

## **Neuuntersuchung der Methode der thermischen Zersetzung zur Auftrennung von Yttererdnitraten in großem Maßstab**

**Kurt Rossmannith\* und Peter Unfried**

Institut für Anorganische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

### **New Investigation Concerning the Method of Thermal Decomposition for Separation of Yttrium Earth Nitrates in Larger Quantities**

**Summary.** The chemical reactions involved were investigated in more detail and methods for treatment of larger quantities were developed. Contrary to former opinions, the hydrolysis of the partially decomposed melt is decisive for the quality of separation. The reaction of the melt with water occurs in two steps, and in both cases distribution coefficients  $K$  of Er up to 4 could be achieved. From 12 kg yttrium earth oxide around 8 kg were prepared nearly free from Er and the heavier *YE*.

**Keywords.** Yttrium earth nitrates, thermal decomposition; Decomposition, thermal of yttrium earth nitrates; Rare earth nitrates, thermal decomposition; Hydrolysis of rare earth nitrates.

### **Einleitung**

Im Rahmen von Arbeiten zur Verbesserung klassischer Trennmethode von Seltenerdgemischen und ihrer Adaptierung für Mengen von mehreren kg sollte parallel zur fraktionierten Kristallisation bzw.-Fällung die Methode der thermischen Zersetzung der Erdnitrate neu untersucht werden, von der schon ältere Arbeiten zeigten [1, 2], daß sie zur Grobauftrennung insbesondere von Yttererden geeignet ist.

Nach dem erstmaligen Vorschlag von Berlin [3] gelang es Mosander 1839, aus dem für einheitlich gehaltenen „Ceriumnitrat“ durch thermische Zersetzung die neuen Oxide des Lanthans und „Didyms“ zu erhalten [4–6]. Auch in der folgenden Entdeckungsgeschichte der Seltenerd(*SE*)-oxide spielte die Methode eine wichtige Rolle, besonders in der Reihe der Yttererden (*YE*). Es handelte sich meist um Trennungen im g-Bereich, die fast ausschließlich in Pt-Gefäßen durchgeführt wurden [7]. Der entscheidende Vorgang wurde in der Zersetzung selbst gesehen und daher auf ihre Durchführung besondere Sorgfalt verwendet, z.B. Vermeidung lokaler Überhitzung durch Verwendung von Alkalinitratschmelzen als Bäder [8]. Manchmal wurden Alkalinitrate zugemischt, um die Zersetzungstemperatur niedrig zu halten [9–13] oder mit Oxidationsmitteln versetzt, um Cer(IV) quantitativ abzutrennen (bzw. O<sub>2</sub>-Atmosphäre [14]). Dabei überraschen die wenig präzisen Angaben des idealen Abbrechpunktes: „steely surface of the melt“ oder „until the melt becomes creamy“ bzw. Temperaturangaben wie 280–305 °C [2, 7, 8, 11, 12, 14]. Die Nitratschmelze wurde entweder fast vollständig zersetzt und die erstarrte Masse hernach mit verd. HNO<sub>3</sub> extrahiert [4–16] oder nur bis zur „beginnenden Zersetzung“ erhitzt und in kochendem Wasser bzw. verd. HNO<sub>3</sub> [2, 7, 8, 12, 15, 16] gelöst oder Eingießen der Schmelze in dünnem Strahl in vorgelegtes Wasser [1, 17–19]. Nach Stehenlassen über Nacht wurden die bei *YE* zumeist rosafarbenen, feinen Kristallnadeln (basische Nitrate) abgetrennt, in HNO<sub>3</sub> gelöst und neuerlich der Zersetzung unterworfen (ebenso die Mutter-

lauge), wobei die Vereinigung der anfallenden Fraktionen nach dem klassischen Schema der fraktionierten Kristallisation erfolgte.

Gleichartige basische Nitrate konnten auch erhalten werden, indem Erdoxide mit Erdnitratlösung gleicher Zusammensetzung gekocht oder monatelang bei 25 °C geschüttelt wurden („Oxydverfahren“) [21]; diese Methode stellt bereits einen Übergang zur basischen Fällung dar.

Die Zusammensetzung der erhaltenen basischen Nitrate wurde unterschiedlich angegeben:  $2 Y_2O_3 \cdot N_2O_5 \cdot 8 - 9 H_2O$  [20] oder  $3 Y_2O_3 \cdot 4 N_2O_5 \cdot 20 H_2O$  [21] oder  $2 Y_2O_3 \cdot 3 N_2O_5 \cdot 9 H_2O$  [22]. Arbeiten in neuerer Zeit konzentrierten sich vorwiegend auf physiko-chemische Untersuchungen individueller Erdnitratre (Bildungsenthalpien, Thermogravimetrie, Schmelzwärmen, Hydratwassergehalte, Zersetzungstemperaturen, Geschwindigkeit der therm. Zersetzung usw. [23–28]).

In der vorliegenden Arbeit sollten die Verhältnisse sowohl bei der thermischen Zersetzung als auch bei der Behandlung der Folgeprodukte genauer untersucht werden, um Aufschlüsse über die Vorgänge zu erhalten, dabei ihre Ausführung abzukürzen und die Trennwirkung zu verbessern; in dieser Form sollten sie zur Grobauftrennung von Yttererdgemischen im kg-Maßstab herangezogen werden (die in der Literatur beschriebenen Methoden behandeln fast ausschließlich weit geringere Mengen), welche besonders die Anreicherung der schwersten *SE*-Elemente zum Ziele hatten.

## Experimenteller Teil

### *Das verwendete Erdmaterial*

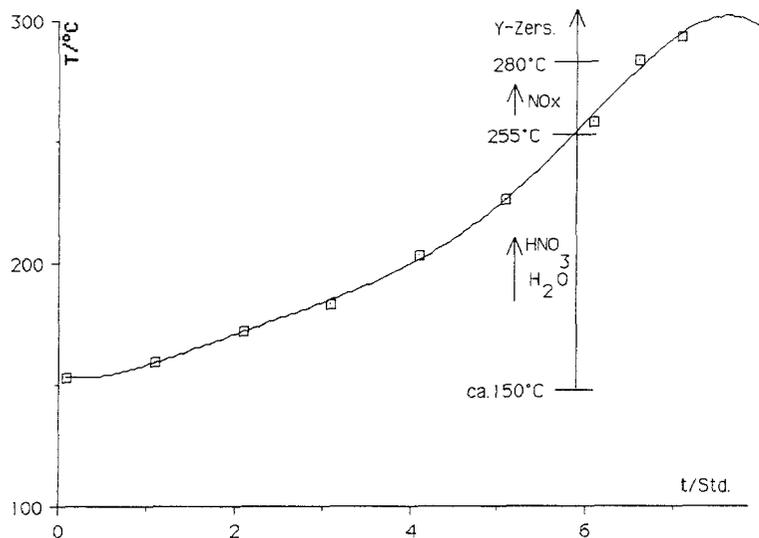
Dieses stammte aus dem Nachlaß von L. Haitinger, Direktor in der ehemaligen Glühstrumpffabrik von Auer v. Welsbach in Atzgersdorf bei Wien, nach Beschriftungsresten aus den Jahren 1885–1929. (Wir danken der Familie Dipl.-Ing. Sedlmayer, Klosterneuburg, für die Überlassung des Materials.) Dieses umfaßte mehr als 200 kg  $SE_2O_3$  von sehr unterschiedlicher Zusammensetzung als konzentrierte Lösungen (Nitrate, Doppelnitrate usw.) und Feststoffe (Oxide, Nitrate, Sulfate usw.), z. T. offenbar aus begonnenen Trennungen stammend.

Nach genauerer Untersuchung (Anionen qualitativ, Erdgehalt durch Oxalatfällung, Zusammensetzung mit Absorptionsspektralanalyse, siehe weiter unten) wurden passende Yttererdnitratlösungen für die vorliegenden Untersuchungen ausgewählt, die zusammen etwa 12 kg  $SE_2O_3$  enthielten. Zusammensetzung: 5–6% Ceriterden *CE* (bis Eu, vor allem Nd), Terbinerden (Gd-Dy), Hauptmenge Y mit Ho und Er (mittlere Yttererden, 1,3–2,0% Er) und etwas schwere Yttererden (Ytterbinerden) Tm, Yb und Lu, für die stets Er als Indikator herangezogen wurde, da es sich im Absorptionsspektrum gut verfolgen läßt.

### *Methodik*

Nach zahlreichen Versuchen bewährte sich das folgende Verfahren am besten, welches von den früher verwendeten stark abweicht (die Begründungen hierfür werden später gegeben); es wurde besonders auf die Anwendbarkeit für größere Mengen geachtet.

Die konzentrierte  $YE(NO_3)_3$ -Lösung (etwa 1,5 kg  $SE_2O_3$ ) befindet sich in einem fast zur Gänze gefüllten 5-l-Becherglas, das in einem 7-l-Schutztopf steht; der Zwischenraum wird oben mit Aluminiumfolie abgedeckt, das Becherglas durch ein großes Uhrglas auf Glashäkchen. Man engt auf dem Sandbad bis auf 2,5 l ein, wobei eine braune Schmelze von 150–180 °C entsteht. Das weiter im Schutztopf stehende Becherglas wird nun mit 3–4 Teclubrennern erhitzt, bis nach 4–5 h die ersten nitrosen Gase zu entweichen beginnen (255–260 °C). Diese werden durch ein neu aufgesetztes, in der Mitte durchbohrtes Uhrglas mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt, wobei sie in drei hintereinandergeschalteten, mit Wasser teilweise gefüllten Saugflaschen absorbiert werden (die hierbei gebildete verd.  $HNO_3$  dient später zur Auflösung der bei der Hydrolyse der Zersetzungsprodukte anfallenden



**Abb. 1.** Abhängigkeit der Schmelztemperatur (gerührt) von der Zeit für eine thermische Zersetzung von  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ , 2.25 kg  $\text{SE}_2\text{O}_3$  als Nitrat (2.25 l Schmelze bei  $280^\circ\text{C}$ )

basischen Nitraten und wird so im Kreislauf geführt). Wenn eine Temperatur von  $280\text{--}300^\circ\text{C}$  erreicht ist, wird die Erhitzung abgebrochen. (Bei zu weitgehendem Erhitzen wird die Schmelze weißlich-trübe und dickflüssig, es zersetzt sich die Hauptmenge Yttriumnitrat, und die Masse wird plötzlich fest; vgl. Abb. 1).

Zum Eingießen der dünnflüssigen Schmelze in Wasser („Abschrecken“) wird der Emailschutztopf samt darin befindlichem 5-l-Becherglas in eine hierfür konstruierte Hilfsapparatur eingehängt und mittels Seilzug auf die entsprechende Höhe angehoben. Das frei hängende Gefäß kann nun leicht um die horizontale Drehachse gekippt werden, um die Nitratschmelze in dünnem Strahl langsam in vorgelegtes Wasser zu gießen. Dessen Volumen sollte mindestens das 1.5fache des Volumens der Schmelze betragen, jedoch nicht mehr als etwa das 3fache, wie später begründet werden wird. Dieses befindet sich in einem 5-l-Bgl. auf einem Magnetrührer (5-cm-Rührkern). Als Schutzgefäß wurde ein 5-l-Topf aus nichtrostendem, unmagnetischem Stahl verwendet, da die Gefahr der Zerstörung des Becherglases durch den aus dem Takt geworfenen, schweren Rührkern besteht. Eine Aluminiumscheibe mit Uhrglas-Form, welche an einer Seite einen etwa 5 cm tiefen, V-förmigen und am Rande aufgebohenen Einschnitt hat, bedeckt das Becherglas, um das Verspritzen der heftig kochenden Lösung zu vermeiden.

Zu Beginn des Abschreckvorganges bleibt die Lösung zunächst klar und beginnt, nachdem etwa die Hälfte der Schmelze zugegeben ist, zu kochen. Die Zugabegeschwindigkeit wird nun erhöht, da weder Erstarren noch übermäßiges Spritzen zu befürchten ist; nach einiger Zeit fällt plötzlich ein feiner, heller Niederschlag aus, und das Kochen geht in gleichmäßiges Schäumen über (Vorsicht!). Die Zugabegeschwindigkeit wird gegen Ende des Vorganges wieder etwas reduziert, da die äußerst viskose Lösung (eigentlich wasserhaltige Nitratschmelze, da bei Raumtemperatur fest) sehr zum Überschäumen neigt. Das Zersetzungsbecherglas, in welchem ein nicht unbeträchtlicher Teil erstarrter Schmelze zurückzubleiben pflegt, wird anschließend sofort in einen auf  $100^\circ\text{C}$  vorgeheizten Trockenschrank zwecks langsamer Temperatursenkung gebracht, da diese Restschmelze sonst unter Krachen explosionsartig zerspringt und dabei das Becherglas gefährdet. Nach etwa 1 Stunde Temperaturengleich wird die inzwischen bei  $120\text{--}130^\circ\text{C}$  am Sieden gehaltene Suspension (Schmelze) in das ursprüngliche Reaktionsgefäß zurückgegossen und auf dem Magnetrührer mehrere Stunden siedend gerührt (mindestens 4 h, besser über Nacht). Dabei soll das Gesamtvolumen mindestens das Doppelte des Volumens der ursprünglichen Schmelze betragen. Anschließend kann entweder heiß zentrifugiert werden (2–3 min, 3000 U), wobei die klare Lösung sofort in vorgelegtes Wasser gleichen Volumens zu gießen und der Niederschlag mit wenig Wasser aufzuschlämmen ist, um Erstarren der Fraktionen

zu vermeiden, oder es wird bis maximal dem 4fachen Volumen der ursprünglichen Schmelze verdünnt und der erhaltene Niederschlag (Nd I) von der Restlösung (RL 1) entweder kalt abzentrifugiert oder mit der Filternutsche abgesaugt.

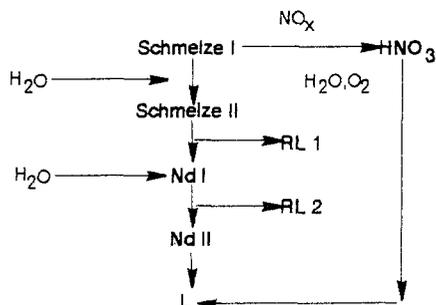
Der so abgetrennte Niederschlag wird in einem 5-l-Becherglas mit Wasser auf 5 l aufgeschlämmt und auf dem Magnetrührer zum Sieden erhitzt, wobei sich der rosafarbene, feinkristalline und schwere Niederschlag rasch auflöst und bald einen plötzlich ausfallenden, weißlichen, voluminösen Niederschlag (Nd II) bildet. (Vorsicht: Bei anteilsweiser Zugabe des zu dieser Reaktion benötigten Wassers bzw. ohne Einschalten des Rührers bildet sich sofort eine kompakte Gallerte, welche die weitere Umsetzung und die Abtrennung vom löslichen Anteil sehr erschwert (diese Gallerte war auch bei längerem Kochen beständig und verschlechtert das gesamte Trennergebnis erheblich). Durch Zentrifugieren dieser Suspension erhält man zwei weitere Fraktionen: 2. Restlösung (RL 2) und Nd II; letztere wird bei großen Ansätzen (Zersetzung und Weiterverarbeitung von 2–3 kg Oxid in einer Charge) nochmals mit 4–5 l Wasser versetzt und aufgekocht, um völlige Umsetzung zu erreichen; bei kleineren Ansätzen (1–1.5 kg) genügt eine Behandlung.

Nach dem Lösen des so gewonnenen Niederschlags in rückgewonnener Salpetersäure liegen somit drei Fraktionen als Nitratlösung vor (s. Schema 1):

1. Nitratlösung: RL 1.
2. Nitratlösung: RL 2.
3. Nitratlösung (in  $\text{HNO}_3$  gelöster Nd II): Lösung L.

Letzterer Vorgang (Zerfall von Nd I mit Wasser in Nd II und RL 2) erwies sich als umkehrbar, was folgendermaßen zu einer der obigen gleichartigen Trennung genützt werden kann:

Man suspendiert den bei einer Trennung durch therm. Zers./Hydrolyse erhaltenen Nd II in einer Nitratlösung ähnlicher Zusammensetzung (z. B. RL 1 oder RL 2 einer vorangegangenen Trennung) und engt unter magnetischem Rühren soweit ein, bis die Siedetemperatur der inzwischen zur Schmelze gewordenen Suspension  $120^\circ\text{C}$  beträgt (Uhrglas auf Glashäkchen). Die Umwandlung der ursprünglichen Suspension (die auch durch nur teilweises Lösen von Nd II in  $\text{HNO}_3$  erhalten werden kann) in Schmelze II kann visuell durch den Übergang des anfänglich weißlichen, voluminösen Niederschlags in einen gegen Ende der Reaktion schweren und rosafarbenen, feinkristallinen Niederschlag verfolgt werden. Letzterer zeigt alle für Nd I typische Reaktionen (wasserlöslich, Ausfallen eines neuen Niederschlags aus der klaren Lösung); er kann als Nd I(r) bezeichnet werden. Die weitere Behandlung von Nd I(r) verläuft analog der von Nd I, jedoch muß nicht mehrere Stunden zwecks Gleichgewichtseinstellung gekocht werden. Nach dem Abzentrifugieren der konzentrierten, heißen bzw. Absaugen der auf das Doppelte des Volumens verdünnten, kalten Suspension, wird die RL 1(r) beiseite gegeben und der Niederschlag Nd I(r) wie gewohnt weiterverarbeitet. So werden RL 2(r) und Nd II(r) als Nitratlösungen erhalten, ohne eine thermische Zersetzung/Hydrolyse durchgeführt zu haben. Diese, dem klassischen „Oxydverfahren“ [29] entsprechende Operation kann ohne zeitlichen Mehraufwand bequem neben einer regulären thermischen Zersetzung durchgeführt werden, da die Reaktion am Magnetrührer bereits nach 4–5 h beendet ist (dies bedeutet für die gesamte Trennarbeit eine bedeutende Zeitersparnis).



Schema 1

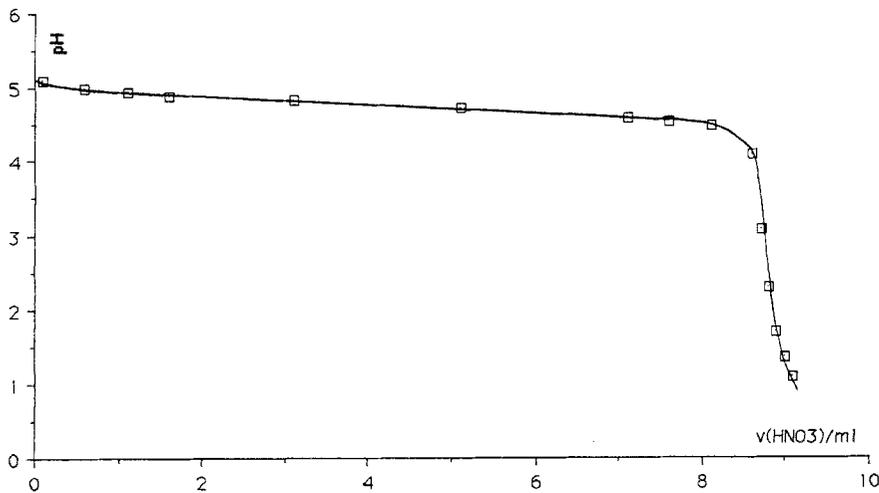


Abb. 2. Titrationskurve für die Titration eines Nd I (bas. Nitrat) mit 2 M HNO<sub>3</sub>

*Analysen*

*SE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteil:* Gravimetrisch durch Fällung als Oxalat und Verglühen zum Oxid.

*Er-, Ho-, Nd-Gehalt in Gewichts-%:* Absorptionsspektroskopisch direkt aus den vorliegenden Nitratlösungen (vgl. [30]); der mögliche Meßfehler betrug je nach Gehalt 2–10%.

*OH-Anteil in den Niederschlägen (bas. Nitraten):* Eine beliebige Menge der zu untersuchenden Lösung oder Aufschlämmung eines Niederschlags (etwa 5–10 g SE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wurde mit 1.0 M bzw. 2.0 M HNO<sub>3</sub> zuerst in größeren Schritten und später tropfenweise versetzt; die heiße Suspension wurde im Laufe der Titration zusehends klarer, die Endpunktbestimmung erfolgte potentiometrisch mit der Glaselektrode (Abb. 2).

*Bestimmung des mittleren Atomgewichts der SE:* Durch komplexometrische Titration mit EDTE und Methylthymolblau als Indikator nach [31] (dient zur indirekten Bestimmung von Y).

Die bei den beschriebenen Operationen erhaltenen Fraktionen wurden analysiert (Gehalt an SE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in g, %Er, Ho und Nd), mit entsprechenden Fraktionen anderer Trennungen vereinigt und weiterverarbeitet; das verwendete Trennschema wird später diskutiert.

**Über den Chemismus der Trennmethode**

1. Bei der thermischen Zersetzung in der Nitratschmelze ist die Bildung von Oxidnitraten SE<sub>x</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3–2x</sub> anzunehmen, die am einfachsten als SEONO<sub>3</sub> formuliert werden können. Dies wurde von mehreren Autoren beschrieben [23, 28]: Zuerst entsteht Oxidnitrat, das bei weiterem Erhitzen in Oxid übergeht:



Neodym soll kein Oxidnitrat bilden und direkt in das Oxid übergehen [19].

2. Beim Eingießen der Schmelze in Wasser gehen die Oxidnitratre offenbar durch Umsetzung mit dem Wasser in Hydroxidnitratre SE(OH)<sub>x</sub>(NO)<sub>3–x</sub> über, die auch als Oxidnitratre mit Wasser formuliert werden können. Diese stehen mit unzersetztem SE-Nitrat sowie wahrscheinlich mit etwas löslichem basischem Nitrat im

Gleichgewicht, welches sich bei 120 °C in etwa 4 h einstellt und einen Trenneffekt liefert.

Aufgrund der beim Eingießen erfolgenden Reaktion:  $O^{--} + H_2O \rightarrow 2 OH^-$ , bei der aus einer homogenen Mischung durch Wasser ein schwer löslicher, basischer Niederschlag ausfällt, kann man den Vorgang auch als Hydrolyse bezeichnen, wie es schon die klassischen Autoren taten.

Um die Änderung der Zusammensetzung des Niederschlags mit der Verdünnung zu untersuchen, wurden die Versuchsbedingungen in kleinen Schritten variiert und die dabei anfallenden Zwischenprodukte analysiert.

Nach der Zersetzung von 1163 g  $SE_2O_3$  (0,7% Er, 0,45% Ho, Rest YE) als Nitrat bei 290 °C wurde in Wasser abgeschreckt (V Susp. = 2 mal V Schm.), über Nacht zur vollständigen Gleichgewichtseinstellung bei 120 °C gerührt und anschließend schrittweise verdünnt, indem der siedenden Suspension (2,4 l) 7mal je 125–200 ml entnommen wurden, das fehlende Volumen durch Wasser ersetzt und neuerlich mehrere Stunden am Sieden gehalten wurde. Die 7 Fraktionen, die dem jeweiligen Verdünnungs-Zustand entsprachen, wurden zentrifugiert und die erhaltenen Niederschlags/Lösungs-Paare analysiert. Wir danken Herrn stud. chem. P. Stadler für die Mitarbeit bei diesen Versuchen.

Abb. 3 zeigt den Verlauf der Hydrolyse von  $SEONO_3$  in Abhängigkeit von jeweiligem Verdünnungsgrad der Suspension, wobei die geringeren Verdünnungen der Bildung von Nd I, die größeren dagegen der von Nd II entsprechen müssen.

Aus dem Diagramm lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Beim Abschrecken der teilweise zersetzten Erdnitratschmelze in Wasser bleibt der OH-Gehalt des Niederschlags mit steigendem Verdünnungsgrad der entstandenen Suspension zunächst etwa konstant und nimmt dann linear zu.

2. Das als Nd I bezeichnete Produkt (wasserlöslich, mit weiterem Wasser Umwandlung in unlöslichen Niederschlag) ist also bis zu einem Verdünnungsgrad von ca. 3,3 beständig und hat im Mittel einen OH-Anteil von  $x = 1,35$ . Es ist daher nicht unbedingt notwendig, für den Hydrolyseschritt mit heißer Suspension (120 °C) und Zentrifugieren zu arbeiten, sondern nach Verdünnen bis zu dem genannten maximalen Verhältnis ist auch Absaugen möglich.

3. Bei stärkerer Verdünnung tritt als Bodenkörper ein anderes basisches Nitrat Nd II auf, dessen OH-Anteil mit zunehmender Verdünnung ansteigt. Weitergehende

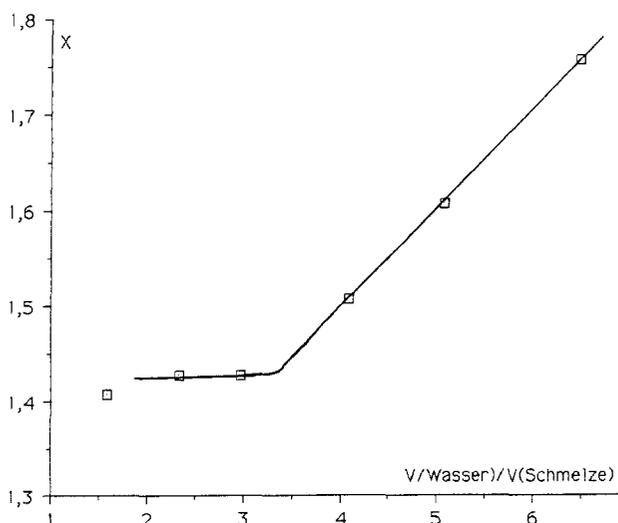


Abb. 3. Basizitätsgrad  $x$  des Hydrolyseprodukts  $SE(OH)_x(NO_3)_{3-x}$  in Abhängigkeit vom Verdünnungsgrad

Versuche ergaben, daß der Basizitätsgrad  $x$  nur etwa bis zum Wert 2.5 ansteigen kann, wobei der Niederschlag dann schleimige Konsistenz hat; eine vollständige Hydrolyse zu  $SE(OH)_3$  konnte auch bei stundenlangem Kochen mit sehr viel Wasser nicht erreicht werden.

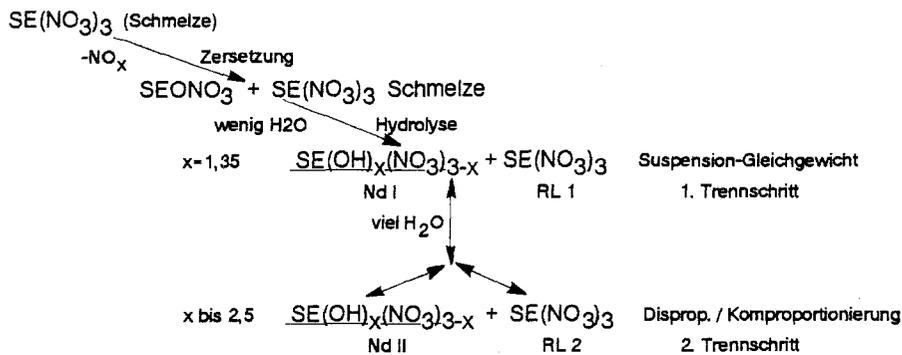
Die Zusammensetzungsangaben in [20], [21] und [22] entsprechen  $x$ -Werten von 2.5, 1.66 und 1.5; die klassische Durchführung in einem Schritt ergab also Niederschläge von Typ Nd II.

*Die Umsetzung des isolierten Niederschlags I mit Wasser*

Nach dem Lösen von Nd I in Wasser fällt nach kurzem Stehen der andersgeartete Niederschlag II aus, in der Lösung verbleiben Seltenerd-nitrate; hierbei tritt ein weiterer Trenneffekt auf. Dieser Übergang ist formal eine Reaktion unter Austausch von OH-Gruppen, die sehr wahrscheinlich über eine primäre Hydrolyse unter Entstehung von  $H^+$  verläuft, das dann weiteres basisches Nitrat in Nitrat (oder schwächer basisches Nitrat) umwandelt. Diese Reaktion ist von der Hydrolyse-Reaktion, die zu Nd I führt, verschieden; wegen des formalen OH-Austausches erscheint die Bezeichnung der Disproportionierung (hier im weiteren Sinn verwendet), gerechtfertigt (die im experimentellen Teil beschriebene umgekehrte Reaktion von Nd II und Nitratlösung zu Nd I entspricht dann einer Komproportionierung). Um die Trennung im Gegensatz zu den bisherigen Autoren in den zwei genannten Schritten ausführen zu können, ist nach Obigem zu starkes Verdünnen der entstandenen Suspension bzw. Vorlegen von zuviel Wasser beim Abschreck-(Hydrolyse-)Vorgang zu vermeiden.

Für die Reaktionen des gesamten Trennvorgang läßt sich nun das Schema 2 annehmen (Feststoffe unterstrichen; die Formulierung der Zusammensetzungen ist vorläufig).

Es wurde mehrfach festgestellt, daß die basischen Nitratniederschläge in konzentrierten Erdnitratlösungen beträchtlich löslich sind; dies wird derzeit noch näher untersucht. Dennoch wird vorläufig das Verhältnis von Nd I zum Einsatz als angenähertes Maß der in der Schmelze erfolgten Zersetzung verwendet („Zersetzungs- bzw. Hydrolysegrad“). Diese Löslichkeit und die Schwierigkeit, beim Zentrifugieren die dem Niederschlag anhaftende RL völlig zu entfernen, bedingen daher folgende Unsicherheiten der Mengen: Nd I 4, RL 1 und Nd II je 1 und RL 2 2%.



Schema 2

### Trennergebnisse und Diskussion

Aus der großen Zahl der durchgeführten Versuche wurden 10 ausgewählt, bei denen die Abhängigkeit der Trennung im ersten Schritt (Hydrolyse) von der (angenäherten) Temperatur der thermischen Zersetzung und damit von Zersetzungsgrad untersucht wurde (alle anderen Bedingungen, abgesehen vom Einsatz, wurden möglichst konstant gehalten). Der so erhaltene Niederschlag (Nd I) wurde sodann der Disproportionierungsreaktion unterworfen und die Trennwirkung im zweiten Schritt bestimmt.

In Tabelle 1 ist die mengenmäßige Verteilung der  $SE_2O_3$  auf die anfallenden Fraktionen und deren Gehalt an Er angegeben (als Indikator für die schweren  $YE$ ). Als Maß für den Zersetzungsgrad diente das Verhältnis Nd I zu Einsatz; dieser erhöhte sich mit Fortschreiten der Reaktion, wobei die Temperatur der Schmelze anstieg.

Zur Charakterisierung der Trennung wird das Verhältnis %Er (Nd)/%Er (RL) herangezogen, welches einem Verteilungskoeffizienten ( $K$ -Wert) entspricht. Für den ersten Schritt (Hydrolyse) ergeben sich aus obigen Versuchen  $K$ -Werte zwischen 2.3 und 3.2. Interessanterweise steigen die  $K$ -Werte mit dem Zersetzungsgrad an (Abb. 4). Einer weiteren Steigerung des Zersetzungsgrades sind jedoch experimentelle Grenzen gesetzt, weil eine gewisse Beweglichkeit der Schmelze erhalten bleiben muß; als optimaler Trennbereich ergibt sich daher ein Zersetzungsgrad um 0.33, der später stets eingehalten wurde. Zur Erklärung der geschilderten Abhängigkeit soll weiteres Datenmaterial abgewartet werden.

Beim zweiten Schritt (Disproportionierung) liegt das Mengenverhältnis von Nd II zu RL 2 bei den verwendeten Bedingungen zwischen 1 und 1.6 (Vs. 4 mit unvollständiger Disproportionierung hatte nur 0.92). Die  $K$ -Werte des Er zwischen Nd II und RL 2 schwanken stark; bei den obigen Versuchen wurden sie zwischen 2.1 und 4.2 gefunden. Es zeigte sich sowohl beim Mengenverhältnis der Phasen als auch bei den  $K$ -Werten keine regelmäßige Abhängigkeit vom Zersetzungsgrad, wie zu erwarten, wenn beim Hydrolyseschritt stets ein gleichartiger Nd I entsteht.

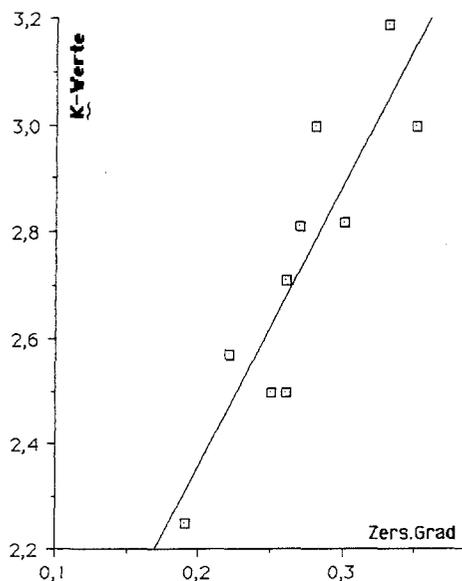


Abb. 4. Abhängigkeit von  $K_{Er}$  im ersten Trennschritt (Hydrolyse) vom Zersetzungsgrad

Tabelle 1. Trennergebnisse nach thermischer Zersetzung bei Hydrolyse und Disproportionierung

Temperatur ←	Versuch Nr.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		→ 290 °C ←				→ 300 °C ←				→ 305 °C
Einsatz m (SE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/g	1544.6	791.8	554.2	3113.5	989.4	1245.0	848.3	1410.0	1117.5	775.5
Einsatz %Er	0.50	9.30	3.50	1.90	6.65	4.85	0.60	1.70	6.20	1.70
NdI m (SE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/g	293	174	144	778	257	336	237	423	369	271
NdI %Er	0.9	17.5	6.5	3.5	12.0	9.0	1.2	3.1	11.5	3.0
RL1 m (SE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/g	1252	618	410	2335	732	909	611	987	749	504
RL1 %Er	0.4	6.8	2.4	1.4	4.8	3.2	0.4	1.1	3.6	1.0
Zersetzungsgrad	0.19	0.22	0.26	0.25	0.26	0.27	0.28	0.30	0.33	0.35
NdII m (SE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/g	154	103	89	374	148	199	136	240	212	132
NdII %Er	1.3	21.8	9.1	7.1	16.7	12.0	1.7	4.5	16.3	4.4
RL2 m (SE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/g	139	71	55	404	109	137	101	183	157	139
RL2 %Er	0.5	10.6	2.6	1.7	5.1	4.6	0.4	1.4	5.1	1.7
NdII/NdI	0.53	0.59	0.62	0.48	0.58	0.59	0.57	0.57	0.57	0.49

### *Die Gleichgewichtseinstellung bei den beiden Trennschritten*

Der erste Schritt ergibt nach Tabelle 1 eine Anreicherung der schwächer basischen SE-Elemente im Niederschlag. Die Untersuchung der Geschwindigkeit, mit der sich dieses Gleichgewicht einstellt, stehen gewisse Schwierigkeiten entgegen: eventuell nicht vollständige Abtrennung der Restlösung vom Niederschlag sowie eine gewisse Löslichkeit desselben in Abhängigkeit vom Verdünnungsgrad. Weitere Untersuchungen unter Berücksichtigung dieser Umstände sowie mit möglichst präzisen Er-Analysen sind im Gange; sie scheinen zu zeigen, daß die bisher erreichten K-Werte eventuell noch gesteigert werden können.

Alle bisherigen Erfahrungen sprechen für eine Mindestreaktionszeit von 4 Stunden, besser ist jedoch Rühren unter Sieden über Nacht.

Beim zweiten Trennschritt, der in einer Disproportionierung des isolierten Nd I nach dem Lösen in Wasser besteht, stellt sich das Gleichgewicht, bei dem wieder die schwächer basischen Erdelemente im Niederschlag angereichert werden, allgemein rasch ein, sodaß nach kurzem Aufkochen der entstandenen Suspension bereits Nd II abgetrennt werden kann.

Die Art der Durchführung ist hier wichtig: Behandlung mit wenig Wasser oder Unterlassung des Rührens auch bei ausreichend Wasser führt zu einer Gallerte, welche die Trennwirkung verschlechtert. Allgemein ist die Zusammensetzung von Nd II hinsichtlich des OH-Gehalts nicht konstant (vgl. Abb 3).

### *Komproportionierungsreaktion und Fraktionierungsschema*

Um die beschriebene Trennung zu einem Schema auszubauen, erwies sich die weiter oben beschriebene Komproportionierungsreaktion als sehr nützlich, da hierbei keine thermische Zersetzung durchgeführt werden muß. Wie die folgenden 2 Versuche zeigen, können hierbei Trenneffekte analoger Größe erzielt werden (Tabelle 2).

Die K-Werte des 1. Schrittes liegen mit 3.10 und 4.16, die des zweiten mit 3.44 und 3.80 im gewohnten, sehr günstigen Bereich.

**Tabelle 2.** Komproportionierungsreaktion

		Versuch Nr.	
		1	2
Einsatz	Nd II m (SE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/g	178.2	229.8
	%Er	0.9	3.8
Einsatz	Lsg. m (SE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/g	1 167.8	902.9
	%Er	0.9	3.9
Nd I	m (SE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/g	184	327
	%Er	2.2	8.3
RL 1	m (SE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/g	1 162	806
	%Er	0.7	2.0
Nd II	m (SE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/g	112	214
	%Er	3.1	11.4
RL 2	m (SE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/g	71	113
	%Er	0.9	3.0

**Tabelle 3.** Hintereinanderausführung einfacher Trennungen

Trennung	RL 1		RL 2		Nd II	
	m( $SE_2O_3$ )/g	%Er	m( $SE_2O_3$ )/g	%Er	m( $SE_2O_3$ )/g	%Er
1	2040.0	1.2	420.0	1.8	540	5.18
2	1387.2	0.72	285.6	1.08	367.2	2.11
3	943.3	0.43	194.2	0.62	249.7	1.88
4	641.4	0.26	132.1	0.39	167.8	1.12
5	436.2	0.16	89.8	0.23	115.5	0.66

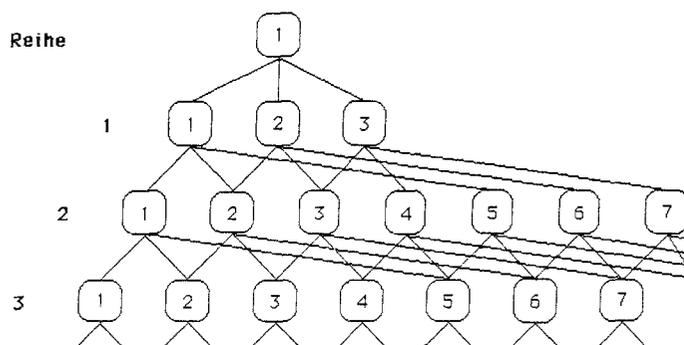
Die Notwendigkeit, bei praktischen Trennungen ein (entsprechend adaptiertes) Schema zu verwenden, zeigt folgende Überschlagsrechnung, die mit mittleren Werten aus dem oben gebrachten Material angestellt wurde.

3000 g  $Y_2O_3$  als Nitrat sollen von 2% Er auf mindestens 0.15% Er gereinigt werden, indem entsprechend viele thermische Zersetzungen mit den 2 Trennschritten hintereinander ausgeführt werden. Aus Tabelle 1 folgt bei einem angenommenen Zersetzungsgrad von 0.33 für das Verhältnis %Er(RL 1)/%Er(Einsatz) ein mittlerer Wert von 0.6, für  $K$  des zweiten Schrittes ist ein Mittelwert von 3.7 angenommen, für den Disproportionierungsgrad ein solcher von 0.56. Tabelle 3 zeigt die zu erwartenden Größen:

Es wären demnach 5 Trennungen nötig, um das Er-Niveau von 2.0 auf 0.15% zu senken, jedoch werden nur 14.5% des ursprünglichen Yttriums in dieser Reinheit erhalten (die RL 1 der Trennungen 1–4 sind nur Durchgangsstufen. Das vorhandene Er ist zwar angereichert, aber auf zahlreiche Zwischenfraktionen verschiedenen Gehalts verteilt.

Die Anwendung des klassischen Fraktionierungsschemas ist hier nicht geeignet, da einmal je 3 Fraktionen entstehen (und nicht wie bei der fraktionierten Kristallisation 2) und außerdem die Konzentrationen wegen der sehr guten Trennung stark abweichen. Durch Berechnungen gestützte Versuche zeigten, daß als Nd II ein Produkt erhalten wird, das in einem Trennschema erst an fünfter Stelle paßt. Abb. 5 zeigt ein hier geeignetes Trennschema.

Die diesem Schema entsprechenden Verhältnisse wurden bis auf kleinere versuchsbedingte Abweichungen bei allen durchgeführten Trennungen bestätigt gefunden.



**Abb. 5.** Trennschema für thermische Zersetzung mit 2 Trennschritten

Im Laufe der vorliegenden Untersuchungen wurden, ausgehend von etwa 12 kg  $SE_2O_3$  (siehe Exp. Teil) nach ca. 90 Trennungen, die z. T. für Vergleichszwecke mit kleineren Einsätzen und unter nicht optimalen Trennbedingungen durchgeführt wurden, folgende Fraktionen erhalten (als Nitratlösungen):

7 696 g  $SE_2O_3$  in 6 Fraktionen mit höchstens 0.2% Er und 4 173 g  $SE_2O_3$  in 13 Fraktionen mit Er-Gehalten von 0.14–21%, im Mittel 7.0% Er.

### *Vergleich mit der klassischen Durchführung*

Es erschien nun wichtig, die neu ausgearbeitete Trennmethodik mit der von den früheren Autoren verwendeten zu vergleichen. Hierzu wurden zwei Durchführungsarten gewählt, wie sie beide früher eingesetzt wurden [1, 2, 7, 8, 12, 15–19], wobei die Zersetzung so durchgeführt wurde, daß das Gleichgewichtsverhältnis von Nd I zum Einsatz in dem von Abb. 4 beschriebenen Bereich liegt, um eine direkte Vergleichsmöglichkeit zu haben.

*Versuch A* (Einsatz 510.4 g Oxid als Nitrat; 3.3% Er/2.2% Ho): Bdgg.: Schmelze sehr weit zersetzt und davon ca. 0.61 in ca. 41 heißes Wasser gegossen. Nach kurzem Rühren sofort zentrifugiert (Nd II-Typ).

RL (377 g; 2.50% Er/1.95% Ho),	Zers.-Grad: 0.26,
ZP (133 g; 5.56% Er/3.00% Ho),	K(Er): 2.26.

*Versuch B* (Einsatz 662.9 g Oxid als Nitrat; 2.9% Er/2.2% Ho): Bdgg.: Schmelze sehr weit zersetzt, erstarren gelassen und mit ca. 5l heißem Wasser gelöst. Lösung noch heiß vom unlöslichen Anteil (Nd II-Typ) abzentrifugiert.

RL (489 g; 2.45% Er/1.95% Ho),	Zers.-Grad: 0.26,
ZP (173 g; 4.25% Er/3.00% Ho),	K(Er): 1.735.

Aus Tabelle 1 bzw. Abb. 4 ergibt sich für die neue Methodik bei obigem Zersetzungsgrad ein  $K(Er)$  von 2.67. Der Wert für Versuch A liegt daher um rund 16% und für Versuch B um rund 35% tiefer als bei analog durchgeführten Trennungen in zwei Stufen. Die neue Methodik bietet also schon im 1. Schritt eine beträchtliche Verbesserung der Trennung. Diese wird noch verstärkt durch den anschließend ausgeführten zweiten Trennschritt. Es zeigt sich, daß unter den bei Versuch A und B angewandten Bedingungen etwa 5–7% des  $YE_2O_3$  als basisches Nitrat auch nach der Hydrolyse gelöst bleiben und erst durch starkes Einengen und anschließendes Kühlen der verdünnten RL als Niederschlag vom Typ „Nd I“ mit einem dem ursprünglichen Zersetzungsprodukt vergleichbaren Er-Gehalt erhalten werden kann (vgl. Exp. Teil, Methodik, wo diese Löslichkeit geringer ist, offenbar wegen der sehr hohen Erdnitratkonzentration).

Durch die Neuuntersuchung der Methode der thermischen Zersetzung und Hydrolyse konnten bisher folgende Ergebnisse erzielt werden:

1. Die thermische Zersetzung der Seltenerd-nitrate dient nur zur Erzeugung von basischen Verbindungen in der Schmelze; die genauen Zersetzungsbedingungen (abgesehen von Zersetzungsgrad und Temperatur) spielen daher keine Rolle (im Gegensatz zur Meinung der früheren Autoren).

2. Die bisher durch Behandlung der Schmelze mit viel Wasser einstufig durchgeführte Reaktion, wobei Niederschläge vom Typ Nd II entstehen ( $K(Er)$  1.7 bzw. 2.2), kann durch Verwendung von wenig Wasser in zwei Schritten ausgeführt werden (Hydrolyse und Disproportionierung), wobei ein zweimaliger Trenneffekt mit  $K$ -Werten jeweils bis zu 4 erzielt werden kann. Es entstehen hierbei 2 voneinander verschiedene Niederschlagstypen, vorläufig mit Nd I und Nd II bezeichnet.

3. Durch Anwendung der Umsetzung von zweitem Niederschlag mit *SE*-Nitratlösung (Komproportionierung) können Trennungen schon vorhandener Fraktionen ohne vorangehende thermische Zersetzung ausgeführt werden. Es wird ein der besonderen Methode angepaßtes Fraktionierungsschema angegeben, das wesentlich anders ist als das klassische.

4. Die Methodik (welche keinen Chemikalieneinsatz erfordert) wurde im Hinblick auf möglichste Einfachheit und Sicherheit sowie auf den Einsatz von kg-Mengen ausgebaut (Durchsatz 2–3 kg  $SE_2O_3$  als Nitrate je Arbeitstag) und insgesamt 12 kg *YE*-Material zu rund 2/3 praktisch frei von Er (und den höheren *YE*) erhalten.

## Dank

Wir danken der Hochschuljubiläumstiftung der Stadt Wien für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- [1] James C. (1912) *J. Am. Chem. Soc.* **34**: 769; (1908) *J. Am. Chem. Soc.* **30**: 183
- [2] James C., Holden H. C. (1914) *J. Am. Chem. Soc.* **36**: 643
- [3] Berlin J. (1835) *Svenska Akad. Handl.*: 215
- [4] Lantanium, a New Metal (May, 1839) *Phil. Mag.* **14**: 390
- [5] Mosander C. G. (1839) *Pogg. Ann.* **46**: 648
- [6] Notice, Respecting Lantanium, Extracted from a Letter of Berzelius to Professor Kersten of Freiberg (Okt. 1938) *Phil. Mag.* **15**: 286
- [7] Bettendorf A. (1890) *Ann.* **256**: 159
- [8] Schützenberger P., Boudouard O. (1898) *Bull. Soc. Chim.* **19**: 236
- [9] Debray C. R. (1883) *Acad. Sci. Paris* **96**: 828
- [10] Schützenberger P. (1895) *Compt. Rend.* **120**: 1143
- [11] Dennis L. M., Megee W. H. (1894) *J. Am. Chem. Soc.* **16**: 653; (1894) *Z. Anorg. Chem.* **7**: 253
- [12] Dennis L. M., Dales B. (1902) *J. Am. Chem. Soc.* **24**: 421
- [13] Weigl F., Pözl K. (1963) *Chem. Ber.* **96**: 188
- [14] Pajakoff S. (1964) *Monatsh. Chem.* **95**: 1108
- [15] Bahr J., Bunsen R. (1866) *Ann.* **137**: 1
- [16] Damour v. H. Sainte-Claire Deville (1864) *Bull. Soc. Chim.* **2**: 339; (1864) *Compt. Rend.* **59**: 270
- [17] James C., Pratt C. A. (1910) *J. Am. Chem. Soc.* **32**: 874
- [18] Brinton P. H. M., James C. (1921) *J. Am. Chem. Soc.* **43**: 1397
- [19] Marsh J. K. (1947) *J. Chem. Soc.*: 1084
- [20] Fogg H. C., James C. (1922) *J. Am. Chem. Soc.* **44**: 307
- [21] James C., Pratt L. A. (1910) *J. Am. Chem. Soc.* **32**: 873
- [22] Bahr J., Bunsen R. (1866) *Liebigs Ann. Chem.* **137**: 1
- [23] Patil K. C., Gosavi R. K., Rao C. N. R. (1967) *Inorg. Chem. Acta* **1**: 155
- [24] Mirnov K. E., Popov A. P. (1967) *Prom. Khim. Reaktivov Osobo Chist. Veshchestv.* **10**: 80
- [25] Mirnov K. E., Popov A. P. (1966) *Rev. Roumaine Chim.* **11**: 1373; (1967) *Chem. Abstr.* **66**: 1192286
- [26] Mirnov K. E., Popov A. P., Khripin L. A. (1966) *Zh. Neorgan. Khim.* **11**: 2787; *Russ J. Inorg. Chem.* (1966) **11**: 1499
- [27] Wedlandt W. W., Bear J. (1960) *J. Inorg. Nucl. Chem.* **12**: 276
- [28] Wedlandt W. W. (1956) *Anal. Chem. Acta* **15**: 435

- [29] Auer v. Welsbach C. (1884) Monatsh. Chem. **5**: 512
- [30] Unfried P. (1985) Reindarstellung von Erbiumoxid durch Craig-Verteilung im System Tri-*n*-Butylphosphat-Salpetersäure. Dissertation, Universität Wien
- [31] Rossmann K. (1977) Monatsh. Chem. **108**: 681

*Eingegangen 20. Februar 1989. Angenommen 16. März 1989*