

## **Die chemische Zersetzung von Seltenerd-Nitraten: Eine neue Methode zur Anreicherung schwerer Yttererdnitrate im kg-Maßstab**

**Peter Unfried und Kurt Rossmannith\***

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

### **The Chemical Decomposition of Rare Earth Nitrates: A New Method for the Enrichment of Heavy Yttrium Earth Nitrates in kg-Quantities**

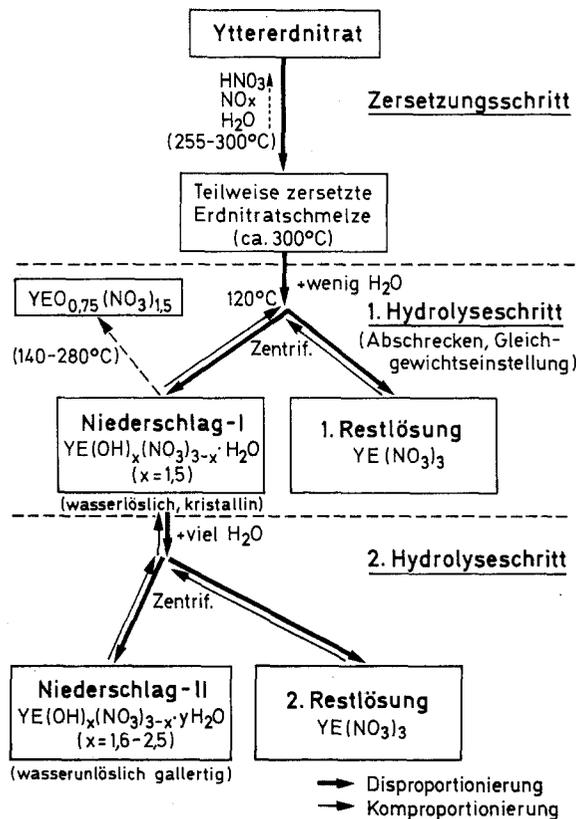
**Summary.** On addition of oxidizable organic substances to molten rare earth nitrates reaction takes place with evolution of nitric oxides and formation of basic nitrates, the two-step hydrolysis of which results in effective enrichment of heavy yttrium earths (*YE*) from rare earth mixtures in kg-quantities. Using methanol as reducing agent the reaction takes place at 160°C, much lower than using the method of purely thermal decomposition. In both methods after the first hydrolysis step a product  $YE(OH)_{1.5}(NO_3)_{1.5} \cdot H_2O$  can be isolated.

**Keywords.** Rare earth nitrates, separation by chemical decomposition; Decomposition of rare earth nitrates, by organic compounds; Separation of rare earth nitrates by chemical decomposition; Hydrolysis of chemically decomposed rare earth nitrates.

### **Einleitung**

Die Methode der thermischen Zersetzung von Nitraten mit anschließender Hydrolyse, erstmals schon von C. G. Mosander 1839 zur Auftrennung von Seltenerdgemischen angewendet [1], wurde nun in einigen wesentlichen Punkten entscheidend verbessert. Es konnte gezeigt werden, daß sich diese Methode, bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen, vorzüglich zur Anreicherung der schwersten Yttererden (*YE*) aus *YE*-Gemischen in großem Maßstab eignet (statt wie bisher im g-Maßstab). Hierbei wurde die dem Zersetzungsschritt nachfolgende Hydrolyse über das, im kg-Maßstab isolierte und als  $YE(OH)_{1.5}(NO_3)_{1.5} \cdot H_2O$  (Niederschlag-I, Nd-I) identifizierte Zwischenprodukt [2] zweistufig ausgeführt, wodurch die für diese Trennmethode üblicherweise mäßige Trennwirkung deutlich verbessert werden konnte (der Verlauf der Hydrolyse wurde bisher stets als einstufig angenommen) [3]. Der 2. Hydrolyseschritt von in Wasser gelöstem Nd-I zu wasserunlöslichem, bisweilen gallertigem  $YE(OH)_x(NO_3)_{3-x} \cdot yH_2O$  ( $x = 1.6 - 2.5$ ) (Niederschlag-II, Nd-II) und gelöstem *YE*-Nitrat weist bzgl. einer Anreicherung schwerer Yttererden etwa die gleiche Trennwirkung auf, wie der 1. Hydrolyseschritt.

Der Verlauf einer *YE*-Trennung durch thermische Zersetzung der Nitrate und zweistufigen Hydrolyse der Zersetzungsprodukte läßt sich am besten durch das in



**Abb. 1.** Schematische Darstellung der Anreicherung schwerer Yttererden aus Yttererdgemischen durch thermische Zersetzung und zweistufige Hydrolyse der Zersetzungsprodukte (die schwereren YE sind jeweils im Niederschlag angereichert)

Abb. 1 wiedergegebene Schema beschreiben (sämtliche Trennschritte sind vollkommen reversibel).

Eine Steigerung der Trennwirkung um weitere 15–20% ließ sich überdies durch die Verwendung eines Gemisches von YE-Nitrat mit Mg-Nitrat (ca. 1:1) zur thermischen Zersetzung erzielen (ein solches fiel bei der Auftrennung von Seltenerdgemischen durch fraktionierte Kristallisation der SE-Mg-Doppelnitrate in großen Mengen als schwer kristallisierbarer Anteil an [4]).

Liegt das Yttererdgemisch bereits als wasserunlösliches Endprodukt (Nd-II) vor (z. B. nach erfolgter vollständiger Hydrolyse der Zersetzungsprodukte), kann zur weiteren Auftrennung des Gemisches auf dessen Umwandlung ins Nitrat und nochmalige thermische Zersetzung verzichtet und statt dessen die wesentlich einfacher durchzuführende Methode der Komproportionierung angewandt werden [3]. Diese Methode stellt unter Ausnutzung der völligen Reversibilität des zweiten Hydrolyseschrittes ein, dem klassischen „Oxydverfahren“ [5] analoges Trennverfahren dar.

Ein Vergleich der Trennergebnisse zahlreicher Versuche ergab, daß die Trennqualität ausschließlich von zwei Faktoren abhängt:

1. Vom Zersetzungsgrad ( $Z$ ) als Quotient aus Erdoxidmenge im Nd-I und der Gesamtmenge Erdoxid (Erdoxidanteil im Nd-I). Dieser hat starken Einfluß auf den im Niederschlag befindlichen Anteil ( $A$ ) des abzutrennenden Elements sowie auf dessen Verteilungskoeffizienten  $K$ . Dieser Zusammenhang wird durch die Beziehung  $A = ZK / (1 - Z + ZK)$  wiedergegeben [4].

2. Vom Ausmaß der Gleichgewichtseinstellung für die Verteilung der Erdelemente zwischen Nd-I und 1. Restlösung entsprechend ihrer Basizitätsunterschiede.

Wird nun die mit der Zersetzung von Erdnitraten verbundene Basizitätserhöhung nicht alleine auf thermischem Wege herbeigeführt (bis  $300^\circ\text{C}$ ) sondern durch

Beimengung leicht-oxidierbarer organischer Substanzen (z. B. Alkohol) begünstigt, so tritt diese Reaktion auf Grund der stark oxidierenden Wirkung von Nitrat-schmelzen bereits bei wesentlich geringerer Temperatur ein; Sie verläuft mitunter äußerst heftig und unter Bildung nitroser Gase sowie weiterer flüchtiger Reaktionsprodukte.

So reagiert beispielsweise ein Gemisch von konzentrierter  $\text{HNO}_3$  mit Ethanol (2 : 1) bereits bei Raumtemperatur sehr heftig (manchmal allerdings mit einer gewissen Zeitverzögerung). Engt man hingegen eine alkoholische Erdnitratlösung am Sandbad im offenen Becherglas ein, so geht diese zunächst in einen Sirup über, um sich ab etwa 150–160 °C plötzlich und unkontrolliert zu zersetzen. Diese exotherme Reaktion (von uns „Popcorn-Reaktion“ genannt) verläuft mit einer derartigen Heftigkeit, daß sich das fast zur Gänze aus dem Becherglas geschleuderte Reaktionsgut noch in der Luft verfestigt und in Form leichter, brüchiger, popcornartiger Pellets, aus deren Hohlräumen beim Zerbrechen nitrose Gase entweichen, herunterfällt. Diese Pellets sind in Wasser glatt löslich und reagieren genauso zu wasserunlöslichem, voluminösem Nd-II wie ein durch thermische Zersetzung von Erdnitrat und 1. Hydrolyseschritt erhaltener Nd-I.

Ziel der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen war somit die Beantwortung folgender Fragen:

1. Kann eine chemische Zersetzung von Erdnitrat (wie z. B. die „Popcorn-Reaktion“) auch unter kontrollierten Bedingungen durchgeführt werden?
2. In welchem Ausmaß kann diese Methode, analog der thermischen Zersetzung, als Anreicherungsverfahren für schwere Yttererden im kg-Maßstab dienen und welche Trennwirkung ist auf diesem Wege zu erzielen?
3. Welche organische Substanzen sind für diese Reaktion geeignet (besonders im Hinblick auf in der Schmelze zurückbleibende und die Trennung möglicherweise störende Reaktionsprodukte)?
4. Entspricht das so erhaltene (erste) Hydrolyseprodukt der durch thermische Zersetzung und nachfolgenden ersten Hydrolyseschritt erhaltenen Verbindung  $\text{YE}(\text{OH})_{1.5}(\text{NO}_3)_{1.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Nd-I)?

## Experimenteller Teil

### *Das verwendete Erdmaterial und die organischen Reduktionsmittel*

Dieses stammte aus Fraktionen, die bei vorangegangenen Untersuchungen über die Methode der thermischen Zersetzung von Yttererdnitraten mit anschließender zweistufiger Hydrolyse der Zersetzungsprodukte, sowie bei Untersuchungen über die Methode der Komproportionierung und die thermische Zersetzung von Yttererdnitrat-Magnesiumnitrat-Mischungen als YE-Konzentrate angefallen waren [3, 4].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden 38 chemische Zersetzungen mit Ansätzen im kg-Maßstab durchgeführt, wobei folgende organ. Reduktionsmittel untersucht wurden (in Klammer die Zahl der Versuche): Formaldehyd (1), Ameisensäure (3), Ethanol (4), Paraldehyd (1), Essigsäure (1), Aceton (3), Rest mit Methanol, das sich am besten bewährte. Insgesamt wurden 54.2 kg Yttererddioxid als Nitrat umgesetzt. Der für das Ausmaß der Anreicherung schwerer Yttererden als Indikator dienende Er-Gehalt betrug je nach eingesetzter Fraktion 0.5–10%, die bei den Untersuchungen erhaltene Fraktion niedrigsten Er-Gehaltes hatte 0.2%, die höchsten Er-Gehaltes 21% Er.

### *Methodik*

Das hier beschriebene Verfahren unterscheidet sich von der bei der thermischen Zersetzung von Erdnitraten angewandten Methodik (bei vergleichbarer Trennwirkung) hauptsächlich durch die deut-

**Tabelle 1.** Gegenüberstellung der Methode der chemischen Zersetzung und der thermischen Zersetzung von Yttererdnitrat mit nachfolgendem 1. Hydrolyseschritt (für Einsätze von ca. 2.5 kg Yttererddioxid als Nitrat pro Versuch)

	Chem. Zersetzung	Therm. Zersetzung
Reaktionstemperatur:	160° – 170 °C	260° – 300 °C
Zersetzungsdauer:	max. ca. 30 min	ca. 6 – 8 h
1. Hydrolyseschritt:	Langsame Zugabe von Wasser (bis Siedetemperatur = 120 °C)	Abschrecken der Schmelze in Wasser, Tempern des Reaktions- gefäßes auf 100 °C und Umsetzen der restlichen Schmelze (Kp. = ca. 120 °C)
Hydrolysendauer (gesamt):	4 h	5 – 6 h
Trennwirkung $A/Z$ (für Er) <sup>a</sup> (für $Z=0.3$ )	1.4 – 2.0 (für Methanol) 1.4 – 1.9 (für Ethanol) 1.5 – 1.6 (für Aceton) 1.2 – 1.3 (für Ameisensäure)	1.8 – 2.0 <sup>b</sup> 1.8 – 2.2 <sup>c</sup>

Die Abtrennung der Ceriterden von den Yttererden erfolgte stets in einem einzigen Trennschritt nahezu quantitativ

<sup>a</sup> Der Quotient  $A/Z = K/(1-Z + ZK)$  eignet sich als Kriterium für den direkten Vergleich von Trennqualitäten unterschiedlicher Trennmethode. Er gibt an, welcher Anteil des abzutrennenden Elements sich in welchem Anteil der Ausgangssubstanz wiederfindet ( $K$  ist der Verteilungskoeffizient für ein abzutrennendes Element für die Verteilung zwischen Niederschlag-I und Restlösung;  $A$  ist der Anteil eines abzutrennenden Elements im Niederschlag und  $Z$  ist der Zersetzungsgrad; vgl. [4])

<sup>b</sup> Für die thermische Zersetzung von Yttererdnitrat vgl. [3]

<sup>c</sup> Für die thermische Zersetzung eines Yttererdnitrat-Magnesiumnitrat-Gemisches (ca. 1 : 1)

lich niedrigere Reaktionstemperatur (160–170 °C statt 260–300 °C), verbunden mit sehr großer Zeitersparnis und geringerem experimentellen Aufwand (vgl. Tab. 1).

Im Gegensatz zur thermischen Zersetzung läßt sich die chemische Zersetzung und der nachfolgende 1. Hydrolyseschritt in nur einem einzigen Reaktionsgefäß durchführen. Die Yttererdnitratlösung (etwa 2 kg Oxid als Nitrat) wird (über Nacht) im 5 l Becherglas am Sandbad soweit eingeeengt, bis die sich bildende Schmelze eine Temperatur von etwa 160 °C – 170 °C erreicht hat. Anschließend wird am beheizbaren Magnetrührer gerührt (Uhrglas, großer Rührkern) und die Temperatur auf etwa 160 °C gehalten, während man aus einem Tropftrichter – am Uhrglas vorbei – das mit Wasser 1 : 1 verdünnte Methanol zügig zutropfen läßt. Die Verdünnung des Methanols erweist sich als zweckmäßig, da wegen des großen Wasserverlustes infolge heftiger Dampfentwicklung im Verlaufe der Reaktion die Viskosität der Schmelze und somit auch die Schaumbildung stark zunehmen würde. Die Geschwindigkeit der Methanolzugabe ist so zu wählen, daß die meistens erst einige Minuten nach Beginn des Zutropfens eintretende heftige Entwicklung nitroser Gase in Gang gehalten wird, ohne daß die Gefahr des Übersäuern besteht. Bei einem unter diesen Bedingungen festgestellten Methanolumsatzgrad von etwa 35% der Theorie (das restliche Methanol entweicht dampfförmig), kann zur Berechnung der benötigten Menge Methanols als Faustregel gelten, daß eine 1 000 g Erdoxid enthaltene Nitratschmelze bei etwa 160 – 170 °C durch Zugabe von 300 ml Methanol zu ca. 30% zersetzt wird (Zersetzungsgrad  $Z=0.3$ ). Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen, wie z. B. Erhöhen der Reaktionstemperatur oder Ermöglichen eines teilweisen Rücklaufs von Methanolkondensat in das Reaktionsgefäß, kann der Umsatzgrad weiter gesteigert werden.

Wird Ameisensäure statt Methanol verwendet, erfolgt diese Reaktion mit annähernd gleichem, bei Verwendung von Ethanol oder Aceton jedoch mit wesentlich geringerem Umsatzgrad. Dabei ist zu berücksichtigen, daß sich dabei neben basischem Seltenerdnitrat auch Formiate bzw. Acetate bilden können die die Trennwirkung des 2. Hydrolyseschrittes u. U. herabsetzen würden. Bei etwas höherer Temperatur verlaufen jedoch auch diese Reaktionen ohne störende Nebenprodukte. Nach Beendigung der Methanolzugabe wird bei 170 °C Schmelzentemperatur noch etwa 15 min am Magnetrührer gerührt und anschließend mit Wasser soweit verdünnt (langsam zufließen lassen!), bis die Temperatur der heftig kochenden Schmelze auf 120 °C gesunken ist. Erfolgt die Zugabe von Wasser zu rasch, kann bereits an dieser Stelle die Bildung von wasserunlöslichem Nd-II erfolgen. (Eine Probe der bei 120 °C siedenden Suspension läßt sich dann in überschüssigem Wasser nicht völlig klar lösen.) In diesem Fall ist die Suspension solange unter Rühren auf 120 °C zu halten, bis die Rückumwandlung des Nd-II in Nd-I (Komproportionierung; siehe Abb. 1) abgeschlossen ist. Damit vollständige Gleichgewichtseinstellung für die Verteilung der Seltenerdelemente gemäß ihrer Basizitätsunterschiede zwischen Niederschlag (Nd-I) und Lösung (RL-1) der Suspension gewährleistet ist, wird diese noch mind. 4 h bei 100 – 110 °C am Magnetrührer gerührt. Die weitere Aufarbeitung der Suspension erfolgt analog der bereits bei der thermischen Zersetzung von Erdnitraten mit anschließenden Hydrolyseschritten bewährten Methode [3]: Die zwei Phasen werden entweder durch kurzes Zentrifugieren der noch heißen Suspension (3 min bei 3 000 U) voneinander getrennt, oder es wird mit Wasser auf das 2 – 3fache verdünnt um bis zum Erkalten der Suspension (15 – 20 min bei 3 000 U) zu zentrifugieren. Letztere Methode hat den Vorteil, daß ein mögliches Erstarren der Suspension in den Zentrifugengläsern während des Zentrifugiervorganges vermieden wird, aber auch, daß sich die beiden Phasen wegen der geringeren Viskosität der verdünnten Suspension besser voneinander trennen. Jüngst durchgeführte Untersuchungen der Löslichkeitsverhältnisse von Nd-I zeigten überdies, daß dessen Löslichkeit in konzentrierten Erdnitratlösungen ab etwa 50 °C rapide ansteigen scheint. (So fallen z. B. beim Abkühlen einer heiß abzentrifugierten, unverdünnten Restlösung-1 auf 50 °C noch etwa 10% der Menge von bereits heiß abgetrenntem Nd-I nach). Der abgetrennte Nd-I (wasserlöslich, feinkristallin) wird in etwa 4 – 5 l Wasser gelöst, unter intensivem Rühren am Magnetrührer kurz aufgekocht und der neu gebildete Niederschlag (Nd-II: wasserunlöslich, voluminös bis gallertig) von der resultierenden Erdnitratlösung (RL-2) abgetrennt. Bei größeren Niederschlagsmengen (z. B. Ansätze über 2 kg Erdoxid als Nitrat) ist dieser Vorgang zu wiederholen und die vom Nd-II abgetrennte Lösung mit RL-2 zu vereinigen. Der so erhaltene Nd-II wird zur weiteren Anreicherung der schweren Yttererden entweder in Salpetersäure gelöst und einer neuerlichen Zersetzung zugeführt, oder unter Anwendung der Methode der Komproportionierung mit einer bereits vorhandenen Erdnitratlösung ähnlicher Zusammensetzung vereinigt und durch Einengen bis zu einer Siedetemperatur von 120 °C in Nd-I mit zugehöriger RL-1 umgewandelt (vgl. Abb. 1).

### Analysen

Zur Beurteilung der Trennqualität und zur Bestimmung der genauen Zusammensetzung erhaltener Niederschläge und Lösungen wurden die früher bewährten Analysemethoden angewandt:

Der Erdoxidanteil der erhaltenen Fraktionen wurde gravimetrisch durch Fällen als Oxalat und Verglühen zum Oxid bei 850 °C bestimmt.

Die Er-Gehalte wurden gemeinsam mit den Gravimetrie-Ergebnissen absorptionspektroskopisch direkt aus den vorliegenden Erd-Nitratlösungen in Gewichts-% erhalten.

Die Bestimmung absoluter Y-Gehalte über das mittlere Atomgewicht der YE erfolgte durch komplexometrische Titration mit EDTE und Methylthymolblau als Indikator [6].

Der OH-Anteil der basischen Erdnitrate (x) wurde durch Titration mit gestellter Salpetersäure unter Verwendung einer Glaselektrode zur Endpunktbestimmung ermittelt (Titrationskurve: siehe [3]).

Die qualitative Analyse der bei Reduktion von Erdnitrat mit Formaldehyd, Ameisensäure, Ethanol, Acetaldehyd, Essigsäure und Aceton angefallenen Nebenprodukte (vorwiegend Erdformiate und -acetate) erfolgte großteils durch naßchemische, für diese Anionen typische Reaktionen.

Das isolierbare Produkt des 1. Hydrolyseschrittes wurde durch Röntgen-Pulveraufnahmen, thermogravimetrischen Abbau und IR charakterisiert.

## Ergebnisse und Diskussionen

### *Über den Chemismus der Trennmethode*

Für die Reaktion der Erdnitratschmelze mit Methanol bei etwa 160 °C läßt sich im einfachsten Fall folgender Reaktionsablauf annehmen:



wobei nach dem langsamen Verdünnen des Reaktionsgemisches bis zu dessen Siedepunkt von etwa 120 °C Nd-I als Hydrolyseprodukt vorliegt ( $x = 1.5$ ; feinkristallin, wasserlöslich), wie später gezeigt wird.

Für die ab etwa 150 °C eintretende, heftig verlaufende Zersetzungsreaktion dürfte die Bildung von Salpetersäureestern und deren Zerfall bei höheren Temperaturen verantwortlich sein. So liegt beispielsweise die Verpuffungstemperatur von  $CH_3-O-NO_2$  bei 150 °C. Die dabei entstehenden flüchtigen Anteile haben je nach Reaktionstemperatur und Art des org. Restes die Zusammensetzung  $HNO_2$ ,  $NO_2$ ,  $NO$ ,  $N_2O$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$ , ... [7].

Bei Verwendung von Methanol zur chemischen Zersetzung verläuft der 2. Hydrolyseschritt des Nd-I genauso als hätte man diesen durch thermische Zersetzung oder Komproportionierung gewonnen; selbst die Trenneffekte entsprechen einander sehr weitgehend.

Die Annahme, daß es sich bei den beiden Niederschlägen um die gleiche Verbindung handelt, wurde überdies durch folgende experimentelle Ergebnisse bestätigt:

1. Die Röntgen-Pulveraufnahmen (Guinier) sind völlig identisch (Röntgenstruktur wird zur Zeit noch untersucht).

Bei dieser Gelegenheit wurde ein neuentwickeltes Verfahren zur Präparation des basischen Yttriumnitrats vom Typ Nd-I (Vergleichsprobe) – hergestellt durch thermische Zersetzung – angewandt: Die thermisch teilweise zersetzte Yttriumnitrat-Schmelze wurde erstarren gelassen, mit p.A. Aceton überschichtet und mit einem kleinen Rührkern etwa 1 Stunde am Magnetrührer gerührt. Nach dem Filtrieren der acetonischen Lösung (Nd-I ist in wasserfreier, acetonischer Erdnitratlösung glatt löslich!) wurde tropfenweise mit Wasser versetzt, bis ausreichend feinkristalliner Nd-I ausfiel. Sodann wurde abgesaugt, 2–3× mit Aceton erdnitratfrei gewaschen und im scharfen Luftstrom trockengesaugt.

2. Der thermische Abbau des durch chemische Zersetzung erhaltenen Nd-I zu der bei 140–280 °C beständigen Verbindung  $YEO_{0.5}(NO_3)_{1.5}$  und weiter zum Oxid erfolgte analog wie bei dem durch thermische Zersetzung oder Komproportionierung gewonnenen Nd-I; die resultierenden Gewichtsverluste stimmten nahezu völlig überein (vgl. Tab. 2).

## Zusammenfassung

Aufgrund der bisher vorliegenden Untersuchungsergebnisse läßt sich also die als Niederschlag-I (Nd-I) bezeichnete Verbindung  $YE(OH)_{1.5}(NO_3)_{1.5} \cdot H_2O$  auf folgende Arten im kg-Maßstab darstellen (bisher nur von Sm und den nachfolgenden

**Tabelle 2.** Vergleich der Gewichtsverluste und die daraus resultierenden Molekulargewichte beim thermischen Abbau von Nd-I aus thermischer bzw. chemischer Zersetzung von Yttriumnitrat; Y 99.9

Abbauprodukt	<i>M</i> (berechnet)	Gew.- Verl. (%)	<i>M</i> (therm. ZS) <sup>a</sup>	Gew.- Verl. (%)	<i>M</i> (chem. ZS) <sup>b</sup>	Gew.- Verl. (%)	Temp.
Y(OH) <sub>1.5</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>1.5</sub> · H <sub>2</sub> O („Nd-I“)	225.44	—	223.63	—	227.0	—	bis 40 °C
		– 13.98		– 13.28		– 14.27	
YO <sub>0.75</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>1.5</sub>	193.92		193.93		194.6		140–280 °C
		– 49.92		– 49.51		– 50.26%	
½ Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	112.91 <sup>c</sup>		112.91 <sup>c</sup>		112.91 <sup>c</sup>		ab etwa 850 °C

<sup>a</sup> Werte aus [2] entnommen

<sup>b</sup> Das im Anschluß an die chemische Zersetzung des Y-Nitrats erhaltene, mit Aceton gewaschene, trockene Hydrolyseprodukt wurde zunächst im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz auf 200 °C erhitzt und hernach im Simon-Müller Ofen bei 1000 °C zum Oxid verglüht

<sup>c</sup> berechnet

Lanthaniden gelungen, da La, Nd und Pr keine Verbindungen vom Typ Nd-I zu geben scheinen):

1. Durch thermische Zersetzung von YE-Nitrat und 1. Hydrolyseschritt: Durchführung bei 250–300 °C; Abschrecken der Schmelze erforderlich.

2. Aus acetonischer Lösung thermisch zersetzter Schmelze: Der 1. Hydrolyseschritt erfolgt nicht durch Abschrecken in Wasser, sondern durch gezieltes Zutropfen von Wasser in die acetonische Lösung der erstarrten Schmelze. (Eignet sich besonders für kleinere Ansätze.)

3. Durch Komproportionierung (analog dem klass. „Oxydverfahren“): Einengen einer Suspension von wasserunlöslichem Niederschlag-II („Nd-II“)  $YE(OH)_x(NO_3)_{3-x} \cdot yH_2O$  ( $x = 1.6 - 2.5$ ) in einer Erdnitratlösung bis zu einer Siedetemperatur von 120 °C; kein Zersetzungsschritt und keine langwierige Gleichgewichtseinstellung notwendig!

4. Durch chemische Zersetzung/Hydrolyse: Diese Reaktion findet bereits ab 160 °C statt und erlaubt rasches und sauberes Arbeiten. Nach dem Zersetzungsschritt braucht lediglich durch vorsichtige Wasserzugabe ein Siedepunkt der Schmelze von etwa 120 °C eingestellt zu werden. Diese Methode scheint von den genannten am besten für eine Automatisierung des Verfahrens bei größeren Durchsätzen geeignet zu sein.

Die Anwendung moderner Trennmethode zur Darstellung größerer Mengen reiner Yttererden erscheint nur dann rationell, wenn vorher mittels Verfahren, die großen Durchsatz gestatten, deren Anreicherung aus Seltenerdgemischen in Form von Konzentraten erfolgte. Für diesen Zweck erweist sich die partielle Zersetzung von Erdnitrat mit nachfolgender Hydrolyse als sehr geeignet, wobei die hier beschriebene Ausführung als chemische Zersetzung gegenüber der thermischen Methode beträchtliche Vorteile bietet: relativ niedrige Reaktionstemperatur, geringer Zeitaufwand und minimaler Gerätebedarf in Verbindung mit beachtlicher Trennwirkung erlauben besonders rationelles Arbeiten mit größeren Erdmengen.

Eine Automatisierung der einzelnen Trennoperationen wäre auf Grund ihrer Einfachheit leicht durchzuführen.

### **Dank**

Wir danken Herrn Doz. Dr. W. Mikenda für die Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren und Herrn A. Hanninger für die Durchführung der Röntgenaufnahmen.

### **Literatur**

- [1] Mosander C. G. (1839) Pogg. Ann. **46**: 648
- [2] Unfried P., Rossmannith K., Blaha H. (1991) Monatsh. Chem. **122**: 635
- [3] Rossmannith K., Unfried P. (1989) Monatsh. Chem. **120**: 849
- [4] Rossmannith K., Unfried P. (1991) Monatsh. Chem. **122**: 247
- [5] James C., Pratt L. A. (1910) J. Am. Chem. Soc. **32**: 873
- [6] Rossmannith K. (1977) Monatsh. Chem. **108**: 681
- [7] Handbook of Chemistry & Physics (1977) B-128, 57th Ed. CRC Press, Boca Raton

*Eingegangen 12. Februar 1991. Angenommen 28. Februar 1991*