

Über die Trennung größerer Mengen von Ceriterdgemischen durch Magnesiumdoppelnitratfraktionierung

K. Rossmanith

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

Separation of Larger Quantities of Cerium Earth Mixtures by Fractional Crystallisation of Magnesium Double Nitrates

Summary. A mathematical treatment of classical fractional crystallization is given and practically tested. It is shown that fractionation of the cerium earth magnesium nitrates in improved form is suited to separate rare earth-mixtures in greater measure in the laboratory: 18 kg RE_2O_3 gave reasonable yields of La, Nd and Sm of about 99% purity.

Keywords. Fractional crystallisation; Separation of cerite earths; Rare earth magnesium nitrates; Fractional crystallisation.

Einleitung

Den klassischen Seltenerd trennmethode n der fraktionierten Zersetzung, fraktionierten Kristallisation und fraktionierten Fällung sind etwa seit 1950 die modernen Methoden des Ionenaustauschs und der multiplikativen Verteilung an die Seite getreten; letztere haben die klassischen Verfahren in Labor und Technik soweit verdrängt, daß die modernen Verfahren heute vielfach als die einzig praktikablen angesehen werden.

Demgegenüber bieten die klassischen Methoden für Trennungen größerer Mengen im Labor immer noch gewisse Vorteile, besonders wenn sie in verbesserter Form unter genauer Verfolgung der Konzentrationen ausgeführt werden, wie für die fraktionierte Zersetzung kürzlich gezeigt werden konnte [1, 2]. Während mit Ionenaustausch oder multiplikativer Verteilung die Einsätze unter Laborbedingungen 150 g Oxid kaum übersteigen können, gestatten die klassischen Methoden Einsätze in der Größenordnung von kg. So wurden bei der erwähnten, verbesserten Form der fraktionierten Zersetzung je Versuch bis zu 5 kg Oxid eingesetzt, ebenso viel setzten z. B. Muthmann und Weiß [3] für die fraktionierte Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate ein.

Dieses Verfahren sollte auch für die gestellte Aufgabe der Trennung größerer Mengen von Ceriterden angewendet werden, da die Doppelsalze mit Magnesiumnitrat (im Gegensatz zu denen mit Ammonnitrat) die Kristallisation der Samarium-

und, wie sich zeigte, auch noch der Gadoliniumverbindung erlauben. Hiermit können daher auch stark yttererdhaltige Gemische bearbeitet werden.

Die fraktionierte Kristallisation hat den Vorteil, daß nach Aufstellung der Reihe keine weiteren Chemikalien benötigt werden, jedoch den Nachteil des relativ hohen Zeitaufwandes. Der zweite Nachteil liegt in der Tatsache, daß keine leeren Fraktionen möglich sind (wie beim Ionenaustausch oder der multiplikativen Verteilung) und daher zwangsläufig Überlappung der Nachbarerden eintreten muß; über das Ausmaß liegen jedoch kaum Angaben vor.

Als weiterer Nachteil wäre anzuführen, daß bei der klassischen Durchführung am Anfang (Kopf) der Reihe laufend Fraktionen verschiedener Zusammensetzung entnommen werden, sodaß viele unterschiedliche Produkte entstehen.

Obwohl die Methode der fraktionierten Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate alt ist und schon häufig angewendet wurde, z. B. [4–6], schien es dennoch sinnvoll, sie bei der Anwendung zur genannten Trennung genauer zu untersuchen und womöglich zu verbessern. Insbesondere sollte das Ausmaß der Überlappung bzw. die Reinheit der erhaltenen Produkte festgestellt und durch laufende Verfolgung der Konzentrationsänderungen der Trennverlauf näher charakterisiert werden. Als Bezugsrahmen für die Zahlenwerte war zunächst ein theoretisches Modell der Verteilungsvorgänge auszuarbeiten.

Methodisches

Theoretische Grundlagen

Für die Verteilung eines Stoffes auf die zwei koexistierenden Phasen der Kristalle und der Lösung kann man näherungsweise den Nernstschen Verteilungssatz anwenden:

$$K = C_L/C_K \quad (1)$$

wobei C_L in g/cm^3 Lösung und C_K in g/cm^3 Kristalle anzugeben ist.

Für die weitere Behandlung gibt es nun zwei extreme Ansätze: entweder man nimmt an, daß sich das Verteilungsgleichgewicht nur an der Oberfläche des wachsenden Kristalls einstellt, wobei sich dann die Konzentrationen an der Oberfläche und in der Lösung laufend ändern, oder man postuliert eine homogene Verteilung im Kristall, sodaß (1) für die Gesamtzusammensetzung des Kristalls (und der Lösung) gilt.

Der erste Fall wird z. B. für den Einbau von Spurenelementen in den wachsenden Kristall angewendet, wie in der Geochemie üblich, vgl. [7].

Mit entsprechenden Bezeichnungen ergibt sich:

$$C_K/C_L^0 = K(1-s)^{K-1}$$

wobei s der Anteil der Kristalle an der Gesamtmenge ist, eine Gleichung, die bereits von Rayleigh 1896 angegeben wurde. Hieraus sind die verschiedenen Formeln in [7] ableitbar, insbesondere das (auf 2 Stoffe angewendete) logarithmische Verteilungsgesetz von Doerner und Hoskins [8]. In der gründlichen Arbeit von Smetana [9], erwachsen aus der Praxis der fraktionierten Kristallisation, wird die zweite Annahme zugrunde gelegt, ebenso in der vorliegenden Arbeit. Die Voraussetzung sollte noch an Hand der zu gewinnenden Zahlen geprüft werden.

Der Unterschied der beiden Grundannahmen liegt nicht im Verteilungsgesetz an sich, das ist immer die Nernstsche Verteilung (1), sondern nur, ob diese für die gesamten Kristalle gilt, was nur im zweiten Fall gegeben ist. Für die gewählte Behandlung spricht auch, daß das Rayleighsche Gesetz für die Kristallisation aus Schmelzen angewendet wird, wo innerhalb des ausgeschiedenen Kristalls kein Konzentrationsausgleich zu erwarten ist, während unter den Bedingungen der fraktionierten Kristallisation aus Lösung (Rühren, nicht zu große Kristalle, langsames Abkühlen, Stehen über Nacht) die Einstellung des Gleichgewichts auch innerhalb des Kristalls viel eher anzunehmen ist. Die zweite Annahme hat auch den Vorteil, daß Analogien zur Theorie der multiplikativen Verteilung gegeben sind.

Es soll die Trennung von 2 Stoffen betrachtet werden.

Aus (1) folgt mit $c = m/V$:

$$K = m_L/m_K \cdot V_K/V_L$$

und mit der Abkürzung $V_L/V_K = \alpha$:

$$m_L/m_K = K\alpha \quad (2)$$

mit $m_K = m_o - m_L$ folgt:

$$m_L = m_o \cdot K\alpha / (1 + K\alpha) \quad \text{und} \quad m_K = m_o / (1 + K\alpha) \quad (2a)$$

Dies gilt für beide Stoffe.

Für das Verhältnis ergibt sich:

$$(m_2/m_1)_L = (m_2/m_1)_o \cdot K_2/K_1 \cdot (1 + K_1\alpha) / (1 + K_2\alpha).$$

K_2/K_1 ist in gewohnter Weise der Trennfaktor β , für den folgenden Bruch wird γ gesetzt, für das Mengenverhältnis $m_2/m_1 = A$ (das Ausgangs-Mengenverhältnis ist A_o).

Mit diesen Abkürzungen erhält man nun:

$$A_L = A_o \beta \gamma \quad (3)$$

$$A_K = A_o \gamma \quad (4)$$

Die Definition von β lautet andererseits:

$$\beta = (m_2/m_1)_L / (m_2/m_1)_K = A_L / A_K$$

in Übereinstimmung mit (2) bzw. (3) und (4).

Als Komponente 2 wird hier jeweils die leichter lösliche eingesetzt, damit β größer als 1 ist.

Der Trennfaktor β , dessen Wichtigkeit zur Charakterisierung von Trennvorgängen neuerdings von Weaver [10] betont wird, kann aber nicht konstant bleiben (wie Weaver anzunehmen scheint und wie auch bei der idealen multiplikativen Verteilung vorausgesetzt wird) sondern muß von der Zusammensetzung abhängen: bei Annäherung an den jeweiligen Reinstoff geht dessen K gegen 1, da dann Lösung und Kristalle praktisch nur diese eine Komponente enthalten (vgl. [9]). Die Abhängigkeit des β von A scheint aber, wie sich zeigen wird, im allgemeinen nicht stark ins Gewicht zu fallen.

Anwendung auf die klassische Ausführung der fraktionierten Kristallisation („Dreieckskristallisation“)

Wie erinnerlich, besteht diese darin, daß nach erfolgter Kristallisation die Lösung von den Kristallen getrennt, letztere mit Wasser kristallisiert und die Lösung für sich zur Kristallisation eingedampft wird. In der Fortsetzung werden immer die Kristalle der vordersten (Spitzen oder Kopffraktion) mit Wasser kristallisiert, die Lösung einer jeden weiteren Fraktion wird zu den Kristallen der folgenden gegeben und kristallisiert; die letzte Lösung bringt man in ein neues Gefäß und dampft zur Kristallisation ein (aus Mengengründen werden manchmal Vereinigungen vorgenommen werden müssen, doch soll dies hier außer Betracht bleiben). Im Idealfall wächst dabei in jeder Reihe die Zahl der Fraktionen um 1, daher der Name Dreieckskristallisation.

Werden die Fraktionen mit r bezeichnet (die Kopffraktion mit $r = 0$), die Reihen mit n (die erste Kristallisation hat $n = 0$), so erhält man durch wiederholte Anwendung von (3) und (4) die allgemeine Formel für das Mengenverhältnis A in der r -ten Fraktion der n -ten Reihe (gilt für die Gesamtfraktion):

$${}_r A(n) = A_0 \beta^r \gamma^n \quad (5)$$

Die Zusammensetzung der bei der Kristallisation entstehenden Lösung und der Kristalle ergibt sich nach (3) und (4) durch Multiplikation mit $\beta\gamma$ bzw. γ .

Hieraus ergeben sich wichtige Folgerungen:

$$\begin{aligned} \text{a) } \quad {}_{r-1} A_L(n) &= A_0 \beta^{r-1} \gamma^n \cdot \beta\gamma = A_0 \beta^r \cdot \gamma^{n+1} \\ {}_r A_K(n) &= A_0 \beta^r \gamma^n \cdot \gamma = A_0 \beta^r \cdot \gamma^{n+1} \end{aligned} \quad (6)$$

Die Kristalle einer Fraktion haben die gleiche Zusammensetzung wie die Lösung der vorigen (Grundlage des klassischen Fraktionierungsschemas).

$$\text{b) } \quad {}_{r+1} A(n) / {}_r A(n) = \beta \quad (7)$$

Die Zusammensetzung aufeinanderfolgender Fraktionen einer Reihe, daher auch die ihrer Lösungen bzw. ihrer Kristalle, stehen im Verhältnis β (praktische Bestimmungsmöglichkeit von β aus Lösungen aufeinanderfolgender Fraktionen).

$$\text{c) } \quad {}_r A(n+1) / {}_r A(n) = \gamma \quad (8)$$

Die Zusammensetzung entsprechender Fraktionen aufeinanderfolgender Reihen, daher auch ihrer Lösungen bzw. Kristalle stehen im Verhältnis γ (praktisch wichtig für die Spitzenfraktionen).

Setzt man A_0 gleich 1, so folgen die gegebenen Beziehungen übersichtlich aus folgendem Zusammensetzungsschema:

$$\begin{array}{ccccccc} n=0 & & & & & & 1 \\ n=1 & & & & \gamma & \beta\gamma & \\ n=2 & & \gamma^2 & \beta\gamma^2 & \beta^2\gamma^2 & & \\ n=3 & \gamma^3 & \beta\gamma^3 & \beta^2\gamma^3 & \beta^3\gamma^3 & & \end{array}$$

Volumina bei idealer Durchführung:

Setzt man das Anfangsvolumen = 1 und geht von den Bruchteilen α für die Lösung und $1 - \alpha$ für die Kristalle aus, so folgt:

$$\begin{array}{ccc} n=0 & & 1 \\ n=1 & (1-\alpha) & \alpha \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 n = 2 \quad (1 - \alpha)^2 \quad 2\alpha(1 - \alpha) \quad \alpha^2 \\
 n = 3 \quad (1 - \alpha)^3 \quad 3\alpha(1 - \alpha)^2 \quad 3\alpha^2(1 - \alpha) \quad \alpha^3 \\
 \text{usw.,} \quad \text{allgemein: } [(1 - \alpha) + \alpha]^n \text{ (vgl. Tipson [11]).}
 \end{array}$$

Auch die Gesamt mengen entsprechen einer Binomialverteilung. Zum Beweis geht man mit (2a) von den Mengen der beiden Stoffe in Kristallen und Lösung aus und erhält unter Berücksichtigung der Übertragungen:

$${}_r m(n) = \binom{n}{r} \cdot [m_1^0 \cdot (K_1 \alpha)^r / (1 + K_1 \alpha)^n + m_2^0 \cdot (K_2 \alpha)^r / (1 + K_2 \alpha)^n]$$

Hierbei entsprechen die beiden Glieder den Mengen der Stoffe 1 und 2. Dividiert man ${}_r m_2(n)$ durch ${}_r m_1(n)$, so erhält man wieder ${}_r A(n)$ entsprechend (5).

Anwendungen auf praktische Trennungen durch fraktionierte Kristallisation

Die zu untersuchende Trennwirkung ist durch die Größen K_1 und K_2 (die nach obigem von der Zusammensetzung abhängig sind) sowie durch das (möglichst konstant zu haltende) Volumsverhältnis α festgelegt. Praktisch meßbar (z. B. aus (7) bzw. (8)) sind die Größen $\beta = K_2/K_1$ und $\gamma = (1 + K_1 \alpha)/(1 + K_2 \alpha)$. Die tatsächliche Trennung wird jedoch nicht das theoretisch zu erwartende Ausmaß erreichen können:

- 1) wegen möglicher Unvollständigkeit der Gleichgewichtseinstellung und der Phasentrennung sowie eventuell nicht konstantem α ,
- 2) weil die ideale Mengenverteilung auf die Reihenglieder entsprechend einer Binomialverteilung nicht aufrechterhalten werden kann, da aus praktischen Gründen in der Mitte der Reihen ähnliche Füllungsgrade angestrebt werden müssen.

Aus diesen Gründen wird der bei der praktischen Trennung aus (7) berechnete Wert einem effektiven β entsprechen, das dann zur Charakterisierung der wirklich erreichten Trennwirkung heranzuziehen ist; dieser Wert wird im allgemeinen kleiner sein als das theoretische β . Daß dieser Wert als Quotient von K_2 und K_1 nach Obigem noch von der Konzentration abhängen muß (das Ausmaß ist allerdings noch nicht bekannt), dürfte weniger ins Gewicht fallen, da die Verfolgung der Zusammensetzung während einer Trennung immer nur über einen begrenzten Konzentrationsbereich erfolgen wird. Die dargelegte rechnerische Behandlung der fraktionierten Kristallisation wird an den praktischen Trennungen überprüft werden.

Experimenteller Teil

Ausgangsmaterial (angegeben als SE_2O_3)

3.7 kg stammten aus alten Vorräten und Resten früherer Versuche, 1.6 kg aus Erdverbindungen, die von der Fa. Perstorp erhalten wurden, der Rest lag als (bereits etwas vorfraktionierte) Ceriterd-Mg-Doppelnitrate (DN) vor. Oxide, Chloride und etwas NH_4 -DN wurden als Hydroxide gefällt und diese in HNO_3 gelöst. Aus Fraktionen, welche Ce enthielten, wurde dieses folgendermaßen entfernt: das gefällte Hydroxid wird längere Zeit auf $130^\circ C$ erhitzt, dann zerrieben und unter gutem mechan. Rühren mit sehr verd. HNO_3 extrahiert. Nach dem Absaugen bleibt $CeO_2 \cdot xH_2O$ zurück (insgesamt wurden 676 g davon erhalten). Die Lösung wurde eingedampft und zur Trennung verwendet; eine völlige Entfernung von Ce wurde nicht angestrebt. Der Netto-SE-Einsatz enthielt etwa 11.5 kg SE_2O_3 .

Herstellung von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Techn. MgO wurde mit Wasser aufgeschlämmt und unter gutem mechan. Rühren in HNO_3 1 + 2 eingetragen, bis die Lösung fast neutral war, etwas überschüssiges Oxid zugegeben, um Verunreinigungen auszufällen, und mit wenig H_2O_2 zur Abscheidung von MnO_2 versetzt; Absaugen, Eindampfen der Lösung und Kristallisation. Techn. MgO „schwer“ erwies sich als unreiner und weniger geeignet als die Qualität „leicht“.

Herstellung der Mg-DN

Pearce und Quill verwenden in der Inorganic-Synthesis Vorschrift [12] ein Gewichtsverhältnis SE_2O_3 : $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ von 1:0.23, ein erstaunlich niedriger Wert; bei den Vorfraktionierungen wurde ein solcher von 1:1 verwendet, der auch hier zunächst eingehalten wurde. Das theoretische Verhältnis für die Zusammensetzung $3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{SE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ beträgt 1:2.28 (für die Nd-Verbindung).

Analysen

Da einerseits nur eine Annäherung an die theoretischen Verhältnisse erwartet werden konnte, andererseits eine rasche und einfache Durchführung erwünscht war, wurde die Zusammensetzung der Lösungen aus ihrer Absorption mit einem Tischspektroskop (Fa. Haensch) mit Umlenkprisma durch visuellen Vergleich mit Eichproben ermittelt; die hierbei erzielbare, nur mäßige Genauigkeit sollte durch die große Zahl der Messungen kompensiert werden.

Verwendete Banden in nm: Pr 482 (evtl. 444), Nd 521 (Koinzidenz mit Er) und 575 (sehr empfindlich in Sm); La und Sm konnten nur bei größeren Mengen aus der Differenz angenähert ermittelt werden. Zur Berechnung der Prozentgehalte wurde von folgenden SE_2O_3 -Gehalten der gesättigten Lösung ausgegangen: La 200, Pr 220 und Nd 240 mg/ml.

Analyse von Kristallen und Lösungen auf SE und Mg

- gravimetrisch: Fällung mit NH_3 in Gegenwart von NH_4NO_3 , Lösen des Niederschlags in HNO_3 , Fällung als Oxalat, Verglühen zum Oxid: SE; Fällen der Lösung von oben mit 8-Oxychinolin, Trocknen bei 130°C : Mg.
- titrimetrisch: Hydroxidfällung wie vorher, jedoch Titration der SE-Lösung mit Komplexon gegen Methylthymolblau MTB [13] sowie des Filtrats gegen Eriochromschwarz T. Es wurde festgestellt, daß bei der direkten der DN-Lösung mit Komplexon gegen MTB Mg nicht stört.

Methodik und Durchführung der Trennung

Die fraktionierte Kristallisation (FK) erfolgte nach dem beschriebenen klassischen Schema in Bechergläsern, die zunächst auf der el. Heizplatte, dann mit dem Brenner (Ceranplatte) erhitzt wurden, um Springen der Gefäße zu vermeiden. Als Rührstäbe bewährten sich solche aus Teflon anstelle von Glas sehr gut. Beim Abkühlen wurde gut gerührt, um nicht zu grobe Kristalle zu erhalten, und über Nacht stehen gelassen (zwei Reihen pro Tag erwiesen sich als ungünstig wegen schlechterer Trennung).

Am nächsten Tag wurden die Lösungen abdekantiert, sodann wie angegeben mit den Kristallen der folgenden Fraktion vereinigt, in der Hitze gelöst und erneut kristallisiert. Zur möglichst vollständigen Phasentrennung bewährte sich längeres Abtropfen auf Hebebühnen. Die am Kopf der Reihe entnommenen Fraktionen wurden abgesaugt und i.V. getrocknet.

Um den Nachteil der zahlreichen Fraktionen zu verringern, wurden die entnommenen Produkte in Zusammensetzungsgruppen zusammengefaßt, z. B. Nd 99 (reiner als 99%), Nd 95 (Reinheit 95–99%) usw.

In die zunächst aufgestellten Reihe mit allmählich wachsender Fraktionenzahl wurde, der Zusammensetzung entsprechend, das weitere Ausgangsmaterial eingespeist, zunächst die weniger

reinen, dann die reineren Anteile. Nach 169 Reihen (R), war ein Maximum von 55 Fraktionen erreicht. Ab R 21 wurde am Kopf La mit etwa 5 Pr entnommen. Ausfallende Verunreinigungen (CeO_2 , Sulfat, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und MnO_2) wurden gelegentlich durch Filtration beseitigt.

In den letzten (Schwanz-)Fraktionen reicherten sich allmählich die nicht mehr kristallisierenden Yttererden (YE) an; sie wurden von Zeit zu Zeit als Hydroxide gefällt und über das Oxalat gereinigt. Die so erhaltenen YE + Sm – Fraktionen hatten aber auffallend viel Nd und sogar etwas Pr. Dies bedeutete eine Unregelmäßigkeit der Trennung in den Schwanzfraktionen. Hier bildete sich allmählich eine deutliche Grenze aus: davor isometrische, violette Kristalle, Konzentration in der Lösung etwa 240 mg $\text{SE}_2\text{O}_3/\text{ml}$, danach (manchmal darüberliegend) nadelige rotbraune Kristalle mit mehr Pr und Nd bei einer Konzentration in der Lösung von 400 mg/ml und mehr. Bei Erreichen dieser Grenze kam die Trennung praktisch zum Stillstand. Analysen der beiden Kristallarten zeigten, daß erstere Mg-DN waren, die anderen aber Nitrate mit nur sehr wenig Mg. Das erklärt das Durchbrechen des Pr, da bei den Nitraten bei der Sm-Verbindung ein Löslichkeitsminimum auftritt [14]. Damit ist bewiesen, daß nicht nur das von Pearce und Quill empfohlene Verhältnis SE_2O_3 :Mg-Nitrat viel zu klein ist, sondern daß auch ein solches von 1:1 nicht ausreicht.

Nach laufender Zugabe von Mg-Nitrat (kontrolliert durch die Zusammensetzung der Lösung) kam die Trennung wieder in Gang, die „Grenze“ schob sich nach hinten und verschwand dann. Ausreichend Mg-Nitrat vorausgesetzt, kristallisierte Sm-Mg-DN glatt aus Wasser, sodaß der von Jantsch [15] als nötig angesehene und von Pearce und Quill (nach [5]) empfohlene Zusatz von 6 M HNO_3 überflüssig war. Gleichzeitig konnten aus den SE/Mg-Analysen der gesättigten Lösung einzelne Punkte der Systeme Sm-Nitrat bzw. Nd-Nitrat mit Mg-Nitrat erhalten werden. In diesem System tritt kein Mg-Nitrat als Bodenkörper auf. Insgesamt wurden bei der ganzen Trennung 13.1 kg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt.

Inzwischen war die Zahl der Reihen auf über 400 angestiegen; in den verbliebenen Nd/Sm-Fraktionen konnte eine erstaunlich gute Trennung dieser Elemente beobachtet werden. So enthielten z. B. die Kopf-Fraktionen (Sm-Werte etwas unsicher): R 505: Nd 20 Sm; R 507: Nd etwa 50 Sm; R 510: Sm 11 Nd; R 512: Sm 1.8 Nd. Die Zahl der Fraktionen wurde rasch kleiner: R 539: 18; R 550: 13; R 561 10. Mit R 573 wurde die Trennung beendet.

Ausbeuten (ber. als Oxid): La 95: 0.63 kg; reinste Pr-Fraktion: Pr etwa 6 Nd (65 g); Nd 95–99: 1.19 kg; Nd 99: 3.82 kg; Sm 99: 0.55 kg; der Rest waren Mischfraktionen (das entspricht etwa 38% besser als 99%). Gesamtausbeute: 11.4 kg.

Es zeigt sich also, daß die Menge der Zwischenfraktionen bei der Mg-DN-Kristallisation vertretbar ist, doch war der Zeitaufwand sehr hoch und müßte verbessert werden. Dies wurde in weiteren Trennungen (A–C) versucht, die nur mehr kurz erwähnt werden sollen.

A. Einsatz: 1 kg in Mg-DN Zwischenfraktionen aus der vorigen Trennung, 4.8 kg von Fa. Perstorp. Dieses Erdmaterial stammte aus der Glühstrumpffabrik in Atzgersdorf b. Wien (Auer v. Welsbach); bei der Vorbereitung wurden 800 g CeO_2 als Oxidhydrat erhalten, Mg-Nitratverhältnis 1:2.2.

Es wurden 3 Teilreihen (TR) aufgestellt: La-Pr, La-Pr-Nd und Pr-Nd.

Die Übertragung in die jeweils andere Reihe erfolgte nur, wenn die Zusammensetzung geeignet war. Hierdurch konnte die Wirkung der FK, wahrscheinlich durch teilweisen Ausgleich von Unvollkommenheiten, beträchtlich gesteigert werden. Diese Methode der Teilreihen findet sich bereits in klassischen Arbeiten, z. B. [3] und wurde ab jetzt stets verwendet. Nach 211 Reihen ergaben sich an SE_2O_3 besser als 99: La 2.0 kg und Nd 0.7 kg (etwa 48% des Einsatzes).

B. Einsatz 1.8 kg diverse alte Bestände + 2.0 kg in ternären Mg-DN-Zwischenfraktionen aus A). Trotz der geringen Reinheit des Ausgangsmaterials und nur 146 Reihen resultierten 1.25 kg SE 99 (La, Nd und Sm, etwa 34%).

C. Einsatz 5.2 kg Oxid in Mg-DN früherer Trennungen (zahlreiche Mischfraktionen Nd-Sm-YE sollten vereinheitlicht werden). Hierzu 3 TR: Pr-Nd, Nd-Sm und Sm mit Nd unter 0.03% YE. Besonders wirksam war die Trennung am Kopf der 3. TR, in deren späteren Lösungen das SE:Mg-Verhältnis gelegentlich auf 1:1.5 gebracht wurde. Um die Zahl der erhaltenen Fraktionen weiter herabzusetzen und die Zusammensetzung einheitlich zu halten, solange das möglich war, wurde am Kopf der Reihe

solange weiterkristallisiert, bis die Zusammensetzung der Fraktion einen vorgegebenen Wert erreichte (wenn dabei die Menge der Kopffraktion zu klein wurde, wurde sie zur nächsten gegeben usw.); Methode der konstanten Entnahme.

Nach nur 80 Reihen resultierten 0.6 kg Nd 99, 1.1 kg Nd 97.5 und 2.5 kg Sm 99 (rund 60% des Einsatzes).

Ergebnisse und Diskussion

Es wurde zunächst gezeigt, daß bei der fraktionierten Kristallisation von Ceriterd-Magnesiumdoppelnitrat das $SE:Mg$ -Verhältnis nahe dem theoretischen zu halten ist. Es können im Labor Einsätze in der Größenordnung von 10 kg Oxid (entsprechend etwa 45 kg Doppelnitrat) rationell verarbeitet werden, wobei die Trennung durch Anwendung von Teilreihen günstig gestaltet werden kann. Die Ausbeuten an Material gleich oder besser 99% (Lanthan, Neodym, Samarium) um 40% (bei reinerem Ausgangsmaterial noch höher) zeigen, daß die Erdmenge in den Zwischenfraktionen tolerierbar ist. Die Zahl der entnommenen Fraktionen konnte zuletzt durch die Methode der konstanten Entnahme auf wenige, einheitliche zusammengesetzte Typen beschränkt werden.

Um die Trennwirkung näher zu charakterisieren, wurden aus den Analysen zahlreicher Fraktionen der zuerst beschriebenen Trennung β_{eff} -Werte als Quotienten der A -Werte aufeinanderfolgender Lösungen von Fraktionen einer Reihe ermittelt. Die Berechnung vereinfacht sich, wenn ein Erdelement in großem Überschuß vorliegt; sein K -Wert wird dann praktisch gleich 1, sodaß nur die Gehalte der Lösungen an der Verunreinigung zu dividieren sind.

Trotz relativ großer Schwankungen der individuellen β_{eff} -Werte scheinen diese die grundsätzliche Richtigkeit der gegebenen theoretischen Behandlung zu zeigen. Werden die Schwankungen durch Mittelwertbildung zahlreicher Messungen ausgeglichen, zeigen sich gewisse Abhängigkeiten.

Nd/Pr-Trennung: Für Fraktionen mit viel Pr und wenig Nd (jeweils mehrere aus einer Reihe) ergibt sich (Zahl der Messungen in Klammer) ein $\overline{\beta_{\text{eff}}}$ (36) von 2.0, für hochprozentiges Nd-Doppelnitrat dagegen $\overline{\beta_{\text{eff}}}$ (76) = 1.57. Der effektive Trennfaktor hängt also von der Konzentration ab, wie theoretisch zu fordern, allerdings nicht so stark, daß die gegebene mathematische Behandlung nicht brauchbar wäre.

Weiters ergaben die Spitzenfraktionen höhere Werte als die in der Reihe nachfolgenden: $\overline{\beta_{\text{eff}}}$ (34, Spitze) = 1.70 gegenüber $\overline{\beta_{\text{eff}}}$ (42, folgende Fr.) = 1.47 (für hochprozentige Nd-Fraktionen). Offenbar durch Unvollkommenheiten der Ausführung tritt also innerhalb einer Reihe ein Abfall der Trennwirkung ein, wodurch der günstige Effekt der Verwendung von Teilreihen begründet wird.

Für die Trennung Pr/La ergab sich jeweils am Kopf der Reihen (hochprozentiges La) $\overline{\beta_{\text{eff}}}$ (138) = 1.73. Für Sm/Nd konnten keine verwendbaren Werte erhalten werden, die Trennung ist aber offensichtlich sehr gut.

Die gefundenen Werte scheinen plausibel, wenn man sie mit den β -Werten von Fischer und Chalybäus [16] vergleicht (ohne Angabe der Zusammensetzung): β (Pr/La) = 2.0 und β (Nd/Pr) = 1.67; β (Sm/Nd) ist zu 2.5 angegeben, was niedrig erscheint.

Die γ -Werte für hochprozentiges Nd bzw. La vereinfachen sich aus dem oben genannten Grund zu $(1 + \alpha/\beta)/(1 + \alpha)$ bzw. $(1 + \alpha)/(1 + \alpha\beta)$.

Aus $\gamma(31)$ für Nd/Pr = 0.89 läßt sich ein β von 1.74 berechnen ($\alpha = 0.35$), für Pr/La aus $\gamma(313) = 0.87$ ein β von 1.9 ($\alpha = 0.2$). Die Werte scheinen zwar vernünftig, sind aber nur von geringem Wert, da sie zu stark von α abhängen.

Diese Zahlen bestätigen die befriedigende Trennwirkung der fraktionierten Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate, wobei weitere Verbesserungen möglich erscheinen.

Dank

Der Firma Perstorp Austria Ges.m.b.H., Wien 21 danke ich herzlich für die Überlassung von Ceriterdmaterial, Herrn Lab. H. Rainer† für die Ausführung der Vortrennung und Frl. A. Setzger für die Mitarbeit im Rahmen ihrer Laboranten-Ausbildung.

Der Hochschuljubiläumstiftung der Stadt Wien gilt mein Dank für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] Rossmannith K., Unfried P. (1989) Monatsh. Chem. **120**: 849
- [2] Rossmannith K., Unfried P. (1992) Monatsh. Chem. **123**: 1
- [3] Muthmann M., Weiß L. (1904) Ann. **331**: 4
- [4] James C. (1912) J. Am. Chem. Soc. **34**: 757
- [5] James C. (1916) J. Am. Chem. Soc. **38**: 41
- [6] Shiokawa J. (1962) Kogyo Kagaku Zasshi **65**: 528
- [7] Schroll E. (1976) Analytische Geochemie, Bd. II, S. 62f. Enke, Stuttgart
- [8] Doerner H. A., Hoskins W. N. (1925) J. Am. Chem. Soc. **47**: 662
- [9] Smetana O. (1959) Österr. Chemiker-Ztg. **60**: 44
- [10] Weaver B. (1954) Analyt. Chem. **26**: 474
- [11] Tipson S. (1950) Analyt. Chem. **22**: 628
- [12] Pearce D.W., Quill L. L. (1946) Inorg. Synthesis II: 52
- [13] Rossmannith K. (1977) Monatsh. Chem. **108**: 681
- [14] Quill L. L., Rolny F. (1937) J. Am. Chem. Soc. **59**: 2591
- [15] Jantsch G. (1912) Z. Anorg. Chem. **76**: 314
- [16] Fischer W., Chalybäus W. (1949) FIAT Rev. Ger. Sci. **23**: Anorg. Chem. 45

Eingegangen 18. März 1993. Angenommen 5. Mai 1993