

Trennung chemisch sehr nahe verwandter Elemente durch Fällung unter Dekomplexierung mittels Austausch- und Verdrängungsreaktionen (Displacement)

Von

Sw. Pajakoff

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

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 5. September 1968)

Durch einen gekoppelten Komplex-Dissoziations—Assoziationsvorgang der *SE*—*ÄDTE*-Komplexe mit Co-, Cu- oder Ni-Salzlösungen werden die *SE*-Kationen beliebig langsam entwickelt und bei Anwesenheit von Fällungsmitteln die *SE*-Ionen nach den Bedingungen der Fällung im homogenen Medium selektiv gefällt. Es werden wirkungsame Trennungen bzw. Reinstdarstellung der Ceriterden und insbesondere die Reinstdarstellung von Pr und Nd beschrieben.

Separation of Very Closely Related Elements by Precipitation and Simultaneous Decomplexation Accompanied by Exchange and Displacement Reactions

Rare earth ions were found to be released from their *EDTA* complexes at arbitrary rates in a coupled dissociation—association reaction with Co-, Cu- and Ni-salts, respectively. In the presence of precipitating agents the rare earth ions are selectively precipitated in homogeneous media. Highly effective separations, preparation of ultra-pure samples of the cerite metals and the preparation of pure samples of Pr and Nd are described.

In letzter Zeit finden die Methoden der Fällung durch Dekomplexierung immer mehr Beachtung für die Trennung chemisch nahe verwandter Elemente und zur Herstellung besonders reiner kristalliner Niederschläge¹⁻³.

¹ Sw. Pajakoff, Österr. Chemiker-Ztg. **67**, 42 (1966).

² E. Hayek, Angew. Chem. **70**, 10, 307 (1958).

³ E. Hayek, P. Inama und B. Schatz, Mh. Chem. **94**, 366, 799 (1963).

Die Dekomplexierung durch Austausch- und Verdrängungsreaktionen (Displacement) hat gegenüber der Dekomplexierung durch Komplexacidolyse den Vorteil, daß die Dekomplexierung bei einem pH-Wert durchgeführt wird, bei welchem das Verhältnis der Komplexbildungskonstanten der zu trennenden Elemente möglichst groß ist. Bekanntlich werden bei Fällungen durch Komplexacidolyse mit Herabsetzung des pH-Wertes auch die Unterschiede in der Komplexbildungskonstante der zu trennenden Komponenten verringert, die Zersetzungsgebiete also einander genähert, wodurch die Trennungsmöglichkeit bei chemisch sehr nahe verwandten Elementen sehr eingeschränkt ist.

Da bei der Dekomplexierung durch Austausch- und Verdrängungsreaktionen der optimale pH-Wert während des Fällungsvorganges konstant gehalten wird, hängt die Dekomplexierung nicht mehr von dem pH-Wert ab, sondern nur von der Dosierung der zugegebenen Metallsalzlösung, wodurch in jeglichem Stadium des Fällungsvorganges das Keim- und Kristallwachstum langsamer vor sich geht als der Austausch zwischen fester und flüssiger Phase, und eine homogene Verteilung der Fremdkomponenten erreicht werden kann⁴.

Wirkungsvolle Trennungen von Nb—Ta, Zr—Hf und Sc—Th über Oxalato- bzw. Fluorkomplexe durch Fällung mittels Dekomplexierung durch Austausch- und Verdrängungsreaktionen wurden bereits beschrieben^{1, 5}.

In vorliegender Arbeit wird über die Möglichkeiten zur Trennung von chemisch besonders nahe verwandten Elementen, wie Ceriterden, und insbesondere über die Reinstdarstellung von Praseodym und Neodym durch Fällung mittels Dekomplexierung durch Austausch- und Verdrängungsreaktionen berichtet.

Experimenteller Teil

Trennung der Ceriterden

Aus Angaben über die Stabilitätskonstanten der Komplexe des Cu, Ni, Cu, Zn und Cd ist ersichtlich, daß diese Elemente die Seltenen Erdmetalle aus ihren Komplexen mit Polyaminocarbonsäure verdrängen können⁶.

Durch langsame Zugabe von Co^{2+} -Ionen zu einer $[\text{LaY}]'$ - und $[\text{PrY}]'$ -Komplexlösung von pH 6 [LaY' : $pK = 15,3$, $[\text{PrY}']$: $pK = 16,55$] erfolgt durch Displacement die Dekomplexierung des $[\text{LaY}]'$ unter Bildung von $[\text{CoY}]''$ (CoY : $pK = 16,0$). Die Menge der dekomplexierten La^{3+} -Ionen wird nur durch die zugegebene Menge an Co^{2+} -Ionen bestimmt. Die dekomplexierten La-Ionen können entweder als Jodat, Oxalat oder mittels Ionenaustauscher ausgefällt werden.

⁴ N. V. Micheev und L. N. Micheeva, J. Neorg. Chim. 7, 3671 (1963); Dokl. Akad. Nauk SSSR 141, Nr. 5, 1109 (1961).

⁵ Sw. Pajakoff, Mikrochim. Acta [Wien] 4—5, 753 (1966).

⁶ K. B. Yatsimirskiy und V. P. Vasilew, Instab. Const. of Complex Comp. Pergamon Press (1960), S. 161—163.

Ein Vergleich der Trennung von La—Pr nach der klassischen Methode der fraktionierten Kristallisation der Doppelnitrate⁷ mit der Methode der Fällung durch Komplexacidolyse der *ÄDTE*-Komplexe bei pH 4,8—4,6⁸ und der Methode der Trennung durch Dekomplexierung mittels Displacement mit Co²⁺-Ionen wird in Tab. 1 gegeben.

Tabelle 1

Trennungsmethode	D
Fraktionierte Kristallisation der Doppelnitrate	0,21
Komplexacidolyse des LnY bei pH 4,6	0,02
Displacementreaktion des LnY mit Co ²⁺	0,0013
D = Proportionalitätsfaktor	
Y ⁴⁻ = Anion der Äthylendiamintetraessigsäure (<i>ÄDTE</i>)	

Mit der steigenden Verwendung einiger Seltener Erdmetalle wie Pr, Nd und Sm in der Keramik, Halbleiter- und Lasertechnik ist das Problem der Reinstdarstellung dieser Elemente aus Ceriterden heute aktueller denn je⁹⁻¹³.

Ceriterdenkonzentrat (13,6% La₂O₃, 9,4% Pr₂O₃, 68,4% Nd₂O₃ und 4,1% Sm₂O₃ + Yttererden) wird in HCl (1 : 3) gelöst, bis fast zur Trockene eingedampft, in Wasser aufgenommen und mit verd. NH₄OH auf pH 6 eingestellt. Man versetzt mit 0,1*m*-*ÄDTE* im Verhältnis* Ln : *ÄDTE* = 1 : 2 und stellt auf pH 8,5 ein. Mit 2,5proz. Kupferacetatlösung (12—15 Tropfen/Min.) wird bei 60—70° C zuerst das La dekomplexiert und als Jodat aus-

Tabelle 2

Zahl der Frakt.	pH	Zusammensetzung in %				Anteil der Urprobe in der Fraktion, %
		La ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃ + YE ₂ O ₃ **	
1	8,0	96,6	0,97	1,3	0,13	14,1
2	7,6	Sp	84,2	13,4	2,4	13,5
3	7,2	—	2,4	96,0	5,6	66,0
4	6,7	—	—	3,4	96,6	6,4

* Äquivalenteverhältnis.

** YE = Yttererden.

⁷ A. V. Nikolajev, A. A. Sorokin, und A. S. Maslenikova, Seltenerdelemente Akad. Nauk SSSR, 1958, S. 75.

⁸ Sw. Pajakoff, Mh. Chem. **97**, 741 (1966); **99**, 490 (1968).

⁹ A. A. Kaminski und V. V. Osiko, Neorgan. Materialy **3**, Nr. 3, 417 (1967).

¹⁰ L. S. Bevolo und D. A. Parker, Appl. Optics **4**, 531 (1965).

¹¹ Sw. Pajakoff, Allgem. u. prakt. Chem., im Druck.

¹² E. A. Samsonow, Aufbereitung der Seltenerdmetalle, Akad. Nauk SSSR 1966.

¹³ V. A. Obolonchik und T. V. Lashikarov, Selenide und Telluride der Seltenerdelemente, Akad. Nauk SSSR 1966.

gefällt. Aus dem Filtrat werden dann weitere Fraktionen bei pH 7,6 (Pr-Konzentrat), bei pH 7,2 (Nd-Konzentrat) und bei pH 6,7 (Sm- und Yttererdenkonzentrat) erhalten.

Bei genauer Kenntnis der Zusammensetzung der Ausgangsprobe kann zur Ausfällung der ersten Fraktion die experimentell ermittelte Menge an Ver-

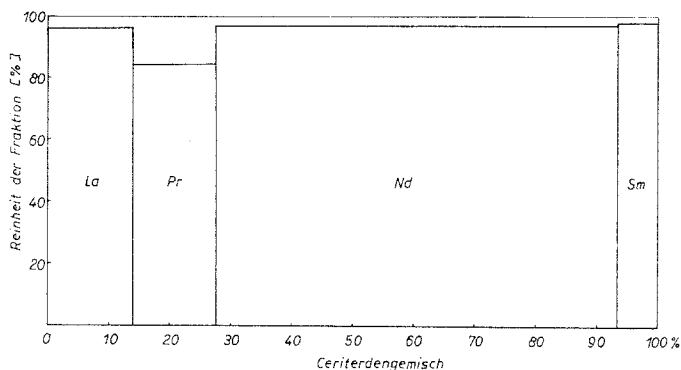


Abb. 1. Ceriterden-Trennung durch Dekomplexierung mittels Austausch- und Verdrängungsreaktionen

drängerlösung auf einmal oder zumindest die Hauptmenge zugesetzt werden, da die Austausch- und Verdrängungsreaktionen zwischen $[\text{LnY}]'$ und Me^{2+} bei Zimmertemp. außerordentlich langsam verlaufen. Erst durch Erhöhung der Temp. wird die Displacementreaktion eingeleitet. In Tab. 2 und Abb. 1 sind die Ergebnisse einer Ceriterdentrennung durch Displacementreaktionen zusammengefaßt.

Tabelle 3

Zahl der Fraktionen	Zusammensetzung (%)		Anteil der Fraktion in der Urprobe
	Pr_2O_3	Nd_2O_3	
1	98,6	1,4	14,0
2	98,6	1,4	11,3
3	98,4	1,6	11,3
4	98,0	2,0	14,0
5	98,2	1,8	21,4
6	92,8	7,2	10,0
7	2,1	97,9	18,0

Reinstdarstellung von Praseodym und Neodym

Die Pr-/Nd-Trennung ist eine der schwierigsten Aufgaben der analytischen und präparativen Chemie. Selbst bei Anwendung von Ionenaustauschern ist sie zeitraubend und nicht quantitativ¹⁴. Bestrebungen, diese beiden Elemente unter Ausnützung des Valenzwechsels schnell und wirkungsvoll zu trennen

¹⁴ J. Inczedy, *Analyt. Anwendungen von Ionenaustauschern*; Verlag Ungar. Akad. Wiss., Budapest 1964, S. 147—148.

(thermische Vorbehandlung der Pr- und Nd-Verbindungen in O₂-Atmosphäre und selektive Extraktion mit komplexbildenden Lösungen) sind erst in letzter Zeit unternommen worden¹⁵. Die Pr—Nd-Trennung durch Komplexacidolyse der Pr- und Nd—*ÄDTE*-Komplexe führt nicht zu befriedigenden Ergebnissen, da sich ihre Fällungs-pH-Gebiete überschneiden¹⁵. Mittels Ni²⁺-Ionen als Verdränger können die Pr- und Nd—*ÄDTE*-Komplexe selektiv dekomplexiert werden, wobei über 90% des gesamten Pr mit einer Reinheit von 98,6% erhalten werden. Die Methode eignet sich auch zur Reinstdarstellung des Pr und Nd.

Das Oxidgemisch (82% Pr₂O₃, 18% Nd₂O₃) wird in HCl (1 : 3) gelöst, bis fast zur Trockene eingedampft, in Wasser aufgenommen und mit 10proz.

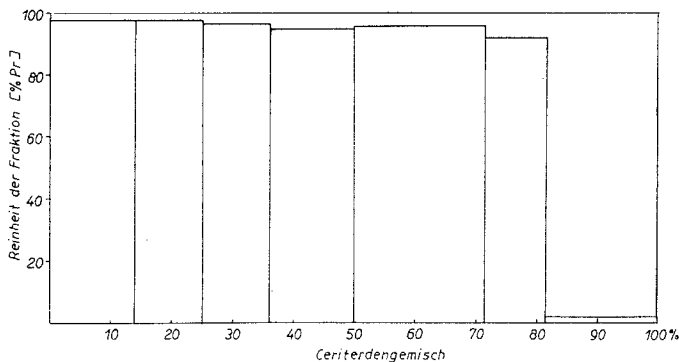


Abb. 2. Pr—Nd-Trennung durch Dekomplexierung mittels Austausch- und Verdrängungsreaktionen

NH₄OH auf pH 6,0 eingestellt. Man versetzt sodann mit 0,1*m*-*ÄDTE*-Lösung im Verhältnis *Ln* : *ÄDTE* = 1 : 2 und stellt wieder auf pH 6,0 bei 70° C ein. Unter intensiver Durchmischung der Lösung wird mit 2,5proz. Nickelnitratlösung von pH 6,0 versetzt (1—2 ml/Min.). Die dekomplexierten Pr³⁺- bzw. Nd³⁺-Ionen werden als Jodat gefällt oder mittels Ionenaustauschersuspension aus der Lösung entfernt.

Die Analysen der einzelnen Fraktionen wurden nach der bekannten spektrophotometrischen Methode nach *Holleck* und *Hartinger*^{16, 17} durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 und Abb. 2 zusammengefaßt.

Die 7. Fraktion wurde zur Feinreinigung des Nd in einen *ÄDTE*-Komplex übergeführt und mit 2,5proz. Nickelnitratlösung bei pH 6 und 70° C weiterbehandelt. Auf diese Weise wurde eine Nd-Fraktion mit einer Reinheit von über 99,9% erhalten. Diese Methode eignet sich besonders für die Feinreinigung der Seltenen Erdelemente, wenn deren Verunreinigung schwächere Komplexe als die Hauptkomponenten bilden, wie z. B. La in Pr, Pr in Ce, Pr in Nd, Pr in Sm, Sc in Th, Hf in Zr, Ta in Nb, Bi in Pb, Re in Mo usw.

¹⁵ Sw. Pajakoff, *Mh. Chem.* **99**, 490 (1968).

¹⁶ L. Holleck und L. Hartinger, *Angew. Chem.* **67**, 648 (1955).

¹⁷ R. C. Vickery, *Analyt. Chem. of the rare Earths*, Pergamon Press 1961, S. 71.