

## Über die vierwertigen Verbindungen des Praseodyms, 5. Mitt.:

Die Bildung des Praseodym(IV)-Oxalats bei der thermischen Zersetzung des Praseodym(III)-Oxalats in Sauerstoff-Atmosphäre und Ausnützung dieses Effektes bei der Trennung der Seltenerdmetalle

Von

**Sw. Pajakoff**

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

Mit 6 Abbildungen

*(Eingegangen am 5. Juli 1967)*

Bei der thermischen Dissoziation des Praseodym(III)-Oxalats in Sauerstoff-Atmosphäre entstehen intermediär Praseodym(IV)-Oxalat bzw. Praseodym(IV)-Carbonat, welche sich bei wesentlich niedrigerer Temperatur (310—330° C) zersetzen als die Oxalate der dreiwertigen Seltenen Erden (> 400° C). Isomorph eingebautes Cer im Praseodymoxalatgitter katalysiert den Oxydationsvorgang. Die selektive thermische Zersetzung der Oxalate des Ce, Pr und Tb ermöglicht eine wirkungsvolle Trennung dieser Elemente von den übrigen Seltenen Erden durch Extraktion mit komplexbildenden Lösungen und durch Fällungen mittels De-komplexierungen.

In the thermal dissociation of praseodymium(III)-oxalate under oxygen, praseodymium(IV)-oxalate or praseodymium(IV)-carbonate are being formed, which decompose at much lower temperature (310—330° C) than the oxalates of trivalent rare-earth elements (400° C). Cerium, built-in isomorphously in the lattice of the praseodymium-oxalate catalyzes the oxidation process. The selective thermal decomposition of the oxalates of Ce, Pr, and Tb enables an effective separation of these elements from the other rare-earth elements by extraction with complex forming solutions, followed by precipitation from these solutions.

Die Angaben über die Zersetzungsgebiete der Oxalate der Seltenerdmetalle sind unterschiedlich<sup>1</sup>.

Für die nahe verwandten Elemente Praseodym und Neodym werden fast die gleichen Zersetzungstemperaturen angegeben. Aus den differentialthermogravimetrischen Kurven der Oxalate des Neodyms und Praseodyms ist ein unterschiedliches Verhalten ersichtlich, welches nur durch die verschiedene Stabilität von  $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  erklärt werden kann<sup>2</sup>.

Nach *Ambrosi* entsteht bei der thermischen Zersetzung des Praseodym(III)-Oxalats Praseodym(III)-Carbonat, welches sich dann über die  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Phase bei  $550^\circ\text{C}$  in  $\text{PrO}_2$  bzw.  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  umwandelt<sup>3</sup>. Viele Autoren haben bereits festgestellt, daß sich Pr(III)-Carbonat bei der thermischen Zersetzung anders verhält als das ihm nahe verwandte Neodymcarbonat, ohne dieses anormale Verhalten näher zu diskutieren<sup>4</sup>.

Wenn also behauptet wird, daß sich Praseodymcarbonat bei der thermischen Zersetzung anders verhält als die übrigen dreiwertigen Carbonate der Seltenerdmetalle, dann müßte auch Praseodym(III)-Oxalat, dessen thermische Zersetzung über Carbonat verläuft, dieses anormale Verhalten zeigen. Rein orientierende Versuche einer thermischen Zersetzung des Praseodym(III)-Oxalats in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre ergaben, daß dabei Praseodym(IV)-Oxalat bzw. Praseodym(IV)-Carbonat als intermediäre Verbindungen entstehen. In vorliegender Arbeit wird nun über die thermische Zersetzung des Praseodym(III)-Oxalats in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre, über den Reaktionsmechanismus dieser Zersetzung und über die Ausnützung seines Verhaltens bei der Entwicklung neuer Trennungsmethoden berichtet.

<sup>1</sup> *S. S. Moosath, J. Abraham, T. V. Swaminathan*, Z. Anorg. allgem. Chem. **324**, 90—105 (1963); *W. W. Wendtland*, Analyt. Chem. **30**, 56, 58 (1958); **31**, 408 (1959); *P. Caro, J. Lories*, J. Rech. Centre natl. Rech. sci. **39**, 107 (1957); (Chem. Abstr. **1958**, 11 641 g); *M. V. Padmanabhan, S. C. Saraiya* und *A. K. Sundaram*, J. Inorg. Nucl. Chem. **12**, 356 (1960); *A. Glasner* und *M. Steinberg*, J. Inorg. Nucl. Chem. **16**, 279 (1961); *O. K. Srivastava* und *A. R. Vasudeva Murthy*, J. Sci. Ind. Res. [India] **19 B**, 364 (1960); **20 B**, 96, 525 (1961); *V. V. Subba Rao, R. V. G. Rao* und *A. B. Biswas*, J. Amer. Ceram. Soc. **47**, Nr. 7, 356 (1964); *S. Stecura*, Bur. Mines, RI 6616, 7 (1965).

<sup>2</sup> *S. S. Moosath, J. Abraham* und *T. V. Swaminathan*, Z. Anorg. allgem. Chem. **324**, 90 (1963); *W. W. Wendtland, D. B. Giorgiev* und *G. R. Horton*, J. Inorg. Nucl. Chem. **17**, 273 (1961); *J. S. Savitskaya, N. N. Tvorogov* und *S. V. Kalabuchova*, J. Neorg. Khim. **7**, 2029 (1962).

<sup>3</sup> *M. N. Ambrosi* und *E.-F. Lutschnikova*, Redkozemlenyi elementy, Akad. Nauk USSR, Moskau (1963), 36.

<sup>4</sup> *J. Preiss* und *A. Rainer*, Z. anorg. Chem. **131**, 387 (1923); *M. N. Ambrosi, E. F. Lutschnikova* und *M. I. Sidorowna*, J. Neorg. Khim. **5**, 366 (1960); Chem. Abstr. **55**, 3264.

### Thermische Zersetzung des Praseodym(III)-Oxalats in Sauerstoffatmosphäre

Aus Praseodymnitratlösung wurde bei pH 2—3 und 80° C mit 0,1 mol Oxalsäurelösung Praseodymoxalat ausgefällt, filtriert und bei 120° C getrocknet. Die thermische Zersetzung des  $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  erfolgt im Sauerstoffstrom unter stufenweiser Steigerung der Temperatur bis zu 550° C, wobei die Proben längere Zeit (bis zu 4 Std.) auf bestimmten Temperaturen (250, 280, 300, 330, 350, 400° C) gehalten werden. Es wurde die gleiche Apparatur wie bei der thermischen Zersetzung der Seltenen Erdencarbonate verwendet<sup>5</sup>. Während des Zersetzungs Vorganges wurde die Gewichtsabnahme, die  $\text{CO}_2$ - und  $\text{CO}$ -Entwicklung, die Farbveränderung, die Redoxreaktionen und die chemische Zusammensetzung festgestellt. Die Reaktionsprodukte wurden auf ihren Gehalt an Seltenen Erden,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , aktiven Sauerstoff und Redoxvermögen nach bereits beschriebenen Methoden<sup>6-9</sup> untersucht.

Besonderes Augenmerk wurde dem Verhalten der Reaktionsprodukte gegenüber komplexbildenden Lösungen während der thermischen Zersetzung gewidmet, um das Gebiet der Carbonatphase und eventuelle Bildung von Praseodym(IV)-Verbindungen festzustellen.

### Nachweis einer intermediären Bildung von Praseodym(IV)-Oxalat und Praseodym(IV)-Carbonat in den Reaktionsprodukten während der thermischen Zersetzung

*Peters* nützte die auflösende Wirkung der Aluminiumsalze auf die Oxalate der Seltenen Erden dazu aus, wirkungsvolle Methoden zur Trennung der Seltenen Erden zu entwickeln<sup>10</sup>.

Die Auflösung der Oxalate der Seltenen Erden in Aluminiumsalzlösung verläuft unter Bildung von Komplexen, über deren chemisches Verhalten und Zusammensetzung in einer anderen Arbeit ausführlich berichtet wird. In vorliegender Arbeit werden nur die Absorptionsspektren der Praseodymoxalatokomplexe in Abb. 1 gezeigt, aus welchen ersichtlich ist, daß die charakteristischen Absorptionsmaxima des Pr(III) bei 444,

<sup>5</sup> Sw. Pajakoff, Mh. Chem. **97**, 733 (1966).

<sup>6</sup> S. J. Lyle und M. D. M. Rahmann, Talanta **1963**, 1177.

<sup>7</sup> W. Prandtl und F. Huttner, Z. anorg. Chem. **149**, 241 (1925); G. J. Golowna, Redkozemlenyi elementy, Akad. Nauk USSR, Moskau (1963)

<sup>8</sup> L. M. Kullberg und M. N. Ambrosi, J. analit. Khim. **7**, 234 (1952); Chem. Abstr. **47**, 1534.

<sup>9</sup> M. N. Ambrosi, Redkozemlenyi elementy, Akad. Nauk USSR, Moskau (1959); Sw. Pajakoff, Mh. Chem. **94**, 486 (1963).

<sup>10</sup> K. Peters, Angew. Chem. **68**, 346 (1956); Öst. Pat. 200108 vom 25. Oktober 1958.

468 und 481 nm nach größeren Wellenlängen (449, 470 und 485 nm), unter gleichzeitiger Schwächung der Intensität, verschoben werden. Die Löslichkeit der Oxalate der Seltenen Erden in Aluminiumsalzlösung kann auch bei der Entwicklung einer Methode zur Analyse der bei der thermischen Zersetzung entstandenen Reaktionsprodukte ausgenützt werden.

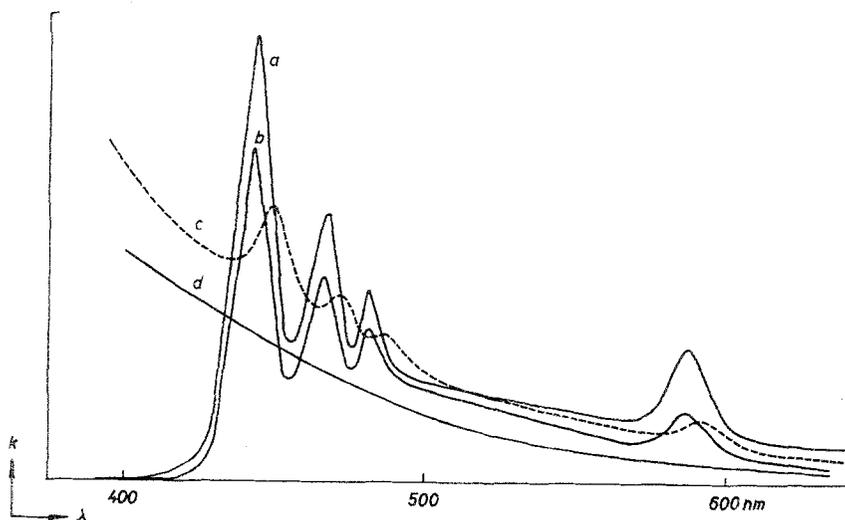


Abb. 1. Absorptionsspektren von Pr(III)- und Pr(IV)-Verbindungen. a) Pr(III)-Nitrat; b) Pr(III)-Oxalato-Nitrato-Komplex  $[\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ , gelöst in  $0,1m\text{-Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung; c) Pr(III)-Oxalato-Komplex  $[\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ , gelöst in  $0,1m\text{-Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ -Lösung; d) Pr(IV)-ÄDTE-Komplex, hergestellt durch Auflösen der Reaktionsprodukte aus der thermischen Zersetzung des  $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  bei  $340^\circ\text{C}$  in  $0,1m\text{-ÄDTE}$ -Lösung vom pH 8,5

Bei der Bildung von Carbonaten, Oxidcarbonaten und Oxiden lösen sich diese nicht auf und werden durch Zentrifugieren von der flüssigen Phase abgetrennt. Die Analyse der Reaktionsprodukte wird wie folgt durchgeführt:

Die Probe (0,2—0,5 g) wird mit 10—15 ml  $0,1m\text{-Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung 30 bis 45 Min. unter intensiver Durchmischung am Wasserbad behandelt. Reines Oxalat löst sich dabei glatt auf, während eventuell vorhandene Carbonate und Oxide unlöslich bleiben.

Die unlöslichen Reaktionsprodukte wurden auf ihren Gehalt an  $\text{SE}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , aktivem Sauerstoff und auf ihr Redoxvermögen untersucht. Im Filtrat wurde der Zustand der Praseodymionen spektrophotometrisch ermittelt.

## Spektrophotometrischer Nachweis von Praseodym(IV) in den Reaktionsprodukten

Wie schon berichtet<sup>11, 12</sup> sind  $\text{PrO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  und Pr(IV)-Carbonat in ÄDTE- oder Citronensäurelösung von pH 7—8 unter Bildung von gelb bis gelblichgrünen Komplexen löslich.

In den Absorptionsspektren der gelben Pr-Lösung fehlen die für Pr(III) charakteristischen Maxima bei 444, 468 und 481 nm. In der gelblichgrünen Lösung sind diese Maxima nur von schwacher Intensität und sehr verschwommen.

Bei der chemischen Analyse der bei der thermischen Zersetzung des Praseodymoxalats in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre entstandenen Reaktionsprodukte erwies sich deren Auflösung in komplexbildenden Lösungen als sicherer Beweis für die Existenz von Praseodym(IV)-Ionen.

Unter Zuhilfenahme dieser Methode wurde in dem schwachgelben Produkt der Reaktion bei 300—320° C Praseodym(IV)-Oxalat und Praseodym(IV)-Carbonat festgestellt. Der Nachweis des Praseodym(IV)-Oxalats neben Praseodym(IV)-Carbonat wurde durch Auflösung des Reaktionsproduktes in 0,1 *m*-Aluminiumnitratlösung erbracht. Praseodym(IV)-Oxalat löst sich sehr leicht unter Bildung einer gelben Lösung auf, in welcher die für Praseodym(III) charakteristischen Absorptions-Maxima vollkommen fehlen (Abb. 1). Der Verlauf der Dissoziation des Praseodym(III)-Oxalats in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre ist unter Aufzeichnung des Gewichtsverlustes, der Farbveränderung, des Verhaltens gegenüber komplexbildenden Lösungen, der Redoxreaktionen und der Zusammensetzung in Tab. 1 und 2 ersichtlich.

Aus diesen Tab. ist ersichtlich, daß die thermische Dissoziation des Praseodymoxalats in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre bei 320—380° C über Redoxvorgänge verläuft, wobei sich Oxalate und Carbonate des Pr(IV) bilden. Die Existenz des Pr(IV) in diesen Verbindungen wurde spektrophotometrisch sicher festgestellt. Die Reaktionsprodukte sind in 0,1 *m*-ÄDTE-Lösung von pH 8,5 leicht löslich und nehmen eine gelbe Farbe an. In den Absorptionsspektren dieser Lösungen fehlen die für Praseodym(III) charakteristischen Maxima. Das primär gebildete Pr(IV)-Oxalat zersetzt sich außerordentlich rasch, so daß man keine scharfe Grenze zwischen den Existenzgebieten des Pr(IV)-Oxalats und Pr(IV)-Carbonats feststellen kann. Praseodym(IV)-Carbonat zersetzt sich weiter in Oxidcarbonat ( $\text{Pr}_2\text{O}_4 \cdot \text{CO}_2$  und  $\text{Pr}_2\text{O}_4 \cdot 0,5 \text{CO}_2$ ), welches in einem breiten Temperaturintervall stabil bleibt. Bei 380—400° C besteht das Reaktionsprodukt hauptsächlich aus  $\text{Pr}_2\text{O}_4$ .

<sup>11</sup> Sw. Pajakoff, Angew. Chem. **75**, 1111 (1963).

<sup>12</sup> Sw. Pajakoff, Österr. Chemiker-Ztg. **66**, 317 (1965).

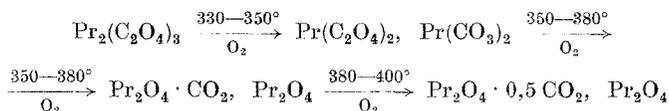
Tabelle 1. Thermische Dissoziation von Praseodymoxalat im Sauerstoffstrom

Temperaturintervall, °C	Zersetzungsgrad, %	Farbveränderung des Reaktionsprodukts	Verhalten gegenüber		
			0,1m-Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -Lösung	0,1m-ÄDTE-Lsg., pH 8,5	Redoxreaktion
120—150	2,40	grün	löslich	löslich	—
150—180	3,18	grün	löslich	löslich	—
180—200	4,62	grün	löslich	löslich	—
200—220	11,60	grün	löslich	löslich	—
220—250	12,30	grün	löslich	löslich	—
250—280	13,70	grün	löslich	löslich	—
280—300	18,40	grün	löslich	löslich	—
300—320	25,97	gelblichgrün	löslich	löslich	+
320—360	39,70	gelbbraunlich	löslich	löslich	++
360—380	43,80	lichtbraun	unlöslich	kolloidal	+++
380—400	44,36	braun	unlöslich	kolloidal	+++

Tabelle 2. Zusammensetzung der Reaktionsprodukte der thermischen Zersetzung des Praseodymoxalats

Temperaturintervall, °C	Aktiver Sauerstoff %	Zusammensetzung
220—350	—	Pr <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
250—280	—	Pr <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
280—300	—	Pr <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
300—320	0,6	Pr <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , Pr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
320—340	1,8	Pr <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , Pr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Pr(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
340—360	3,1	Pr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Pr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · CO <sub>2</sub> , Pr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
360—380	3,8	Pr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 0,5 CO <sub>2</sub> , Pr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

Auf Grund der erzielten Ergebnisse wird für die thermische Dissoziation des Pr(III)-Oxalats in O<sub>2</sub>-Atmosphäre folgendes Reaktionsschema vorgeschlagen:



Thermische Dissoziation des Ce<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 4 H<sub>2</sub>O und La<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 4 H<sub>2</sub>O in O<sub>2</sub>-Atmosphäre

Die thermische Dissoziation des Ce<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> verläuft bekanntlich über Redoxvorgänge von Ce(III) in Ce(IV), welches sich bei viel niedrigeren

Temperaturen zersetzt als die Oxalate der dreiwertigen Seltenen Erden<sup>2</sup>. Zum Vergleich wurde die thermische Dissoziation von  $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 4 H_2O$  und  $La_2(C_2O_4)_3 \cdot 4 H_2O$  in  $O_2$ -Atmosphäre im Temperaturintervall von 120—400° C untersucht und besonders auf Zusammensetzung und Oxydationsverhalten der Reaktionsprodukte geachtet.

Ab 220° C beginnt sich das Ceroxalat unter Bildung eines weißgelblichen Reaktionsproduktes in  $Ce(C_2O_4)_2$  und  $Ce(CO_3)_2$  zu zersetzen, welche dann im Intervall von 260—280° C in  $CeO_2 \cdot 0,5 CO_2$  und  $CeO_2$  übergehen. Ab 320° C liegt nur mehr  $CeO_2$  als gelbes Reaktionsprodukt vor. Die Zersetzung des Lanthanoxalats beginnt erst bei 400° C unter Bildung von  $La_2(CO_3)_3$ .

#### Einfluß des Cers auf die thermische Zersetzung des Praseodymoxalats

Der katalytische Einfluß des Cers auf die thermische Zersetzung der Praseodymsalze ist schon früher beobachtet worden<sup>13</sup>. Während die thermische Zersetzung des reinen Praseodymoxalats merklich erst bei 330—340° C beginnt, erfolgt diese bei Zusatz von Cer bereits bei 280 bis 300° C. Der Einfluß des Cers wird besonders deutlich bei gemeinsam gefällten Pr/Ce-Oxalaten. Ein Zusatz von Ceroxalat oder Ceroxid zu Praseodymoxalat übt nur eine verhältnismäßig schwache Wirkung auf die thermische Zersetzung aus.

Während bei gemeinsam gefällten Ce/Pr-Oxalaten nach 2stdg. thermischer Behandlung in  $O_2$ -Atmosphäre bei 340° C mit 0,1*m*-Aluminiumnitratlösung nur 2% Praseodymoxalat extrahierbar sind, erhöht sich diese Menge bei Zusatz von Ceroxalat bzw. Ceroxid auf 26,2%. Das isomorph in das Kristallgitter des Praseodymoxalats eingebaute Cer beeinflusst die thermische Zersetzung des Praseodymoxalats katalytisch. Im Kristallgitter mit Ce ist  $Pr^{3+}$  leicht zu  $Pr(IV)$  oxydierbar und verhält sich chemisch ähnlich wie  $Cr(IV)$ . Während der thermischen Zersetzung der gemeinsam gefällten Oxalate des Cers und Praseodyms in  $O_2$ -Atmosphäre führen Oxydationsvorgänge zur Bildung von Oxalaten und Carbonaten des  $Ce^{4+}$  und  $Pr^{4+}$ , welche sich bei niedrigeren Temperaturen zersetzen als die Oxalate der dreiwertigen Seltenen Erden.

Die Zersetzungsprodukte der gemeinsam gefällten Oxalate des Ce und Pr in  $O_2$ -Atmosphäre bei 340° C sind in 0,1*m*-ÄDTE-Lösung von pH 8,5 löslich. In dieser Lösung konnte spektrophotometrisch kein Pr(III) nachgewiesen werden.

<sup>13</sup> C. Marsh, J. Chem. Soc. 1946, 17; R. J. Meyer und F. Koss, Ber. dt. Chem. Ges. 35, 3740 (1902).

## Selektive thermische Zersetzung der Ce- und Pr-Oxalate und Extraktion der Reaktionsprodukte mit Aluminiumsalz- und Polyaminocarbonsäurelösungen

Das unterschiedliche Verhalten der bei der thermischen Zersetzung entstandenen Reaktionsprodukte der Ce- und Pr-Oxalate und der dreiwertigen Oxalate der Seltenen Erden gegenüber Aluminiumsalz- und Polyaminocarbonsäurelösungen kann wirkungsvoll bei der Trennung des Ce und Pr von den übrigen Seltenen Erden ausgenutzt werden. Die bei 340—360° C gebildeten Oxidcarbonate und Oxide des Ce und Pr sind in Aluminiumnitratlösung unlöslich, während sich die noch unzersetzten Oxalate der dreiwertigen Seltenen Erden sehr leicht auflösen. Auch durch Behandlung der Reaktionsprodukte mit 2,5—5proz. *ÄDTE*-Lösung vom pH 8,5—9 werden die unzersetzten Oxalate unter Bildung von *ÄDTE*-Komplexen aufgelöst, während die Oxide und Oxidcarbonate des Ce und Pr unlöslich bleiben.

### Ce/Lanthan/Praseodym-Trennung über Oxalate durch selektive thermische Zersetzung

In der Kombination der selektiven thermischen Zersetzung des Pr-Oxalats unter katalytischer Einwirkung des Cers in O<sub>2</sub>-Atmosphäre mit der selektiven Extraktion mit verdünnten Al-salzlösungen ist die Möglichkeit einer raschen Abtrennung des Pr von La gegeben.

Zu einer La—Pr-haltigen Lösung wird Ce(III)-Nitratlösung im Verhältnis Pr:Ce = 10:1 zugegeben und dann die Oxalate nach den bekannten Methoden ausgefällt, bei 120° C getrocknet und schließlich im O<sub>2</sub>-Strom 2 Stdn. bei 340° C thermisch zersetzt. Das Reaktionsprodukt wird abgekühlt und mit 0,1*m*-Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Lösung ca. 30 Min. am Wasserbad behandelt. Unlöslich bleiben dabei die Oxide bzw. Oxidcarbonate des Pr und Ce, während La-Oxalat sich sehr leicht auflöst. Durch Filtrieren oder Zentrifugieren werden die beiden Phasen voneinander getrennt. Aus dem Filtrat wird dann mittels 10proz. Oxalsäure Lanthanoxalat gefällt. Die Trennung Ce/Pr bereitet keine Schwierigkeiten und wird nach einer der bekannten Methoden<sup>14-16</sup> durchgeführt.

Die Ergebnisse einer Pr/La-Trennung sind aus Tab. 3 ersichtlich:

<sup>14</sup> D. F. Peppard, G. W. Mason und S. W. Moline, J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 191 (1957).

<sup>15</sup> E. Pilkington und A. Wylie: J. Soc. Chem. Ind. 66, 387 (1947).

<sup>16</sup> I. N. Zaozerskiy und P. N. Padkin, Redkozemlenyi elementy, Akad. Nauk USSR, Moskau (1959), 48—51.

Tabelle 3

vor der Trennung	% La nach	% der Gesamtmenge	Zahl der Fraktion
82	99,6	90	1
20	98,6	92	1
10	96,2	92	1

### Trennung der Ceriterden durch selektive thermische Zersetzung der Oxalate und Fällung durch selektive Dekomplexierung

Die heute angewendeten Trennungsmethoden für Seltene Erden sind Kombinationen aus verschiedenen Verfahren, wie Fällung durch Dekomplexierung, modifizierte Kristallisation, elektrochemische Reduktion, Oxydation, Ionenaustausch und Flüssig—Flüssig-Extraktionen<sup>17-19</sup>.

Bei allen diesen Methoden besteht der erste Schritt in der Oxydation des Ce(III) in Ce(IV), welches sich dann sehr leicht durch Fällung oder Extraktion quantitativ abtrennen läßt<sup>20, 21</sup>. Der zweite Gang ist die fraktionierte homogene Fällung der Oxalate aus *SE*-Polyaminocarbonsäurekomplexen, wodurch einerseits die Seltenen Erden in die Cerit- und die Yttererdengruppe getrennt, andererseits Konzentrate einzelner Seltener Erden erhalten werden. Für die Trennung der schweren Seltenen Erden ist die Methode des Ionenaustausches<sup>22, 23</sup> am aussichtsreichsten.

Die Literaturangaben über Fällung durch Dekomplexierung sind in Bezug auf die pH-Werte bei Beginn der Zersetzung und der quantitativen Fällung sowie auf die Zusammensetzung der gebildeten Niederschläge sehr ungenau. Vor allem berücksichtigen die Autoren die fraktionierte Dekomplexierung der Seltenen Erden nicht und beachten auch nicht die Tatsache, daß sich die

<sup>17</sup> H. E. Kremers, Rare earth metals. Encyclopedia of chemical technology. Vol. 11, 503 (1953).

<sup>18</sup> R. C. Vickery, Chem. of the Lanthanons. New York, London (1953).

<sup>19</sup> A. N. Zelikman, Metallurgija Redkozemlenykh metallow, Torija i Urana, Moskau 1961, 175—176 (russisch).

<sup>20</sup> R. C. Vickery, J. Soc. Chem. Ind. **67**, 33 (1958).

<sup>21</sup> R. C. Vickery, Analyt. Chem. of the Rare Earths, Pergamon Press (London), 38—39 (1961).

<sup>22</sup> W. Noddack, Chem. Tech. **10**, 586 (1958); W. Noddack und W. Korneli, Z. anorg. allgem. Chem. **323**, 220 (1963); W. Noddack und H. O. Wolf, Z. anorg. allgem. Chem. **316**, 282 (1962).

<sup>23</sup> S. Massonne, Chem. Techn. **10**, 591 (1958); B. H. Kettle und G. E. Boyd, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2800 (1947); F. H. Spedding, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4840 (1951); G. R. Choppin und R. J. Silva, J. Inorg. Nucl. Chem. **3**, 153 (1956); F. H. Spedding, J. E. Powell und E. J. Wheelwright, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2557 (1954); J. Inczédy, Analyt. Anwendungen von Ionenaustauschern. Verlag der Ungar. Akad. d. Wissensch., Budapest 1964, S. 146.

Zersetzungsgebiete der einzelnen Seltenen Erden überschneiden. Ebenso werden die dabei auftretenden Grenzflächenphänomene nicht berücksichtigt.

Eigene Untersuchungen ergaben, daß zur Trennung der Ceriterden die Fällung mittels Dekomplexierung der *ÄDTE*-Komplexe am geeignetsten ist, da die pH-Werte des jeweiligen Fällungsbeginnes hier am weitesten auseinanderliegen und die mengenmäßige Ausfällung der Seltenen Erdenoxalate am größten ist.

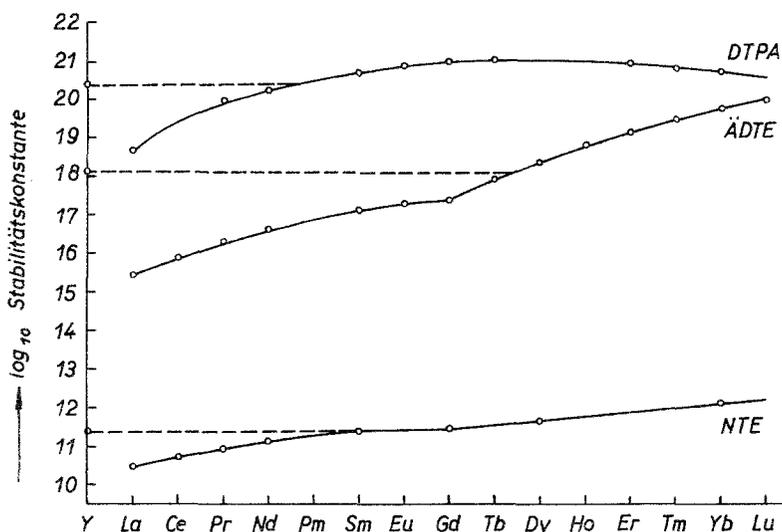


Abb. 2. Die scheinbare Stabilitätskonstante  $K$  der Seltenen Erden für Nitrilotriessigsäure, Äthylendiamintetraessigsäure und Diäthylentriaminpentaessigsäure

Aus den Literaturangaben über die scheinbaren Stabilitätskonstanten  $K$  der verschiedenen Seltenen Erden sind für Trennungen nur qualitative Hinweise gegeben. So ist aus den Polyaminocarbonsäurekurven für leichte und schwere Seltene Erden nur ersichtlich, daß bei einem merklichen Unterschied in  $K$  zwischen benachbarten Seltenen Erden eine gute Trennung zu erwarten sei, doch sind die optimalen Trennungsbedingungen nicht daraus zu entnehmen (s. Abb. 2).

Zur Ermittlung der Zersetzungsgebiete der Ceriterdenkomplexe mit Nitrilotriessigsäure (*NTA*), Äthylendiamintetraessigsäure (*ÄDTA*) und Diäthylentriaminpentaessigsäure (*DTPA*) wurde die Methode der potentiometrischen Titration, wie bereits in einer früheren Arbeit<sup>24</sup> beschrieben, angewendet. Aus den Verlauf der potentiometrischen Titrationskurven können der Beginn der Zersetzung der Komplexe, die Art der Dekomplexierung (einfach oder fraktioniert), die Existenz höher-

<sup>24</sup> Sw. Pajakoff, Mh. Chem. **94**, 401 (1963).

wertiger Verbindungen und Oxo- bzw. Hydroxoformen ermittelt sowie Aufschlüsse über die Auflösung schwerlöslicher Verbindungen in entsprechenden komplexbildenden Lösungen erhalten werden<sup>25</sup>.

Die mengenmäßige Verteilung der Seltenen Erden in der in zwei Stufen durchgeführten Dekomplexierung und die pH-Werte, bei welchen

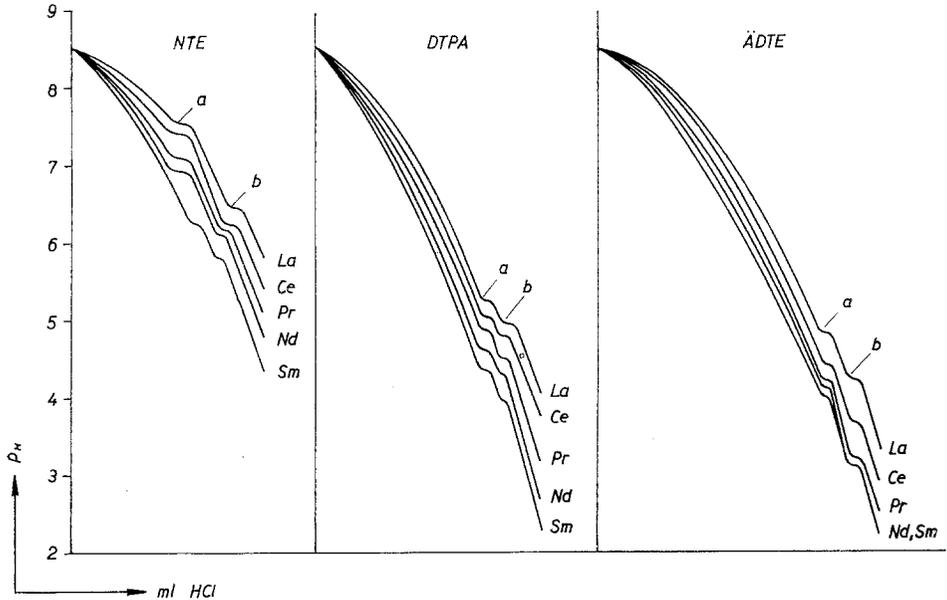


Abb. 3. Acidifizierungskurven der SE-Komplexonate bei Anwesenheit von Oxalat-Ionen. SE: NTE = SE: ÄDTE = SE: DTPA = 1:2; a) 1. Fällungsgebiet, b) 2. Fällungsgebiet

die Zersetzung der Komplexe der Ceriterden mit *NTE*, *ÄDTE* und *DTPA* erfolgt, sind in Tabellen 7 und 8 und graphischen Abbildungen 3 und 4 angegeben, aus welchen ersichtlich ist, daß die Dekomplexierung der Ceriterden-Polyamin-carbonsäure stufenweise verläuft und sich die Zersetzungsgebiete einiger Seltener Erden überschneiden. So ist z. B. eine quantitative Trennung des La von Pr auf diese Weise nicht möglich. Durch Eliminierung des Pr und Ce aus dem Ceriterdengemisch vor der Fällung durch Dekomplexierung kann eine quantitative Abtrennung des La, Nd, Sm und Eu erreicht werden. Am zweckmäßigsten ist eine solche Abtrennung des Pr und Ce von den übrigen Ceriterden durch selektive thermische Zersetzung ihrer Carbonate und Oxalate in O<sub>2</sub>-Atmosphäre.

<sup>25</sup> Sw. Pajakoff, Österr. Chemiker-Ztg. 67, 2, 42(1966).

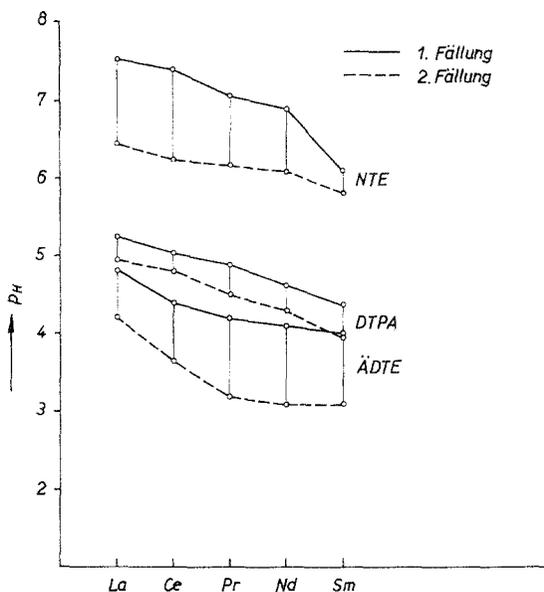


Abb. 4. 1. und 2. Zersetzungsgebiet der SE-Komplexonate  
(SE : NTE = SE : ÄDTE = SE : DTPA = 1 : 2)

Tabelle 4. Zersetzungs-pH-Werte der SE-Komplexe mit NTE, DTPA und ÄDTE

System	I. Stufe		II. Stufe		Rest-%
	pH	% R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	pH	% R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
La-NTE	7,52	87,60	6,45	10,40	2
Ce-NTE	7,40	81,8	6,23	12,50	5,7
Pr-NTE	7,08	91,3	6,18	6,4	2,3
Nd-NTE	6,90	82,3	6,10	11,5	6,2
Sm-NTE	6,10	81,3	5,8	12,50	6,2
La-DTPA	5,24	85,3	4,94	12,50	2,2
Ce-DTPA	5,03	80,8	4,80	11,6	7,6
Pr-DTPA	4,88	90,10	4,50	8,7	1,2
Nd-DTPA	4,6	88,0	4,30	10,0	2,0
Sm-DTPA	4,35	85,3	3,95	12,50	2,2
La-ÄDTE	4,82	68,3	4,20	30,3	1,2
Ce-ÄDTE	4,40	83,5	3,65	11,80	4,7
Pr-ÄDTE	4,20	91,4	3,20	4,75	1,03
Nd-ÄDTE	4,10	92,3	3,10	6,0	1,7
Sm-ÄDTE	4,0	98,5	3,10	1,5	—

Das cerithaltige Mineral wird mit Alkalihydroxid (1:5) aufgeschlossen, die Schmelze abgekühlt, und der unlösliche Rückstand aus Hydroxiden der Selteneren Erden in verd. HCl (1:3) gelöst. Aus dieser Lösung werden dann die Oxalate mit 10proz. Oxalsäure gefällt, getrocknet und 2 Stdn. in O<sub>2</sub>-At-

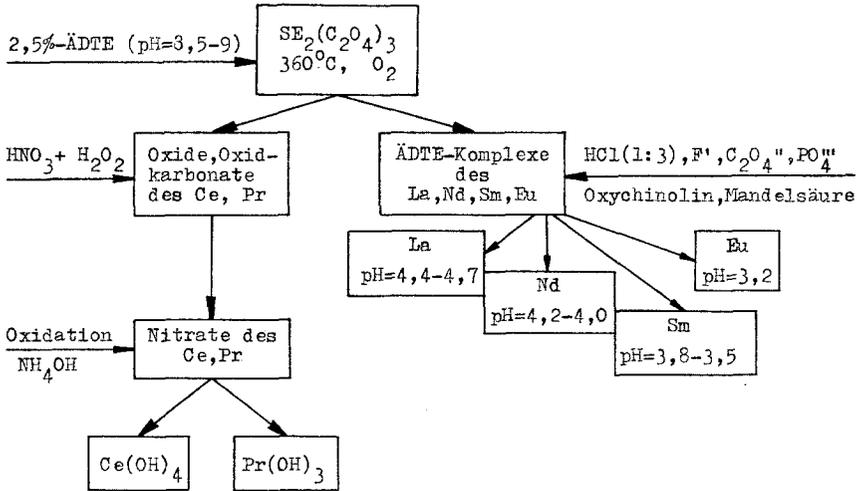


Abb. 5. Trennschema für Ceriterden über die selektive thermische Zersetzung der Oxalate und Fällungen durch selektive Dekomplexierung der *ÄDTE*-Komplexe

Tabelle 5.  $\Delta$ pH-Werte der fraktionierten Dekomplexierung der *SE*-Komplexe mit *NTE*, *ÄDTE* und *DTPA* für verschiedene binäre Systeme

System	$\Delta$ pH <i>NTE</i>		$\Delta$ pH <i>ÄDTE</i>		$\Delta$ pH <i>DTPA</i>	
	1. Fällg.	2. Fällg.	1. Fällg.	2. Fällg.	1. Fällg.	2. Fällg.
La—Ce	0,12	0,22	0,43	0,65	0,21	0,14
La—Pr	0,44	0,27	0,60	1,00	0,35	0,44
La—Nd	0,62	0,53	0,70	1,10	0,64	0,64
Ce—Pr	0,32	0,05	0,17	0,45	0,15	0,30
Ce—Nd	0,50	0,13	0,27	0,55	0,43	0,50
Pr—Nd	0,18	0,08	0,10	0,10	0,28	0,20
Pr—Sm	0,28	0,38	0,20	0,10	0,53	0,55

mosphäre bei 340—360° C thermisch zersetzt. Das Reaktionsprodukt wird abgekühlt und mit 2,5proz. *ÄDTE*-Lösung von pH 8,5 ca. 30 Min. am Wasserbad behandelt. Unlöslich bleiben dabei die Oxide bzw. Oxidcarbonate des Ce und Pr, während die Oxalate der dreiwertigen *SE* unter Bildung von *ÄDTE*-Komplexen sich sehr leicht auflösen. Das mit Ce mitgefällte Pr wird nach einer der bekannten Methoden<sup>20, 21</sup> sicher abgetrennt. Die Abtrennung der

anderen Ceriterden erfolgt durch Dekomplexierung der *ÄDTE*-Komplexe. Entscheidend für diese Trennungen ist jedoch, daß während des gesamten Fällungsvorganges die optimalen pH-Werte (für La 4,7—4,4, für Nd 4,2—3,9 und für Sm 3,7—3,5) aufrechterhalten werden, da bei eventuellen pH-Schwankungen die Fällungen nicht vollständig sind.

Ein vollständiges Trennungsschema zur Analyse und Bearbeitung der Ceriterden unter Berücksichtigung des katalytischen Einflusses des Cers bei der thermischen Zersetzung der Oxalate der Seltenen Erden ist in Abb. 5 gegeben.

Die Ergebnisse einer Trennung des Ce und Pr aus Ceriterden verschiedener Provenienz sind in Tab. 6 zusammengefaßt:

Tabelle 6

Herkunft	Summe (%)	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	%	%	%	%
Brasilien	35,72	32,14	3,6	14,6	8,13	1,8
Indien	36,5	27,37	4,6	18,4	10,8	2,1
Nordamerika	36,41	31,38	5,03	17,0	11,0	1,3

Auch Th- und U-haltige Ceriterden lassen sich durch diese Methode wirkungsvoll analysieren bzw. bearbeiten, da sich die Oxalate des U und Th bei 340° C in O<sub>2</sub>-Atmosphäre ebenfalls zu Oxiden zersetzen. Über die thermische Zersetzung der Oxalate des Th und U in O<sub>2</sub>-Atmosphäre unter Berücksichtigung des Reaktionsmechanismus, der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte und der Redoxreaktionen wird später berichtet. Das am meisten verbreitete und industriell wichtigste Th- und U-haltige Ceriterdemineral ist Monazit. Thorium und Uran sind ohne Ausnahme in allen Monaziten vorhanden und ihr Gehalt schwankt zwischen 0,1 bis 12%. Ein Trennungsschema zur Analyse und Bearbeitung der U- und Th-haltigen Ceriterden unter Berücksichtigung der katalytischen Wirkung des Cers bei der thermischen Zersetzung der Oxalate des Th, Pr und U wird in Abb. 6 dargestellt. Die Trennung verläuft wie folgt:

Feingemahlener Monazitsand wird mit Alkalihydroxid (1:5) aufgeschlossen, die Schmelze abgekühlt und der unlösliche Rückstand in HCl (1:1) gelöst. Zu dieser Lösung wird zwecks Reduktion des U<sup>6+</sup> → U<sup>4+</sup> Hydrazindihydrochlorid bzw. festes Rongalit zugegeben und mit 10proz. Oxalsäure die Oxalate gefällt. Diese werden dann getrocknet und anschließend in O<sub>2</sub>-Atmosphäre 2—4 Stdn. bei 340—360° C thermisch zersetzt. Das schokoladenbraune Reaktionsprodukt wird mit 0,1*m*-*ÄDTE*-Lösung von pH 8,5 ca. 30 Min. am Wasserbad behandelt. Unlöslich bleiben dabei die Oxide bzw. Oxidcarbonate des Ce, Pr, Th und U, während die Oxalate der dreiwertigen *SE* sich unter Bildung von *ÄDTE*-Komplexen sehr leicht auflösen.

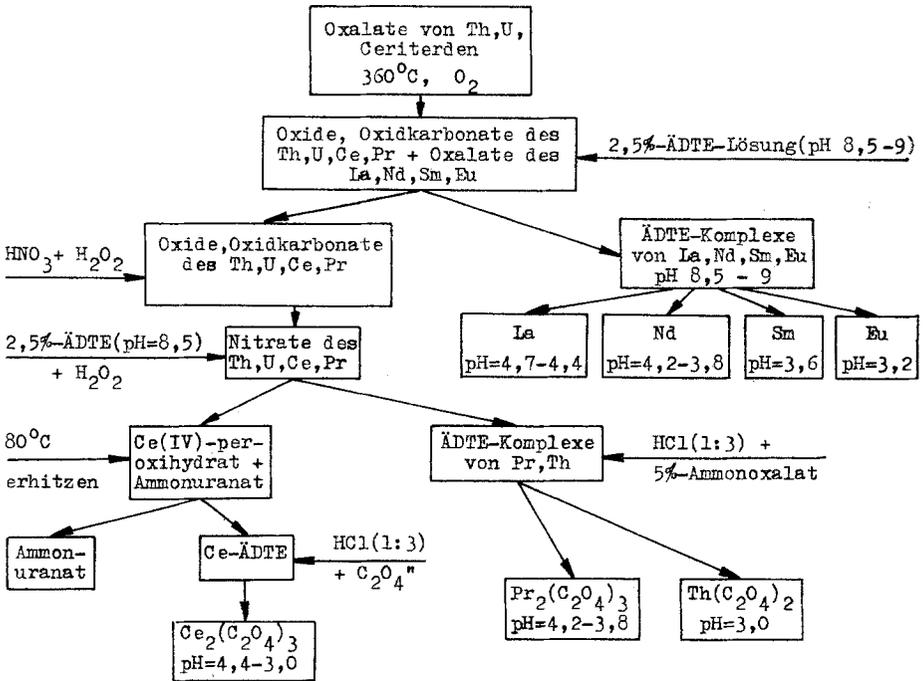


Abb. 6. Trennschema für Th- und U-haltige Ceriterden-Mineralien über die selektive thermische Zersetzung der Oxalate und Fällung durch selektive Dekomplexierung der ÄDTE-Komplexe

Die Ergebnisse der Untersuchung der Monazite aus verschiedenen Fundorten (Brasilien, Indien, Nordamerika) sind in Tab. 7 zusammengefaßt:

Tabelle 7

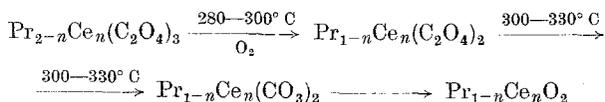
Herkunft:	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>
Brasilien	32,14	3,6	8,13	14,6	1,8	7,2	0,17
Indien	27,37	4,6	10,8	18,4	2,1	10,22	0,29
Nordamerika	31,38	5,03	11,0	17,0	1,3	2,67	0,15

**Diskussion der Ergebnisse**

Die bisherigen Untersuchungen der thermischen Zersetzung der Oxalate der Seltenerdmetalle befassen sich hauptsächlich mit der Ermittlung der Temperaturintervalle, in welchen sich die Oxalate vollständig in Oxide verwandeln. In einigen Arbeiten werden auch Angaben über das Auftreten von Carbonatphase als intermediäre Verbindung während der

Zersetzung gemacht. Fast alle Veröffentlichungen<sup>1, 3</sup> stimmen darin überein, daß sich Ceroxalat infolge von Redoxreaktionen bei der thermischen Zersetzung anders verhält als die übrigen Oxalate der Seltenen Erdenmetalle. Ein eventuelles Auftreten von Redoxvorgängen bei der thermischen Zersetzung von Pr(III)-oxalat wurde von keinem Autor erwähnt. Die Bildung von PrO<sub>2</sub>-Phase bei der thermischen Zersetzung von Pr(III)-oxalat erklärt *M. Ambrosi*<sup>3</sup> nur über die Oxydation von Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, welches intermediär aus Pr(III)-oxalat entsteht. Fast allen Autoren erscheint die Bildung von PrO<sub>2</sub>-Phase durch Oxydation des Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als der einzig mögliche Weg, um Redoxvorgänge bei der thermischen Zersetzung von Verbindungen der Seltenen Erden auszuschließen. Wie schon bei der thermischen Zersetzung von Praseodymcarbonat in O<sub>2</sub>-Atmosphäre gezeigt wurde, verläuft auch die thermische Zersetzung von Pr(III)-oxalat über Pr(IV)-Verbindungen, welche sich viel früher zersetzen als die Oxalate der dreiwertigen Seltenen Erden<sup>28</sup>. Durch isomorphen Einbau des Cers im Kristallgitter des Praseodymoxalats (gemeinsame Fällung) werden die Redoxvorgänge zur Bildung von Oxalat und Carbonat des Pr<sup>4+</sup> katalytisch beeinflusst. Die katalytische Wirkung des Cers bei der thermischen Zersetzung von Praseodymoxalat beruht auf der Bildung von gemischten Oxalaten bzw. Carbonaten des Pr(IV) und Ce(IV) und nicht auf einer oxydativen Wirkung von CeO<sub>2</sub>, welches bei der thermischen Zersetzung von Cerxalat entsteht.

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



Die Unterschiede in den Stabilitätskonstanten der Komplexe der Seltenen Erden bzw. der Löslichkeiten der Oxalate in komplexbildenden Lösungen sind so gering, daß man sie zur Trennung benachbarter Elemente, wie z. B. Praseodym und Neodym, nicht ausnützen kann<sup>29</sup>.

<sup>26</sup> *S. S. Moosath, J. Abraham und T. V. Swaminathan*, Z. Anorg. allgem. Chem. **324**, 90 (1963).

<sup>27</sup> *V. V. Subba Rao, R. V. G. Rao und A. B. Biswas*, J. Amer. Ceram. Soc. **47**, 356 (1964).

<sup>28</sup> *Sw. Pajakoff*, Mh. Chem. **97**, 741 (1966); *I. K. Marsh*, J. Chem. Soc. **1950**, 1819; **1951**, 1461, 3057.

<sup>29</sup> *G. Schwarzenbach und G. Anderegg*, Helv. Chim. Acta **37**, 937 (1954); *J. Bjerrum, G. Schwarzenbach und L. G. Sillén*, Stability Constants, Part 1, Organic Ligands, The Chemical Society, London, 47 (1957); *F. H. Spedding*, Österr. Chemiker-Ztg. **61**, 196 (1960).

Bekanntlich existieren einige Trennungsmethoden für die Seltenen Erden über Fällungen durch Dekomplexierungen der *SE*-Polyammonium-carbonsäure— $C_2O_4^{2-}$ -Komplexe, jedoch überschneiden sich dabei die pH-Fällungsgebiete, so daß man nie quantitative Trennungen erzielen kann<sup>30</sup>.

Das selektive Verhalten einiger Oxalate der Seltenerdmetalle bei der thermischen Zusammensetzung wurde bisher zur Trennung bzw. Reindarstellung nicht ausgenützt. In der Kombination der selektiven thermischen Zersetzung einiger Oxalate der Seltenen Erden, insbesondere unter katalytischer Einwirkung des Cers, mit der selektiven Extraktion mit komplexbildenden Lösungen werden die Fällungen durch selektive Dekomplexierungen wesentlich vereinfacht, da das Cer und das Praseodym aus dem Reaktionsgemisch eliminiert werden. Diese zwei Elemente stören bei Fällungen durch selektive Dekomplexierungen besonders, da sich ihre pH-Fällungsgebiete mit denen der benachbarten Seltenerdmetalle stark überschneiden (s. Tab. 7). Im Reaktionsgemisch mit vorwiegendem Cergehalt (Monazit, Bastnäsit, Cerit u. a.) ist die vorherige Abtrennung des Cers besser zu unterlassen und seine oxydierende, stabilisierende und katalytische Wirkung auf Praseodym und Terbium auszunützen, da die anschließende Trennung des Cers von Praseodym keine Schwierigkeiten bereitet. Das anormale Verhalten des Praseodymoxalats bei der thermischen Zersetzung in  $O_2$ -Atmosphäre, insbesondere bei Anwesenheit des Cers, wurde auch bei anderen Praseodym-Verbindungen, die für die Entwicklung neuer Trennungsmethoden von Bedeutung sein könnten, festgestellt. In einer anderen Arbeit wird über die selektive thermische Zersetzung der Citrate, Komplexonate, Succinate und Acetate des Praseodyms und Terbioms berichtet werden.

---

<sup>30</sup> *R. C. Vickery*, J. Chem. Soc. **1950**, 1101; **1951**, 1817; *E. Belcher, D. Gibbons* und *T. S. West*, Chem. and Ind. **1954**, 127; *N. S. Vagina*, J. Neorg. Khim. **7**, 1522 (1957); **4**, 1569 (1961); *Sw. Pajakoff*, Mikrochim. Acta **1966**, 759; *L. Gordon* und *K. Shaver*, Anal. Chem. **25**, 784 (1953).