Y
Ce—Pr—La	Nitrat	360	2,5proz. <i>ADTE</i>	8,5	Ce, Pr	4,7	4,7	—	—	—
Ce—Pr—Nd—La	Nitrat	360	2,5proz. <i>ADTE</i>	8,5	Ce, Pr	4,7	—	4,0	—	—
Ce—Pr—Nd—Sm—La	Nitrat	360	2,5proz. <i>ADTE</i>	8,5	Ce, Pr	4,7	—	4,0	3,8	3,6
Ce—Pr—Nd—La	Carbonat	360	2,5proz. <i>DTPA</i>	8,5	Ce, Pr	4,9	—	4,2	—	—
Ce—Pr—Nd—La	Oxalat	380	2,5proz. <i>ADTE</i>	8,5	Ce, Pr	4,7	—	4,0	—	—
Ce—Pr—Nd—La	Succinat	360	2,5proz. <i>ADTE</i>	8,5	Ce, Pr	4,6	—	4,0	—	—
Ce—Pr—Nd—La	<i>ADTE</i>	360	0,1 <i>m</i> -NH ₄ OH	—	Ce, Pr	4,7	—	4,0	—	—
Ce—Pr—Nd—La	Citrat	360	0,1 <i>m</i> -NH ₄ OH	—	Ce, Pr	5,6	—	4,4	—	—

und Nd ist die selektive Oxydation bei der thermischen Zersetzung der Nitrate in Alkalinitratschmelze ($\text{KNO}_3 : \text{NaNO}_3 = 1 : 1$) unter 10—20 atü O_2 bei 280° C. Aus dem Reaktionsprodukt wird Neodymnitrat extrahiert, während PrO_2 ungelöst bleibt. Aus einem Reaktionsgemisch mit 13,6% Nd und 86,4% Pr erhält man ca. 86% des Pr mit einer Reinheit von 99,0%.

Die Extraktion der Reaktionsprodukte kann auch mit komplexbildenden Lösungen verschiedener pH-Werte (2,5proz. *ÄDTE*-Lösung von pH 8,5, 6 oder 4) erfolgen, aus denen dann durch Dekomplexierung die einzelnen Ceriterden voneinander getrennt werden (s. Trennungsschema in Abb. 1). Diese Methode liefert viel bessere Ergebnisse als die bisher angewendeten Verfahren der Extraktion und Fällungen. In Tab. 9 sind die Separationsfaktoren der Trennungen des La—Nd, La—Pr und Pr—Nd, wie sie nach verschiedenen Methoden erzielt worden sind, angeführt³⁸⁻⁴³.

Tabelle 9. Trennungsfaktoren der Trennungen des La—Nd, La—Pr und Pr—Nd nach verschiedenen Methoden

System	Trennungsmethode	Trennfaktor β^*	Literatur
La—Nd	basisch, Harnstoff	2,5	38
La—Nd	basisch, NH_4OH	11,6	38
La—Nd	Methyloxalat	4,9	39
La—Nd	Mandelat	14,0	73
La—Nd	therm. Zers., <i>ÄDTE</i>	18,6	Methode Schema 1
La—Pr	Carbonat	4,5	74
La—Pr	Nitrat	17,0	75
La—Pr	Methyloxalat	4,9	39
La—Pr	Mandelat	14,0	73
La—Pr	therm. Zers., <i>ÄDTE</i>	28,4	Methode Schema 1
Pr—Nd	Methyloxalat	1,32	39
Pr—Nd	Nitratschmelze	1,5—1,8	76
Pr—Nd	therm. Zers. mit Ce^{4+} als Katalysator, <i>ÄDTE</i>	19,4	Methode Schema 1

$$* \text{ Trennfaktor } \beta = \frac{\text{Konz. A/Konz. B in Teil 1}}{\text{Konz. A/Konz. B in Teil 2}}$$

Trennung des Ce, Pr und Tb von den übrigen SE über die thermische Zersetzung der Oxalate und Carbonate in O_2 -Atmosphäre

Da die Carbonate, Oxalate, Citrate, Succinate und Malonate des Ce, Pr und Tb sich in O_2 -Atmosphäre bei wesentlich niedrigerer Temperatur zersetzen als die entsprechenden Verbindungen der übrigen SE

³⁸ P. W. Selwood, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 4900 (1933).

³⁹ L. Gordon, Anal. Chem. **23**, 1811 (1951).

⁴⁰ B. Wearer, Anal. Chem. **26**, 476 (1954).

⁴¹ L. Gordon, Anal. Chem. **24**, 1453 (1952).

⁴² W. Fischer, Angew. Chem. **66**, 317 (1954).

⁴³ I. K. Marsh, J. Chem. Soc. [London] **1946**, 19.

(s. Tab. 1), kann die selektive thermische Zersetzung, kombiniert mit der selektiven Extraktion der Reaktionsprodukte mit komplexbildenden Lösungen und mit selektiver Dekomplexierung als Grundlage für eine neue Trennungsmethode der *SE* verwendet werden.

Schema 2

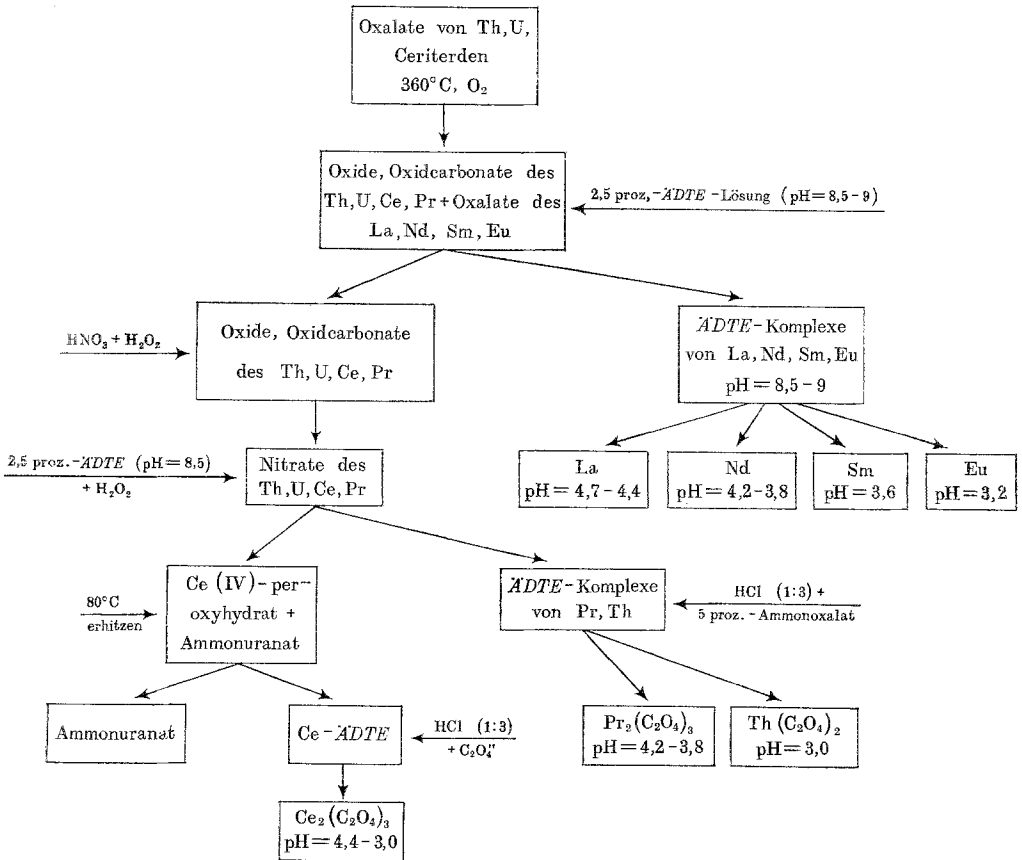


Abb. 2.

Trennung der Th- und U-haltigen Ceriterden-Mineralien über die selektive thermische Zersetzung der Oxalate und Fällungen durch selektive Dekomplexierung der *ADTE*-Komplexe

Nach alkalischem Aufschluß des feingemahlene Monazits werden die dadurch entstandenen Hydroxide der *SE* in HNO_3 (1:1) gelöst, aus der Lösung die *SE*-Carbonate mittels Ammoniumbicarbonat ausgefällt, bei 150°C entwässert und in O_2 -Atmosphäre bei 360°C thermisch behandelt, wobei Ce, Pr, Tb, Th und U in Oxide übergeführt werden. Die Carbonate des

La, Nd, Sm und Y bleiben unzersetzt und lassen sich mit 2,5proz.-*ADTE*-Lösung von pH 8,5 sehr leicht unter Bildung entsprechender *ADTE*-Komplexe lösen. Aus diesen Komplexen werden dann die einzelnen *SE* durch Dekomplexierung ausgefällt.

Ein Trennungsschema zur Analyse und Bearbeitung der U- und Th-haltigen Ceriterden wird in Abb. 2 dargestellt.

In Tab. 10 sind die Untersuchungsergebnisse der nach obigem Trennungsschema durchgeführten Analysen von Monaziten von verschiedenen Fundorten zusammengefaßt:

Tabelle 10

Herkunft	Ce ₂ O ₃ %	Pr ₂ O ₃ %	Nd ₂ O ₃ %	La ₂ O ₃ %	Sm ₂ O ₃ %	ThO ₂ %	UO ₂ %
Brasilien	32,14	3,6	8,13	14,6	1,8	7,2	0,17
Indien	27,37	4,6	10,8	18,4	2,1	10,22	0,29
N-Amerika	31,38	5,03	11,0	17,0	1,3	2,67	0,15

Trennung der SE durch thermische Zersetzung der Citrate, Malonate und Succinate in O₂-Atmosphäre

Wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, sind auch die Citrate, Malonate und Succinate des Ce und Pr bei 330—360° C in O₂-Atmosphäre zu Oxiden bzw. Oxidcarbonaten zersetzbar, während diese Salze der übrigen *SE* bei diesen Temperaturen noch stabil sind. Durch Behandlung der Reaktionsprodukte in 2,5proz. *ADTE* oder 2,5proz. Ammoniumcitratlösung von pH 8,5 werden die Citrate, Malonate und Succinate des La, Nd und Sm in *ADTE*- bzw. Citratokomplexe übergeführt, während die Oxide bzw. Oxidcarbonate des Ce und Pr ungelöst bleiben. Die weitere Abtrennung des La, Nd und Sm erfolgt mittels Dekomplexierung nach Trennungsschema Abb. 1.

Trennung der SE durch Kombination der selektiven thermischen Zersetzung der Oxalate, Fluoride und Phosphate der SE und der Extraktion der Reaktionsprodukte mit Metallsalzlösungen

Die bei 340—360° C in O₂-Atmosphäre thermisch behandelten Ceriterdenoxalate bestehen aus Oxiden und Oxidcarbonaten des Ce und Pr sowie aus unzersetzten Oxalaten der übrigen *SE*. Mit verdünnter Aluminiumnitratlösung (0,01—0,1*m*) werden die unzersetzten Oxalate herausgelöst, während die Oxide des Ce und Pr ungelöst bleiben. Aus dieser Lösung werden dann durch fraktionierte Fällung mit 2,5proz. Ammonoxalatlösung drei Fraktionen erhalten, die Konzentrate von La, Nd und Sm darstellen. Das La-Konzentrat enthält 70% des gesamten La mit einer Reinheit von 98,6—99%.

Das Reaktionsprodukt kann auch als Ionenaustauscher verwendet werden, mit Aluminiumnitratlösung als Fluierungsmittel. Man erhält so über 80% des gesamten La mit einer Reinheit von 99%.

Die Fluoride der *SE* erleiden bei der thermischen Behandlung bei 500—550° C in O₂-Atmosphäre eine Verschiebung der Zusammensetzung und Löslichkeiten in Al-Salz- und Borsäurelösungen. Bei dieser Temperatur verwandelt sich z. B. LaF₃ in La₄O₃F₆, welches in verd. Al-Salz- oder Borsäurelösung bei der Eluierung ungelöst bleibt.

Bei der thermischen Behandlung der Phosphate und Molybdate der Ceriterden bei 300—330° C in O₂-Atmosphäre tritt eine selektive Oxydation von Ce³⁺ in Ce⁴⁺ ein. Durch Eluierung der so behandelten Phosphate und Molybdate mit 2,5proz. Ammonmolybdatlösung oder Alkaliphosphatlösungen von pH 2—2,5 wird Ce leicht selektiv als Heteropolysäurekomplex herausgelöst.