

Craig-Verteilung von Seltenerd-nitraten im System Tri-*n*-butylphosphat—Salpetersäure, 3. Mitt.:

Reindarstellung von Lanthan-, Praseodym- und
Neodymoxid

Von

K. Rossmanith

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien,
Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 10. Oktober 1972)

*Craig Distribution of Rare Earth Nitrates in the System
Tri-*n*-butyl Phosphate—Nitric Acid, III.*

Purification of Lanthanum, Praseodymium and Neodymium oxides

Preparative *Craig* distribution using an apparatus with 80 elements and withdrawal of upper phase, starting with enriched oxides (input 75 g), gave La_2O_3 , Pr_6O_{11} and Nd_2O_3 in purities from 99.9 to 99.99% (80–85% yield); up to 437 stages were effective.

Die präparative *Craig*-Verteilung mit einer Apparatur von 80 Elementen ergab bei Entnahme der Oberphase aus angereicherten Oxiden (Einsatz 75 g) La_2O_3 , Pr_6O_{11} und Nd_2O_3 in Reinheiten zwischen 99,9 und 99,99% (Ausbeuten 80–85%); bis 437 Verteilungsstufen gelangten zur Wirkung.

In vorhergehenden Arbeiten^{1, 2} wurde gezeigt, daß sich Gemische von Ceriterden bzw. Cerit- und Yttererden durch *Craig*-Verteilung zwischen Tributylphosphat (*TBP*) und Salpetersäure präparativ trennen lassen. Hierbei fielen bei Oberphasenentnahme 50–60% der Komponenten in einer Reinheit besser als 90 bzw. 99% an (ein Teil des Nd und Sm bereits besser als 99,9%). Die Abhängigkeit der für die Trennung charakteristischen Größen, der effektiven Trennfaktoren und der wirksamen Stufenzahlen von den wichtigsten Parametern wurde ermittelt.

In der vorliegenden Arbeit sollten unter entsprechender Erweiterung der Methodik aus angereicherten Produkten Präparate reiner als 99,9% in größeren Mengen und in möglichst hoher Ausbeute erhalten werden.

Experimenteller Teil

Allgemeine Durchführung

Die verwendete *Craig*-Apparatur hatte 80 Elemente und konnte mechanisch geschüttelt werden. Da aus den vorangegangenen Untersuchungen bekannt war, daß die Trennfaktoren für höher konzentrierte HNO_3 als Unterphase günstiger liegen, wurde durchgehend mit 12*m*- HNO_3 gearbeitet; die hierdurch verringerte maximal mögliche Stufenzahl fällt wegen der relativ niedrigen Verteilungskoeffizienten von Nd und insbesondere von Pr und La noch nicht ins Gewicht.

Als Ausgangsmaterialien dienten bei früheren Trennversuchen erhaltene Konzentrate und Erdmaterialien anderer Herkunft. Je 75 g des Ausgangs-oxids wurden in möglichst wenig konz. HNO_3 gelöst, die Lösung mit 12*m*- HNO_3 auf das erforderliche Volum gebracht und noch warm in die ersten 5 (bei einem der Versuche 6) Elemente der Apparatur eingefüllt. Die weitere Durchführung der Verteilung und die Entnahme der Oberphasenfraktionen erfolgte, wie in ² beschrieben, ebenso die Gewinnung der Erden aus den zu Sammelfraktionen zusammengefaßten Oberphasen bzw. den nach der kompletten Verteilung in der Apparatur zurückbleibenden Unterphasen. Es wurde stets mit je 25 ml Oberphase gearbeitet (Volumenverhältnis $\alpha = 1 : 1$).

Reinheitskontrolle

Die in ¹ für Konzentrationen bis herab zu 1% verwendeten Analysenmethoden mußten bis zu 0,1% und darunter erweitert werden.

a) Absorptionsspektralanalyse: mit Hilfe des Spektroskops mit Vergleichsprisma (vgl. ²) und mit hohen Konzentrationen ließ sich die Bestimmung von Nd und Pr bis unter 0,1% durchführen. Wellenlängen der verwendeten Banden nach ³: Pr 482 nm (in Nd und La), Nd 521 nm (in Pr).

b) Emissionsspektralanalyse: die Aufnahmebedingungen wurden wie in ¹ gewählt, die Belichtungsdauer betrug 40 sec (bei La 60 sec). Das gelegentliche Herausschleudern der Oxidproben aus der Anode (besonders bei La) wurde durch Aufbringen einer Haftlösung aus Glucose, Glykokoll und Harnstoff verhindert.

Eichproben: Aus Lösungen, welche das jeweilige Hauptelement zusammen mit exakt gemessenen Mengen an Verunreinigungen enthielten (Dosierung mit Mikroauswaschpipetten), wurde die Erde als Oxalat gefällt und der Niederschlag zum Oxid verglüht. Die Eichproben mit abgestuften Gehalten an Fremderden gelangten auf einer eigenen Platte zur Aufnahme.

Obwohl der Nachweis der meisten Seltenerdelemente in anderen Erden für emissionsspektralanalytische Verhältnisse eher wenig empfindlich ist und außerdem häufig Nachweislinien mit schwachen Linien des Hauptelementes koinzidieren, ließen sich doch für jedes Element aus den in der Literatur angegebenen Nachweislinien (z. B. ⁴) eine oder mehrere finden, die Gehaltsbestimmungen bis etwa 0,03% (im Mittel) erlaubten, was für den vorliegenden Zweck ausreichte. Da hierfür weiter keine ganz exakten Gehaltsangaben nötig waren, wurde die Intensität der Nachweislinien mit der Intensität schwacher Linien des Hauptelementes visuell verglichen und die ungefähren Konzentrationswerte festgestellt, bei denen gleiche Schwärzung herrschte. Dieses System erlaubt auch die Auswertung von Aufnahmen unterschiedlicher Stärke und von Aufnahmen auf verschiedenen Plattensorten. Als Nachweislinien bewährten sich am besten (Wellenlängen in Å):

Zur Untersuchung von Reinst-La: Ce 4222,60 und Pr 4222,98. Untersuchung von Reinst-Pr: La 3949,10, Ce 4628,16 und Nd 4012,25. Untersuchung von Reinst-Nd: Pr 4408,84. Das Auswertungssystem zur visuellen Bestimmung von Verunreinigungen in Erdoxiden soll hinsichtlich der Auswahl der Nachweis- und Vergleichslinien, der Koinzidenzen und der Empfindlichkeit weiter geprüft und verbessert und an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden.

c) Für die Abschätzung des Pr-Gehaltes in Nd_2O_3 lieferte auch die offenbar reproduzierbare Farbe der stets gleichartig verglühten Oxide wichtige Hinweise; so ließen schon Gehalte unter 0,1% die leuchtend violette Farbe des reinsten Nd grau bzw. leicht braunstichig erscheinen.

Reinigung durch Umfällen

Die Fraktionen, deren Fremderdengehalte kleiner als 0,1% waren, wurden vereinigt, in verd. HNO_3 gelöst, die Lösung mit NH_3 auf pH 3—4 gebracht und unter gutem Rühren mit etwas H_2O_2 versetzt. Hierbei fiel das vorhandene Ce sehr weitgehend als Peroxidhydrat aus, zusammen mit etwas Erdphosphat, wodurch auch das (aus zersetztem *TBP*) vorhandene Phosphat größtenteils entfernt wurde. Die filtrierte Lösung wurde mit Oxalsäure p. A. gefällt, der Niederschlag abgesaugt, getrocknet und in einem neuen Porzellantiegel oder in Platintiegeln verglüht.

Ergebnisse und Diskussion

1. Reindarstellung von La_2O_3

Beim Lanthan liegen die Verhältnisse für die Trennung besonders günstig: sein einziger nächster Nachbar Cer ist chemisch leicht zu entfernen und liegt außerdem in der Lösung des Ausgangsmaterials teilweise als rasch wanderndes Ce(IV) vor; aus 75 g eines La_2O_3 mit 0,1% CeO_2 und 0,3% Pr_6O_{11} konnten daher 63,7 g, das sind 85% in einer Reinheit von mind. 99,97% erhalten werden. Die wirksame Stufenzahl, $n = 400$, reichte völlig aus; sie hätte wegen des kleinen effektiven Verteilungskoeffizienten von 0,10 leicht noch gesteigert werden können. Der Trennfaktor β (Pr/La) betrug etwa 2,3.

2. Reindarstellung von Pr_6O_{11}

Hier liegen die Verhältnisse nicht mehr so einfach wie beim Lanthan, da einerseits der nächste Nachbar Neodym einen verhältnismäßig kleinen Trennfaktor hat und da andererseits Praseodym gegenüber Lanthan und Neodym in den Ausgangsgemischen stets in geringerer Menge vorhanden war, so daß es zunächst nötig war, vorbereitende Trennungen zur Anreicherung durchzuführen. Der Verlauf eines derartigen Versuches ist in Abb. 1 wiedergegeben; das Ausgangsoxid enthielt 16% La_2O_3 , 4% Nd_2O_3 und 1% CeO_2 . Schon hier wurden 30 g Pr_6O_{11} reiner als 99,9% erhalten (neben 19,4 g reiner als 99). Aus 75 g eines Produktes reiner als 99% wurden dann mit einer wirksamen Stufenzahl von $n = 437$ (bezogen auf

das Maximum) 63 g Pr_6O_{11} reiner als 99,9% erhalten (6 g davon enthielten noch etwas Cer, das chemisch abgetrennt wurde). Der effektive Trennfaktor $\beta(\text{Nd}/\text{Pr})$ würde sich aus der Verteilungskurve zu 1,81 ergeben; dieser relativ hohe Wert ist aber kein Charakteristikum der wirklichen Trennung mehr, er erklärt sich aus dem Vorauseilen des Neodymmaximums infolge der größeren Konzentrationsabhängigkeit seines Verteilungskoeffizienten (vgl. ²).

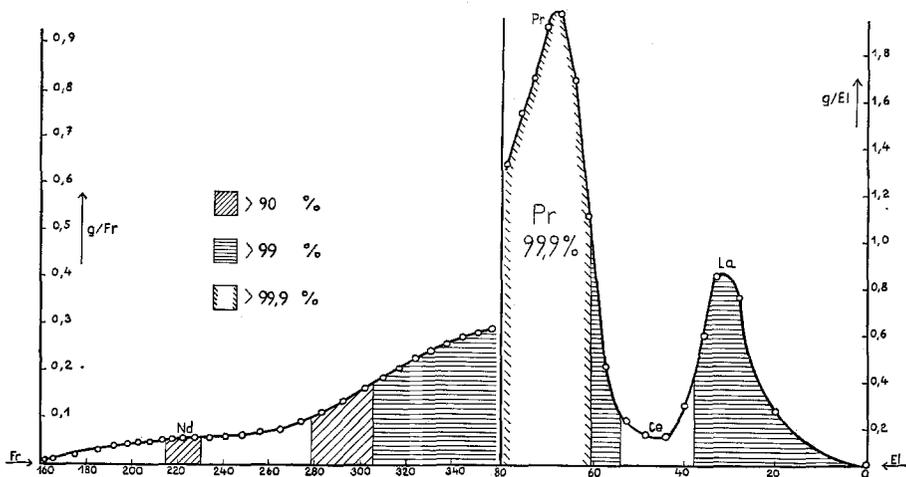


Abb. 1. Reindarstellung von Pr_6O_{11} (80 Elemente) Einsatz 75 g 80proz. Pr_6O_{11}

3. Reindarstellung von Nd_2O_3

Neodym hat wegen des Fehlens von Promethium in natürlichen Erdgemischen wieder nur einen nächsten Nachbarn, das Praseodym; der Trennfaktor Sm/Nd liegt daher sehr günstig, die Trennung ist praktisch quantitativ. Hingegen kann wegen des nun schon etwas größeren Verteilungskoeffizienten ($K_{\text{eff}} = 0,286$ bei einem der Versuche) die Zahl der wirksamen Stufen nicht mehr so stark gesteigert werden wie bei Lanthan und Praseodym.

Die Reindarstellung wurde mit 75 g eines Produktes mit 1,3% Sm_2O_3 , 1,2% Pr_6O_{11} und 0,2% La_2O_3 durchgeführt und ergab 60,2 g eines Präparates besser als 99,9% entsprechend 80,3% des Einsatzes. Ein Teil davon war reiner als 99,99%. Die Zahl der wirksamen Verteilungsstufen betrug $n = 353$, die Trennfaktoren waren $\beta(\text{Sm}/\text{Nd}) = 3,81$ [wegen der hohen Konzentrationsabhängigkeit von $K(\text{Sm})$ sehr vergrößert] und $\beta(\text{Nd}/\text{Pr}) = 1,41$. Es wurde damit gezeigt, daß schon mit einer Apparatur von 80 Elementen La_2O_3 , Pr_6O_{11} und Nd_2O_3 in guten

Ausbeuten mit Reinheiten zwischen 99,9 und 99,99% erhalten werden können, wenn man als Ausgangsmaterial angereicherte Präparate einsetzt.

Ich danke den Treibacher Chemischen Werken für die Überlassung von Erdmaterialien und Chemikalien.

Literatur

- ¹ K. Rossmannith, *Mh. Chem.* **101**, 1665 (1970).
- ² K. Rossmannith, *Mh. Chem.* **104**, 234 (1973).
- ³ W. Prandtl und K. Scheiner, *Z. anorg. Chem.* **220**, 107 (1934).
- ⁴ A. Gatterer und J. Junkers, *Atlas der Restlinien der Seltenen Erden*. Specola Vaticana. 1945.