

## Die Fällung im vorgelegten Medium als Methode zur Trennung chemisch nahe verwandter Elemente und zur Herstellung definierter Verbindungen

Von

Sw. Pajakoff

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

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 14. August 1968; endgültige Fassung am 27. November 1968)

Infolge des langsamen Kristallwachstums bei optimalem pH-Wert, konstantem Mol-Verhältnis und Temperatur während des gesamten Fällungsvorganges kann man durch Fällung im vorgelegten Medium chemisch sehr nahe verwandte Elemente wie Seltene Erdmetalle, Platinelemente, Niob, Tantal trennen oder definierte Verbindungen wie Molybdate, Vanadate, Borate und andere der Seltenen Erdmetalle herstellen.

*Precipitation in Specific Media—a Method for the Separation of Chemically Closely Related Elements and Preparation of Defined Compounds*

Precipitation in specific media and under controlled conditions, i.e. slow crystal growth at optimum pH-value, constant molar ratio and constant temperature maintained during the whole precipitation process, has been found to be a valuable tool for the separation of the closely related rare earth elements, platinum elements, niobium and tantalum, as well as for the preparation of well-defined compounds of the rare earth metals, molybdenum, vanadium and boron.

Bei allen modernen Fällungsmethoden ist man bestrebt, die Keimbildungsgeschwindigkeit möglichst klein zu halten und dadurch große Primärteilchen mit relativ kleiner spezifischer Oberfläche zu erhalten. Dies wird entweder durch Fällungen aus außerordentlich verdünnten Lösungen oder im homogenen Medium erreicht. Selbst bei langsamer Fällung und beim Arbeiten mit stark verdünnten Lösungen oder durch Ent-

wicklung des Fällungsmittels gelingt es nicht immer, die Bildung von unerwünschten sauren bzw. basischen Verbindungen zu verhindern<sup>1, 2</sup>. Die Bildung solcher Salze wird dagegen weitgehend ausgeschaltet, wenn beide Lösungen, Speiselösung und Fällungsmittel, in ein vorgelegtes Medium von optimalem pH-Wert und Temperatur eingetroppt werden. Beide Lösungen werden in solchen Mengen zugegeben, daß sie im vorgelegten Medium nur in Mindestkonzentrationen vorliegen, welche zunächst für die Keimbildung und das Kristallwachstum notwendig sind. Infolge des langsamen Kristallwachstums bei optimalem pH-Wert, konstantem Mol-Verhältnis und Temperatur während des gesamten Fällungsvorganges sind die erhaltenen Niederschläge einheitlich und kristallin. Die Apparatur zur Durchführung solcher Fällungen für analytische, präparative und technische Zwecke ist sehr variationsfähig, so daß alle Arten von Fällungsgefäßen, Misch-, Dosier- und Verteilungsvorrichtungen in entsprechenden Kombinationen anwendbar sind.

*Hahn* und *Otto*<sup>3</sup> berichteten schon 1923 über eine Methode der Fällung im vorgelegten Medium, welche später von *Balarev*<sup>4</sup>, *Kolusheva* und *Sewrugova*<sup>5, 6</sup> zur Herstellung von einschlußfreiem BaSO<sub>4</sub> angewendet wurde. *Peters*<sup>7</sup> verwendete dieses Prinzip bei der Entwicklung von Verfahren zur Trennung chemisch nahe verwandter Elemente, nach welchem es ihm gelang, bei Cerit- und Yttererden, Nb—Ta, Zr—Hf und anderen Systemen von seltenen Elementen sehr wirkungsvolle Trennungen zu erzielen. *Pajakoff*<sup>8</sup> berichtete über die Anwendung der Methode zur Herstellung definierter kristalliner Phosphate, Fluoride und Carbonate der Seltenen Erden. *Torkar* und Mitarb.<sup>9</sup> benützten neuerdings dieses Verfahren zur Untersuchung der Fällungsvorgänge bei streng reproduzierbaren Verhältnissen.

In vorliegender Arbeit wird über die Anwendung der Methode der Fällung im vorgelegten Medium zur Trennung chemisch nahe verwandter Elemente, wie Seltene Erden, Pt-Elemente, Nb—Ta, Th—Sc und zur Herstellung definierter Verbindungen der Seltenen Erdmetalle, berichtet.

<sup>1</sup> *L. Gordon, M. I. Salutzky* und *H. H. Willard*, „Precipitation from Homogenous Solution“, New York, J. Wiley, 1950.

<sup>2</sup> *A. G. Buyers, E. Giesbrecht* und *L. F. Audrieth*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **5**, 133 (1967).

<sup>3</sup> *F. L. Hahn* und *I. R. Otto*, *Z. anorg. Chem.* **126**, 257 (1923).

<sup>4</sup> *D. Balarev*, *Z. analyt. Chem.* **102**, 255 (1953).

<sup>5</sup> *A. Kolusheva* und *P. Sewrugova*, *Kolloid-Z.* **60**, 141 (1932).

<sup>6</sup> *H. Vontobel*, Dissert. E. T. H. Zürich (1936): „Kinetik der Adsorptionserscheinungen bei der Bildung analytischer Niederschläge“.

<sup>7</sup> *K. Peters*, *Angew. Chem.* **68**, 376 (1956); *Österr. Pat.* 200 108 (1958); 202 113 (1958); 204 052 (1959); 202 552 (1959); 205 465 (1959).

<sup>8</sup> *Sw. Pajakoff*, *Mh. Chem.* **97**, 734 (1966); **99**, 1401 (1968); *Allgem. u. prakt. Chem.* **19**, 396 (1968).

<sup>9</sup> *H. Krischner, K. Torkar* und *R. Hoffmann*, *Mh. Chem.* **98**, 2348 (1967).

### Experimenteller Teil

#### Zur Trennung der Seltenen Erden bzw. seltener Elemente durch Fällung ihrer Hydroxyde

Zu einer der ältesten Trennungsmethoden für die *SE* gehört die basische Fällung, welche ein besonders wirksames Mittel bei der Reindarstellung des Ce, La und Y und ihrer Abtrennung von den übrigen *SE* darstellt. Die Hauptschwierigkeiten bei der Trennung der *SE* über Hydroxide bestehen im Ausschalten der lokalen Überkonzentrationen an OH-Ionen an der Eintropfstelle und in der Bildung kolloidaler basischer Salze, deren Fällungs-pH-Werte niedriger sind als jene der reinen Hydroxyde<sup>10-14</sup>.

Durch Fällung der *SE*-Hydroxide in einem vorgelegten Medium, welches vorher und während des gesamten Fällungsvorganges auf einen optimalen pH-Wert eingestellt wird, sind die gebildeten Niederschläge flockig oder grobkörnig, und frei von basischen Salzen. Durch solche Fällung wurden in einem einzigen Trennungsvorgang bei pH 7—7,2 über 96% des Lanthans mit einer Reinheit von 99% erhalten. Die Verarbeitung der ersten Fraktion zur Trennung des Pr, Nd, Sm von den Yttererden wird am zweckmäßigsten nach Überführen der Hydroxide in Komplexverbindungen mit Polyaminocarbonsäure durch Fällung mittels Komplexacidolyse durchgeführt<sup>15</sup>.

400 g des oxidischen Gemisches (64%  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 27%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , 6,5%  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ , 2,5%  $\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ ) wurden in  $\text{HNO}_3$  (1 : 3) gelöst, die Lösung bis zur Trockenheit eingedampft, in Wasser aufgenommen und mit verd.  $\text{NH}_4\text{OH}$  auf pH 5—5,2 eingestellt. Die Speiselösung enthielt 20—25 g *SE*-Oxide pro Liter. In das Fällungsgefäß mit 500 l Inhalt wurden 200 l vorgelegtes Medium (20 kg  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 10$  kg  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in 200 l Wasser gelöst und mit verd.  $\text{NH}_3$  auf pH 7,2 eingestellt) eingefüllt. Das vorgelegte Medium wurde mit Dampf direkt auf 60—70° C erwärmt und durch Tauchsieder und Thermostat auf  $\pm 5^\circ$  C konstant gehalten. Über die eingebauten Zutropfvorrichtungen für das Fällungsmittel (10proz.  $\text{NH}_3$ ) und für die Speiselösung wurde die Zutropfgeschwindigkeit so reguliert, daß der pH-Wert im vorgelegten Medium nur innerhalb  $\pm 0,2$  pH schwankte, was leicht zu realisieren ist, da die zwei miteinander reagierenden Lösungen in außerordentlich verdünnter Form zusammentreffen.

Nach beendeter Fällung wird unter Konstanthaltung des pH-Wertes noch 2 Stdn. weitergerührt. Nach Absitzen des Niederschlages wurde dekantiert und mit 50 l 2proz.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung von pH 7,2 versetzt, die Suspension weitere 2 Stdn. intensiv gerührt, absitzen gelassen und dann filtriert. Filtrat und Washwasser wurden vereinigt und das  $\text{La}(\text{OH})_3$  bei pH 8,5 gefällt.

<sup>10</sup> W. Prandl und J. Rauchenberger, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 843 (1920).

<sup>11</sup> W. Trombe, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **136**, 1670 (1953).

<sup>12</sup> R. C. Vickery, J. Chem. Soc. [London] **1949**, 2506.

<sup>13</sup> A. V. Nikolaiev, A. A. Sorokin und A. S. Maslenikova, Seltenerdmetalle, Akad. Nauk SSSR 1958, 75.

<sup>14</sup> N. V. Akselrud, J. Neorg. Khim. **5**, 327 (1960).

<sup>15</sup> Sw. Pajakoff, Mh. Chem. **99**, 496 (1968).

## Herstellung von Konzentraten des Sc, Gd, Er und Y aus Yttererden durch basische Fällung

Aus einem Yttererdenoxidgemisch (38,8%  $Y_2O_3$ , 32,8  $Gd_2O_3$ , 17,2%  $Er_2O_3$ , 6,2%  $Ho_2O_3$ , 1,8%  $Dy_2O_3$  und 3,2%  $Sc_2O_3$ ) wurden durch Fällung im vorgelegten Medium (5proz.  $NH_4NO_3$ -Lösung) Fraktionen bei pH 4,4—4,8, pH 5,8—6,2, pH 6,5—6,8 und pH 7,5 erhalten, welche Konzentrate des Sc, Gd, Er und Y darstellen.

In Tab. 1 ist die Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen angegeben:

Tabelle 1

Fraktion	Fällungs- pH	Zusammensetzung in %					
		Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ursprünglich	—	3,2	17,2	6,2	1,8	23,8	38,8
I	4,4—4,8	95,4	2,5	1,5	0,5	0,1	—
II	5,8—6,2	—	57,5	15,0	13,5	12,5	1,5
III	6,5—6,8	—	1,3	4,6	3,0	85,1	6,0
IV	≅7,5	—	0,1	0,4	0,8	1,5	97,2

### Reindarstellung des Scandiums

Durch das Verfahren der basischen Fällung im vorgelegten Medium lassen sich die Schwierigkeiten bei der Trennung des Sc von *SE* sehr leicht beseitigen. Das Trennverfahren des Sc von seinen Begleitelementen wie Th und  $Ln^{3+}$  beruht auf dem großen Unterschied zwischen den Fällungsbereichen des  $Sc(OH)_3$  und des  $Th(OH)_4$  und den Hydroxiden der  $Ln^{3+}$ . Das Fällungs-pH-Gebiet des  $Sc(OH)_3$  bei pH 4,4—4,8 wurde durch potentiometrische Titration von 0,1*m*- und 0,01*m*- $ScCl_3$ -Lösung mit 0,1*n*-NaOH ermittelt. Aus 1 kg brasilianischem Monazit mit 0,08%  $Sc_2O_3$  wurden 0,6 g  $Sc_2O_3$  mit einer Reinheit von 95% erhalten.

1 Teil feingemahlener Monazits (0,06 mm) wird mit 1,5 Teilen festem NaOH und 1 Teil Wasser suspendiert und 2 Stdn. gemahlen. Die Temperatur steigt während der Mahlung von Zimmertemp. bis maximal 50° C an. Das Reaktionsgemisch wird mehrmals mit Wasser dekantiert, filtriert und aus dem Filtrat  $Na_3PO_4$  auskristallisiert. Die unlöslichen Hydroxide des Sc, Th, U und *SE* werden in  $HNO_3$  (1 : 3) gelöst und vom unlöslichen Rückstand dekantiert. Die Lösung wird dann verdünnt und bei pH 5—5,5 mit 10proz. NaOH-Lösung die Hydroxide des Th, U und Sc gefällt. Aus dem Filtrat werden mit 10proz.  $NaHCO_3$ -Lösung die *SE*-Carbonate bei pH 8 gefällt, diese abfiltriert und bei 150° C entwässert. Die pulverisierten *SE*-Carbonate werden in  $O_2$ -Atmosphäre 2—3 Stdn. bei 350° C thermisch behandelt. Mit 2,5proz. *ADTE*-Lösung von pH 8,5 werden die Carbonate des La, Nd, Sm,

Eu und Y unter Bildung von *ÄDTE*-Komplexen gelöst, während die Oxide bzw. Oxidcarbonate des Ce, Pr und Tb ungelöst bleiben. Aus der Komplexlösung werden durch Fällung mittels Dekomplexierung Konzentrate der einzelnen Seltenen Erden ausgefällt. Die Abtrennung des Sc von Th, Zr und eventuell Ce erfolgt durch Fällung im vorgelegtem Medium auf folgende Weise: Sc-haltige Speiselösung und Fällungsmittel (10%ige  $\text{NH}_4\text{OH}$  oder mit Luft verdünntes Ammoniakgas) wurden in das vorgelegte Medium von 5%iger  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + 2%iger  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  vom pH 2,5 eingebracht, wobei die Hydroxyde des Th, Zr, Ti und Ce ausgefällt werden. Aus dem Filtrat wird dann  $\text{Sc}(\text{OH})_3$  im pH-Bereich von 4,5 bis 5,0 ausgefällt, während *SE* in Lösung bleiben.

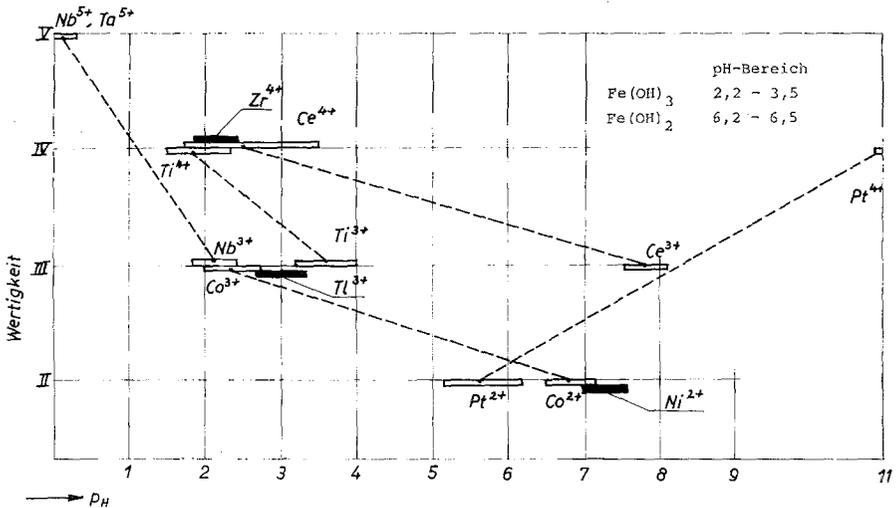


Abb. 1

### Trennung chemisch nahe verwandter Elemente durch Fällung im vorgelegten Medium unter Ausnutzung des Valenzwechsels

Die pH-Fällungsgebiete der Hydroxide einiger Elemente in verschiedener Wertigkeit liegen weit auseinander. In Abb. 1 sind die Fällung-pH-Gebiete der Hydroxide des  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{3+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$  dargestellt.

Durch Anwendung der Fällung im vorgelegten Medium ist es leicht möglich, diese Elemente unter Ausnutzung des Valenzwechsels zu trennen. Es wird zweckmäßigerweise dem vorgelegten Medium ein Oxydations- bzw. Reduktionsmittel zugeführt, um eine Überführung der Kationen in die unerwünschte Wertigkeitsstufe zu verhindern. Ein Beispiel der Niob—Tantaltrennung erläutert dies.

## Niob—Tantal-Trennung

Die Fällungsgebiete der Oxidhydrate des  $\text{Nb}^{5+}$  und  $\text{Ta}^{5+}$  liegen nach *Zelikman*<sup>16</sup> in einem pH von 0,27 bis 0,35. Auch für Nb(III)-Oxidhydrat gibt *Zelikman* das gleiche Fällungs-pH-Gebiet an.

Da diese Angaben von anderen Literaturwerten stark differieren, wurden sie für  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  und  $\text{Nb}^{3+}$  durch potentiometrische Titrationsen der salzsauren Chloridlösungen mit 0,1*n*-NaOH mit dem Präzisionspotentiometer E 353 (Metrohm) auf  $\pm 0,01$  pH ermittelt. Als Titriermeßgefäß wurde EA 650 (Metrohm) verwendet. Die Ergebnisse werden in Tab. 2 jenen der Literatur gegenübergestellt:

Tabelle 2

Hydroxid	Fällungs-pH-Bereich Literatur			eigene Messung
	17	18	19	
$\text{Ta}(\text{OH})_5$	< 0	—	0,2 — 0,35	0,1 — 0,25
$\text{Nb}(\text{OH})_5$	< 0	0	0,27 — 0,35	0,2 — 0,56
$\text{Nb}(\text{OH})_3$	—	0	0,27 — 0,35	1,8 — 2,4

Nb- und Ta-haltiges Oxidgemisch wird im  $\text{Cl}_2$ -Strom bei 500—600° C chloriert und das Reaktionsgemisch in HCl (1 : 3) gelöst. Die Lösung wird anschließend zwecks Reduktion von  $\text{Nb}^{5+}$  zu  $\text{Nb}^{3+}$  mit amalgamiertem Zink versetzt, wobei die Lösung blau wird. Durch Fällung im vorgelegten Medium bei pH 0,5 in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre wird  $\text{Ta}(\text{OH})_5$  ausgefällt, während  $\text{Nb}^{3+}$  in Lösung bleibt. Die Lösung wird filtriert und mit 0,1*n*-HCl-Lösung gewaschen. Aus der Lösung wird dann bei pH 2,5  $\text{Nb}(\text{OH})_3$  als dunkelbrauner Niederschlag ausgefällt oder  $\text{Nb}^{3+}$  durch Einleiten von Luft oder  $\text{O}_2$  oxydiert und bei pH 0,5 ausgefällt.

## Trennung der Elemente der Pt-Gruppe durch basische Fällung

Zur Abtrennung und Reindarstellung der Platinelemente ist die basische Fällung schon lange bekannt<sup>21</sup>.

Die Literaturwerte für die Fällungs-pH-Gebiete der Hydroxide der Elemente der Platingruppe sind sehr widersprechend, da bei ihrer Ermittlung keine ausreichenden Maßnahmen getroffen werden, um die

<sup>16</sup> A. N. *Zelikman* und Z. N. *Lyapina*, Trennung chemisch nahe verwandter Seltener Elemente, Metallurgizdat [Moskau] **1962**, 148.

<sup>17</sup> G. *Charlot*, Les Méthodes de la Chimie analyt., Masson, 1961, S. 75.

<sup>18</sup> F. *Seel*, Grundlagen der analyt. Chemie, Weinheim, 163 (1955).

<sup>19</sup> G. A. *Meerson* und A. N. *Zelikman*, Metallurgie der Seltener Metalle, Metallurgizdat [Moskau] **1955**, 220.

<sup>20</sup> G. *Claus*, Bull. Acad. Sci. St. Petersburg **3**, 38 (1845).

Wertigkeiten während des gesamten Fällungsvorganges aufrechtzuerhalten<sup>21-22</sup>.

Durch potentiometrische Titration der Chloro-komplexe (0,1—0,01*m*-Lösung) mit 0,1*n*-NaOH wurden die Fällungs-pH-Gebiete der Elemente der Pt-Gruppe ermittelt und in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Element	Fällungs-pH-Gebiete der Chloridlösungen		
	0,1 <i>m</i>	0,01 <i>m</i>	0,001 <i>m</i>
Pt(II)	4,8	5,2	5,8—6,4
Pt(IV)	10,8	10,9	11,2—11,8
Pd(II)	4,3	4,6	4,8—5,3
Pd(IV)	6,8	7,1	7,5—8,2
Ir(III)	7,2	7,3	7,3—7,8
Ir(IV)	5,8	6,2	6,4—6,8
Rh(III)	7,4	7,8	8,1—8,5
Rh(IV)	6,2	6,3	6,3—6,5

Es ist ersichtlich, daß es für die Trennung der Pt-Elemente durch basische Fällung Grundbedingung ist, sie in eine einheitliche Valenzstufe überzuführen und diese während des gesamten Fällungsvorganges aufrechtzuerhalten. Welche Valenzstufe bei der Trennung der Platinelemente bevorzugt werden soll, hängt von der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ab. Dabei ergeben sich folgende Möglichkeiten:

a) Bei der Abtrennung von geringen Mengen Pt von Ir und Rh ist es vorteilhaft, das Reaktionsgemisch mit SO<sub>2</sub>-Gas zu reduzieren, Pt(OH)<sub>2</sub> bei pH 5—6 auszufällen und erst dann Ir- und Rh-Hydroxid bei pH 7,3—7,5 abzutrennen.

b) Aus platinhaltigen Konzentraten ist das Platin von allen Elementen abzutrennen, wenn im oxydierenden Medium gearbeitet wird. Bei pH 7—8 fallen alle Hydroxide der Platinelemente aus, während Platin in Lösung bleibt.

#### Fällung von Pt als Pt(II)-Hydroxid

In der Literatur sind dunkelviolette bis tiefschwarze PtO-Hydrate beschrieben. Die empfohlenen Methoden zur Herstellung von PtO-Hydraten führen zu uneinheitlichen Reaktionsprodukten, welche durch viel Pt und PtO<sub>2</sub> verunreinigt sind<sup>23-25</sup>.

<sup>21</sup> G. Gilchrist, J. Res. Nat. Bur. Standards **20**, 745 (1938).

<sup>22</sup> G. Gilchrist und E. Wichers, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 2565 (1935).

<sup>23</sup> L. Wöhler, Z. Anorg. Chem. **40**, 456, 458 (1904).

<sup>24</sup> L. Wöhler und W. Frey, Z. Elektrochem. **15**, 133 (1909).

<sup>25</sup> B. Laffitte und P. Grandadam, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **200**, 456 (1935).

Die Methode der Fällung im vorgelegten Medium bietet die Möglichkeit zur Herstellung eines reinen, einheitlichen, weißen, gelartigen  $\text{Pt}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .

Eine salzsaure  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ -Lösung wird durch Einleiten von  $\text{SO}_2$ -Gas bei Zimmertemp. zu farbloser  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ -Lösung reduziert. Die so hergestellten Pt(II)- und 10proz.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösungen werden tropfenweise einem vorgelegten Medium, bestehend aus 5proz.  $\text{NaCl}$ -Lösung von pH 5—5,5 zugeführt. Während der gesamten Fällung wird in das Fällungsmedium ein schwacher  $\text{SO}_2$ -Gasstrom eingeleitet (3—5 Bläschen pro Min.). Das gebildete schneeweiße  $\text{Pt}(\text{OH})_2$  flockt leicht aus und ist leicht filtrierbar. Der Niederschlag wird mit 2proz.  $\text{NaCl}$ -Lösung nachgewaschen und bei Zimmertemp. getrocknet.

#### Trennung von Pt—Pd nach der Methode von *Gilchrist* und nach der Fällung im vorgelegten Medium

Ein synthetisches Gemisch der Chloride des  $\text{Pt}^{4+}$  und  $\text{Pd}^{4+}$  (78% Pt und 22% Pd) wurde in Wasser gelöst und nach den drei verschiedenen Methoden über Hydroxide getrennt. In Tab. 4 sind die Fällungsbedingungen und die Reinheit der erhaltenen ersten Fraktion ersichtlich.

#### Herstellung definierter Verbindungen der Selten-Erdmetalle durch Fällung im vorgelegten Medium

Bei der Verwendung einiger Verbindungen der Erdalkalien und der Seltenerdmetalle, vor allem der Phosphate, Fluoride, Borate, Molybdate u. a., in der Optik als Luminophore, Quantengeneratoren und anorganische Pigmente werden an diese hohe Anforderungen in chemischer und struktureller Hinsicht gestellt<sup>26–28</sup>. Nach den üblichen Fällungsmethoden erhält man nur schleimige oder gelartige Produkte mit uneinheitlicher chemischer Zusammensetzung<sup>29–30</sup>. Bei Herstellung dieser Verbindungen durch Fällung im vorgelegten Medium werden jedoch kristalline Produkte erzielt.

#### Herstellung der *SE*-Molybdate

Die Molybdate und Wolframate der *SE* werden in einem vorgelegten Medium von 5proz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (pH 4—4,5) bei 80° C und einem Molverhältnis  $SE : \text{MoO}_4 = 1 : 1,5$  ausgefällt. Die bei 100° C getrockneten

<sup>26</sup> A. A. Kaminski und V. Ossiko, Neorg. Materialy **3**, Nr. 3, 417 (1967).

<sup>27</sup> L. S. Bevolo und B. A. Parker, Appl. Optics **4**, 531 (1965).

<sup>28</sup> S. S. Varadachari und G. Harry, Mater. Sei. and Eng. **2**, Nr. 5, 273 (1968).

<sup>29</sup> Sw. Pajakoff, Allgem. u. prakt. Chem., im Druck.

<sup>30</sup> F. H. Spedding und H. A. Daane, The Rare Earths, New York-London, 1965.

Tabelle 4

	Gilchrist-Methode <sup>22</sup>	Fällung im vorgelegten Medium
Speiselösung	Chlorokomplexe des Pt <sup>4+</sup> und Pd <sup>4+</sup>	Chlorokomplexe des Pt <sup>4+</sup> und Pd <sup>4+</sup>
Fällungsmittel	10proz. NaHCO <sub>3</sub>	10 g NaHCO <sub>3</sub> + 2 g KBrO <sub>3</sub> ad 100
Oxydationsmittel	NaBrO <sub>3</sub>	KBrO <sub>3</sub>
Fällungstemperatur	70—80° C	70—80° C
Fällungs-pH-Wert	asymptotisch bis pH 8	konstant auf pH 8,2
Fällungsart	FL → L*	FL → M ← L**
Beschaffenheit des Niederschlages	gelartig	flockig
Waschflüssigkeit	1proz. NaCl	1 g NaCl + 1 g NaBrO <sub>3</sub> ad 100 von pH 8,2
Abtrennung der zweiten Komponente Pt	als Pt	als Pt(OH) <sub>2</sub>
Reinheit, Pd-Fraktion	94,2	99,5

\* Fällungsmittel (FL) wird zur Speiselösung (L) gegeben.

\*\* Fällungsmittel (FL) und Speiselösung (L) werden in vorgelegtes Medium (M) gegeben.

kristallinen Niederschläge haben die Zusammensetzung  $Ln_2(MoO_4)_3 \cdot 2 H_2O$ . In Tab. 5 ist die chemische Zusammensetzung der Molybdate des La, Pr, Nd, Sm und Y dargestellt:

Tabelle 5

Verbindung	Zusammensetzung, %					
	berechnet			gefunden		
	<i>SE</i>	$MoO_4^{2-}$	$H_2O$	<i>Ln</i>	$MoO_4^{2-}$	$H_2O$
$La_2(MoO_4)_3 \cdot 2 H_2O$	34,9	60,5	4,6	33,3	60,9	3,8
$Pr_2(MoO_4)_3 \cdot 2 H_2O$	35,5	59,5	4,0	36,2	61,4	2,4
$Nd_2(MoO_4)_3 \cdot 2 H_2O$	36,0	59,2	4,8	36,6	60,2	3,4
$Sm_2(MoO_4)_3 \cdot 2 H_2O$	36,9	58,8	4,3	36,2	60,0	3,8
$Y_2(MoO_4)_3 \cdot 2 H_2O$	24,4	66,0	9,6	23,9	66,8	9,3

Der *SE*-Gehalt wurde komplexometrisch, der  $MoO_4^{2-}$ -Gehalt spektrophotometrisch ermittelt<sup>31-32</sup>.

#### Herstellung der *SE*-Vanadate

Die Zusammensetzung und Farbe der *SE*-Vanadate ist von der Acidität der Lösung, der Reihenfolge der Zugabe der Reagentien und von der Reaktionsdauer abhängig. Schwankungen im pH-Wert während des Fällungsvorganges führen zur Änderung in der Zusammensetzung und Farbe des Niederschlages, so daß die Vanadate immer mit  $LnHV_2O_7$  verunreinigt sind<sup>33,34</sup>. Die Vorteile der Fällung im vorgelegten Medium sind hier besonders deutlich. Bei pH 4—5 und einem molaren Verhältnis der Komponenten  $Ln : VO_4$  1 : 1 werden die Vanadate  $LnVO_4 \cdot H_2O$  erhalten.

In 2,5proz.  $NH_4NO_3$ -Lösung von pH 4—5,5 und 80° C werden unter intensivem Rühren 0,1*m*- $Ln(NO_3)_3$ -Lösung und 0,1*m*- $NH_4VO_3$ -Lösung getrennt in äquivalenter Menge zugeführt. Die erhaltenen *SE*-Vanadate sind grob kristallin und leicht auswaschbar. In Tab. 6 ist die Zusammensetzung der Vanadate des La, Ce, Pr, Nd und Sm angegeben.

Der  $VO_4$ -Gehalt wurde spektrophotometrisch nach der Methode von Scholes bestimmt<sup>35</sup>.

<sup>31</sup> S. J. Lyle und E. D. Rahman, Talanta [London] 1963, 1177.

<sup>32</sup> A. J. Busew, Analyt. Chemie des Molybdäns, Akad. Nauk SSSR (1962).

<sup>33</sup> V. G. Gulina, O. G. Nemkova und V. V. Denkalov, J. Neorg. Khim. 7, 84 (1962).

<sup>34</sup> W. Rüdorff und H. Berker, Z. Naturf. 96, 613 (1945).

<sup>35</sup> P. H. Scholes, Analyst 82, 525 (1957).

Tabelle 6

<i>SE</i> -Vanadat	Zusammensetzung, %					
	<i>SE</i>	berechnet			gefunden	
		VO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	<i>SE</i>	VO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
LaVO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	51,1	42,3	6,6	50,4	43,2	6,4
PrVO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	51,4	41,8	6,8	52,0	42,4	5,9
NdVO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	52,1	41,4	6,5	52,6	42,2	5,2
SmVO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	53,1	40,5	6,4	53,3	41,0	5,7
CeVO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	51,7	42,0	6,3	52,2	42,6	5,2

Herstellung der *SE*-Metaborate

Die Metaborate der *SE* wurden bisher nur durch Fest—Fest-Reaktionen der Oxide B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei höheren Temperaturen erhalten<sup>36,37</sup>. In 5proz. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung von pH 6—6,2 werden bei 80° C unter intensivem Rühren aus 0,1*m*-LnCl<sub>3</sub>-Lösung und 0,1*n*-Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> kristalline *SE*-Borate mit Zusammensetzung Ln(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> · 4 H<sub>2</sub>O erhalten (Tab. 7).

Tabelle 7

<i>SE</i> -Metaborat	Zusammensetzung, %					
	<i>SE</i>	berechnet			gefunden	
		BO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	<i>SE</i>	BO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
La(BO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	54,6	16,9	58,5	55,2	17,3	27,5
Ce(BO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	55,0	16,8	28,2	54,6	17,3	28,1
Pr(BO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	55,1	16,8	28,1	54,9	17,3	27,8
Nd(BO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	55,7	16,6	27,7	56,3	17,2	26,5
Sm(BO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	56,7	16,3	27,0	55,9	17,4	26,7
Y(BO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	53,0	25,6	21,4	52,4	26,4	21,2

Der *SE*-Gehalt wurde komplexometrisch, der BO<sub>2</sub>-Gehalt spektrophotometrisch (nach der Methode von Martin und Hayes<sup>38</sup>) bestimmt.

Herstellung von Sc<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Auch Sc-Molybdat wird bis jetzt nur durch Fest—Fest-Reaktionen der entsprechenden Oxide hergestellt<sup>39</sup>. Durch potentiometrische Titration wurden die optimalen Fällungsbedingungen für Sc-Molybdat bei pH 3,8 bis 4,0 bei einem Mol-Verhältnis Sc : MoO<sub>4</sub> 1 : 1,5 ermittelt.

<sup>36</sup> E. M. Levin, R. S. Roth und J. B. Martin, J. Amer. Mineral. **46**, 1030 (1961).

<sup>37</sup> E. J. Felten, J. Inorg. Nucl. Chem. **19**, 61 (1961).

<sup>38</sup> J. R. Hayes, Anal. Chemistry **22**, 182 (1952).

<sup>39</sup> A. S. Vlasov und V. A. Balashev, Neorg. Materialy **3**, Nr. 12, 2274 (1967).

Durch Fällung in 2,5proz.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung von pH 4 bei  $80^\circ\text{C}$  wurde feinkristallines, leicht filtrierbares Sc-Molybdat erhalten, welches nach Trocknung bei  $120^\circ\text{C}$  die Zusammensetzung  $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$  aufweist. Unter gleichen Fällungsbedingungen wurde auch  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$  und  $\text{ScVO}_4$  hergestellt.

Die Möglichkeiten für die praktische Anwendung der Fällung im vorgelegten Medium zur Trennung nahe verwandter Elemente und zur Herstellung von definierten Verbindungen werden durch obige Ausführungen nur beispielsweise aufgezeigt, sind aber keineswegs erschöpfend behandelt worden.