

Abtrennung von Ceriterden aus Gemischen mit Yttererden durch fraktionierte Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate in großem Maßstab

K. Rossmanith

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

Separation of Cerium Earths from Large Quantities of Mixtures with Yttrium Earths by Fractional Crystallisation of Magnesium Double Nitrates

Summary. The fractional crystallisation of magnesium double nitrates was used to separate cerium earths from 112 kg yttrium earth mixtures; they were recovered in three different fractions. By using excess magnesium nitrate the crystallisation could be extended at least to gadolinium without using HNO_3 as solvent. In the resulting solutions (69 kg oxide) there remained yttrium and nearly all erbium and heavy yttrium earths.

Keywords. Cerium earth magnesium nitrates, separation from yttrium earth nitrates; Fractional crystallisation of cerium earth magnesium nitrates; Yttrium earths, separation of cerium earths from.

Einleitung

Kürzlich wurde gezeigt, daß die fraktionierte Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate unter Anwendung verschiedener Verbesserungen im Labor eine rationelle Trennung größerer Ceriterdmengen erlaubt (11.4 kg SE_2O_3 von Lanthan bis etwa Samarium) [1]. Ein mathematisches Schema wurde entwickelt und das Ausmaß der Trennung zahlenmäßig charakterisiert.

Vor einigen Jahren konnten große Mengen von Seltenerdverbindungen aus der ehemaligen Glühstrumpffabrik in Atzgersdorf (Auer v. Welsbach) aus dem Nachlaß ihres früheren Direktors L. Haitinger übernommen werden. Es befanden sich darunter relativ viel Yttererdgemische, sodaß es lohnend erschien, hieraus Konzentrate zu einer späteren Abtrennung von Erbium und der schweren Yttererden (Thulium, Ytterbium und Lutetium) zu gewinnen. Es stellte sich daher die Aufgabe, aus großen Mengen derartigen Materials die Ceriterden und Terbinerden (Gadolinium, Terbium, Dysprosium) möglichst weitgehend zu entfernen, sodaß sich im Rest Yttrium und die schweren Yttererden möglichst quantitativ anreicherten; hierfür erschien nach den früheren Erfahrungen die fraktionierte Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate geeignet.

Allerdings stellte bereits die zu verarbeitende Erdmenge (sie enthielt rund 115 kg SE_2O_3) ein Problem dar, da bisher noch nie über eine Trennung derartig großer

Mengen im Labor berichtet wurde; der größte Wert lag bei 30 kg [2]. Weiters bedeutete die Anwendung der Magnesiumdoppelnitrat-Kristallisation auf Lösungen solcher Zusammensetzung eine Erweiterung üblichen Verwendungsbereichs, der sich bisher auf Ceriterden mit nur wenig Yttererden beschränkt hatte. In Gegenwart von Yttererden wurde außerdem immer HNO_3 als Lösungsmittel verwendet, z. B. [2, 3]; es sollte aber versucht werden, ihre Anwendung zu vermeiden.

Ferner erschien es wichtig, nur wenige, weitgehend einheitlich zusammengesetzte Fraktionen zu gewinnen, wobei das Hauptgewicht auf die Anreicherung des Erbiums und der schweren Yttererden zu legen war (das im Absorptionsspektrum gut sichtbare Erbium wurde als „Leitelement“ für die gesuchten Elemente Thulium, Ytterbium und Lutetium verwendet). Während bei der herkömmlichen Ausführung einer fraktionierten Kristallisation zahlreiche Fraktionen mit abgestufter Zusammensetzung entstehen, konnte in der früheren Arbeit gezeigt werden, daß durch besondere Arbeitstechnik eine Beschränkung auf nur wenige resultierende Fraktionen möglich ist. Eine weitergehende Reinigung der abgetrennten Ceriterd-Doppelnitrate wurde hier nicht angestrebt.

Experimenteller Teil

Ausgangsmaterial

Aus der großen Menge des zur Verfügung stehenden Materials wurden nach entsprechenden Analysen zunächst diejenigen Anteile ausgesucht, welche viel Y und Yttererden (YE) enthielten. Es handelte sich zumeist um Nitratlösungen, offenbar Teile einer fraktionierten Kristallisation von Nitraten aus wässriger Lösung [4]; ihr Trennungsgrad war jedoch gering, der Gehalt an Ceriterden (CE) und Terbinerden war beträchtlich. Weiters wurden alle vorhandenen Sm-Gd-Dy-Lösungen bzw. Kristalle eingesetzt (sie lagen teilweise als Mg-Doppelnitrate (DN) vor). Der gesamte Erdeinsatz berechnete sich aus den Analysen zu rund 115 kg (alle Mengenangaben werden auf Oxid berechnet).

Magnesiumnitrat: dieses wurde aus techn. MgO „leicht“ hergestellt, wie in [1] beschrieben. Seine Zugabe erfolgte zunächst immer dann, wenn die Analysen des Molverhältnisses (Nd + Sm):Mg weniger als 1:1.5 anzeigten, später wurde mehr zugegeben (s.u.). Insgesamt wurden 117 kg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt (feucht gewogen).

Analysen

Die SE-Analysen der Ausgangsmaterialien wurden durch Oxalatfällung in gemessenen Anteilen und Verglühen zum Oxid ausgeführt. Es wurde festgestellt, daß bei der Oxalatfällung etwa vorhandenes Mg nicht mitfällt.

Die Bestimmung des SE:Mg-Verhältnisses erfolgte wie in [1] nach Trennung des Erdhydroxids mit NH_3 durch Titration der Lösung mit Komplexon gegen Methylthymolblau sowie des Filtrats gegen Eriochromschwarz T als Indikator. Die Titration ließ sich auch ohne vorherige Trennung hintereinander ausführen, jedoch nur zur groben Orientierung. Für diese genügte meist folgendes Verfahren: Abtrennung als Hydroxid, Lösen in HNO_3 und Fällung der SE als Oxalat; aus dem Filtrat Fällung des Mg mit Phosphat. Vergleich der Fällungen zeigte einen eventuellen Mg-Mangel an, was zu Beginn öfters auftrat.

Die Erdzusammensetzung wurde wiederum mit einem Tischspektroskop mit Umlenkprisma durch visuellen Vergleich mit Eichlösungen angenähert bestimmt. Verwendete Banden in nm (Wellenlängenangaben nach Prandtl und Scheiner [5]): Pr 482 reicht meist aus, empfindlicher ist Pr 444. Nd 521 wurde durch Sm nach Rot verschoben und verstärkt; Empfindlichkeit (im 250 ml Becherglas): etwa 0.03% Nd. Die Störung durch Er 523 fiel meist nicht ins Gewicht. Sm 480 war erst über 1% brauchbar

und wenig genau. Dy konnte praktisch nicht bestimmt werden, da Dy 452 sehr schwach war und mit Ho koinzidiert; letzteres ließ sich mit Ho 537 bis herab zu 0.05% gut bestimmen, Er 650 ging bis etwa 0.1%. Für die Berechnung der Prozentgehalte wurde von 300 mg SE_2O_3 /ml in der gesättigten Lösung bei Raumtemperatur ausgegangen.

Methodik

Eine Trennung so großer Mengen im Labor bot nur unter Ausnützung aller Möglichkeiten und Erfahrungen aus früheren Trennungen Aussicht auf Erfolg bei vertretbarem Zeit- und Arbeitsaufwand. Es wurde daher besonders auf gute Kristallisation und möglichst vollständige Phasentrennung geachtet und von Teilreihen reichlich Gebrauch gemacht (vgl.[1]). Insbesondere sollte auf die Entnahme folgender, weitgehend konstant zusammengesetzter Sammelfraktionen hingearbeitet werden.

1. Hochprozentige Nd-Fraktionen; um Zwischenfraktionen zu vermeiden, sollten bis 10% Sm toleriert werden. Die einzelnen Anteile waren nach etwa abgestufter Pr-Gehalt getrennt zu halten, um eine eventuelle spätere Nd-Reindarstellung zu erleichtern.

2. Hochprozentige Sm-Fraktionen, in denen Nd praktisch nicht mehr vorhanden sein sollte, während Eu, Gd und YE bis etwa 20% toleriert werden sollten, um die Trennung nicht zu sehr aufzuhalten.

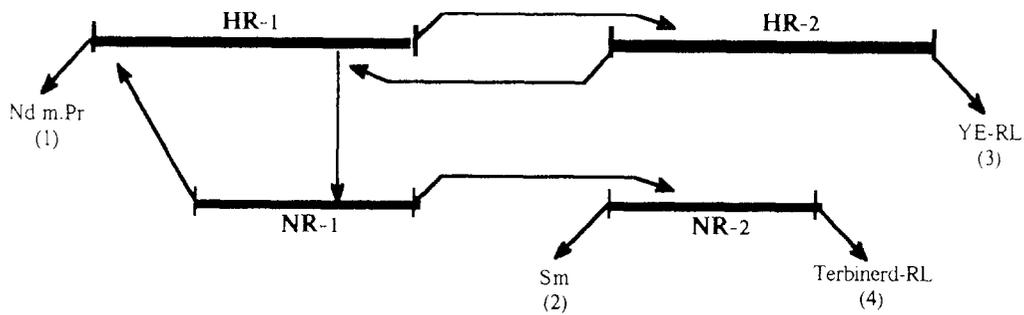
3. Die mit Mg-Nitrat nicht mehr kristallisierenden Restlösungen (YE-RL) welche neben viel Y und Dy praktisch das gesamte Er und damit auch die schweren Yttererden enthalten sollten. Ihr Gehalt an Nd sollte möglichst gering gehalten, ein Sm-Gehalt bis etwa 5% jedoch geduldet werden.

4. Im Verlauf der Trennung erwies es sich als zweckmäßig, eine weitere Fraktion getrennt zu entnehmen, nämlich alle YE-Lösungen, die praktisch kein Nd und nur mehr wenig Sm enthielten (gelegentlich wurden bis zu 10% Sm toleriert), die aber praktisch Er-frei waren (Terbinerdl-RL). Hierdurch konnte die Er-Anreicherung in den YE-RL, welche das gesuchte Produkt darstellten, gesteigert werden. Nach einiger Erfahrung bewährten sich folgende Teilreihen, wobei für die Zuteilung die Gehalte an Nd und Ho maßgeblich waren:

1. Hauptreihe (HR 1): am Kopf wurde Nd-Mg-DN entnommen (mit anfänglich etwa 20% Pr), in den RL traten zunächst Sm-Konzentrate mit über 0.2% Ho auf. Diese wurden in die 2.HR übertragen (YE-Reihe mit über 0.2% Ho); diese kristallisierte zwar nicht mehr gut, lieferte aber am Ende das Hauptprodukt (Sammelfraktion 3, YE-RL, mit bis zu 1.5% Er). Die erste Fraktion der 2.HR wurde solange mit Wasser kristallisiert, bis Ho unter 0.2% gefallen war, während sich Nd wieder anreicherte, und sodann in die HR 1 zurückgebracht. In deren späteren Fraktionen und auch RL erschienen aber bald Anteile, die wenig Nd und unter 0.2% Ho hatten, sodaß eine Übertragung in die 2.HR nicht zweckmäßig war; diese wurden in einer Nebenreihe (NR 1) soweit gereinigt, daß die an Nd angereicherten Kopffraktionen in HR 1 zurückgebracht werden konnten. Die RL von NR 1, die bereits unter 0.03% Nd, unter 0.2% Ho und praktisch kein Er enthielten, wurden in einer weiteren Nebenreihe (NR 2) kristallisiert, die nunmehr am Kopf hochprozentiges, praktisch Nd-freies Sm (Sammelfraktion 2), in den RL aber praktisch Er-freie Sm-haltige Terbinerdl-RL lieferte. Die Abgrenzung HR 1/HR 2 diente also zur Abtrennung der YE, vor allem Er+schwere YE, die von NR 1/NR 2 dagegen zur Trennung von Nd einerseits und Sm + Terbinerden (praktisch Er-frei) andererseits. Die Übertragungen erfolgten unter genauer Beachtung der in der Lösung laufend verfolgten Zusammensetzung, wobei sich „überlappende“ Überführung bewährte (jeweilige RL in die 2.Fraktion der folgenden Teilreihe, deren Kopffraktion wiederum mit Wasser kristallisiert und, sobald geeignet, in die vorletzte Fraktion der vorderen Reihe übertragen wurde (Schema 1).

Die als Kristalle entnommenen Kopffraktionen von HR 1 und NR 2 wurden i.V. getrocknet und gewogen, die Gehalte der entnommenen Lösungen nach entsprechender Vereinigung durch Erdbestimmung in aliquoten Teilen ermittelt.

Einspeisungen: Obwohl die gleichzeitig eingesetzte Menge bis zu 25 kg als Oxid betrug (als Mg-DN mal 4.5!), konnte nicht die gesamte Substanz auf einmal eingesetzt werden; es wurden daher nach



Schema 1. Schema der Haupt- (HR) und Nebenreihen (NR), der Übertragungen (Pfeile) und entnommenen Produkte (1)–(4); *RL* Restlösungen

Aufstellung der Reihen die weiteren Anteile allmählich zugegeben, wobei eventuelle Vortrennungen im Ausgangsmaterial möglichst ausgenützt wurden. Im allgemeinen wurde das einzuspiesende Material (bei Nitratlösungen nach Versetzen mit der berechneten Menge Mg-Nitrat) vorfraktioniert und dann je nach den Zusammensetzungen den entstandenen Fraktionen an entsprechenden Stellen der Teilreihen zugesetzt. Größere Vortrennungen waren insbesondere dann nötig, wenn neben viel Nd auch über 0.2% Ho vorhanden war, eine Zusammensetzung, die in keine der 4 Teilreihen paßte. Stets wurde danach getrachtet, am Kopf solcher Vorfraktionierungen Nd/Sm-Gemische zu erhalten, die in HR 1 eingebracht werden konnten. Bei der häufigen analytischen Kontrolle des *SE*:Mg-Verhältnisses konnten auch Informationen über die *SE*-Mg-bzw. *SE*-Nitratsysteme erhalten werden.

An einigen Stellen der Vorfraktionierungen sowie am Ende von HR 2 (*YE*-Reihe) kam es gelegentlich zum Springen der als Gefäße für die Fraktionen verwendeten Bechergläser und zwar aus folgendem Grund: bei der Kristallisation von *YE*-Nitratlösungen, die manchmal dem Erstarren einer Schmelze entsprach, kann es zu Verzögerungen kommen; insbesondere bei ungenügendem Rühren (wie üblich mit Teflonstäben) bildeten die Kristalle manchmal eine sehr harte, dichte Masse im Gefäß. Hierbei wird durch Volumsvermehrung (vielleicht Bildung höherer Hydrate) ein starker Druck ausgeübt, sodaß auch bei sehr vorsichtigem Erwärmen meist Springen eintrat. Es erwies sich als wichtig, die Bechergläser nicht stark zu füllen und beim Erkalten gut zu rühren; dauerhafte Abhilfe an den gefährdeten Stellen brachte die Verwendung von 1-Liter Emailtöpfen, welche sich sehr bewährten; sie waren unter den Versuchsbedingungen gut beständig.

Verlauf der Fraktionierung

Die Anzahl der Fraktionen betrug während des größten Teils der Trennung um 40, im Maximum waren 48 meist 1-Liter Bechergläser bzw. Emailtöpfe eingesetzt, nicht gerechnet die oft umfangreichen Vorfraktionierungen. Der Einsatz wurde anfangs langsam, dann rascher gesteigert: bis Reihe (R) 70 waren 19.7 kg eingebracht (stets als Oxid gerechnet), bis R 114 27.3, bis R 201 63.8, bis R 254 89 kg; der volle Einsatz von etwa 115 kg war mit R 298 erreicht.

Zu Beginn der Trennung zeigte sich ein örtlich unzureichender Mg-nitratgehalt, wie schon in [1], durch das Auftreten von zwei Kristallarten: rosa, trigonale Mg-*DN*, darüber bräunliche, offenbar trikline Kristalle von Nitrat bei gleichzeitig stark erhöhter Löslichkeit. Obwohl laufend auf Einstellung eines Mg-nitratverhältnisses von 1:1.5 geachtet wurde, trat immer noch Durchbrechen von Nd bis in die *YE* auf, da aus *YE*-Lösungen, insbesondere bei geringem Sm-Gehalt, auch bei dem genannten Mg-nitratverhältnis die Terbinerden als Nitrate kristallisieren, welche von noch vorhandenem Nd nur wenig aufnehmen. Es wurde daher an diesen Stellen Mg-nitrat bis zur Sättigung zugegeben, um zumindest Gd als Mg-*DN*, welches Nd gut entfernt, kristallisieren zu können; ein Zusatz von HNO_3 , der beim Arbeiten mit so großen Mengen sehr lästig wäre, konnte dadurch vermieden werden. Ein eventueller Mg-nitratüberschuß kristallisierte aus, wurde abgesaugt, die feinnadeligen weißen Kristalle

von den darunterliegenden *SE*-Kristallen mechanisch getrennt und an entsprechenden Stellen wieder eingesetzt.

Nach R 300 nahm die im Laufen befindliche Menge rasch ab, bis R 328 waren es nur mehr 10.9 kg (24 Fraktionen), in R 346 7.3 kg (19 Fraktionen). Mit R 380 wurde die Trennung beendet.

Ausbeuten (berechnet auf SE_2O_3):	Nd mit Pr, Sm (1)	20.2 kg,
	Sm mit Gd, <i>YE</i> (2)	13.7 kg,
	Terbiner-d-RL (4)	9.2 kg,
	<i>YE</i> -RL (3)	68.9 kg,
	gesamt:	112.0 kg.

Die Auftrennung in 4 Sammelfraktionen war praktisch quantitativ, nur 80 g eines Nd/Sm-Gemisches fielen daneben an. Die Terbiner-d-RL enthielt praktisch kein Y mehr (Bestimmung des mittleren Molg. durch Lösen einer gewogenen Oxidmenge und Titration mit *EDTA*).

Zusammensetzung der *YE*-Restlösung (Mittel): 0.38% Nd, 2.2% Sm, 0.98% Ho, 0.83% Er.

Ergebnisse und Diskussion

Es wurde festgestellt, daß in Gegenwart von viel Samarium das Magnesiumdoppelnitrat beträchtliche Mengen von Terbinerden (Gd, Tb, Dy) aufnehmen kann; Neodym wird bevorzugt eingebaut. Andererseits können Yttererdnitratre, die eine wesentlich höhere Löslichkeit besitzen, beträchtlich Samarium aufnehmen, während Neodym nur wenig eingebaut wird. Bei Kristallisation der Nitratre verschiebt sich das Verhältnis Ho/Er. Trägt man aus der Zusammensetzung der Lösung über dem jeweiligen Bodenkörper die Molmenge Seltenerdion gegen die von Magnesium auf, so ergeben die beiden Seltenerd-Kristallarten zwei getrennte Kurven, wobei die der Nitratre wegen der höheren Löslichkeit oberhalb der für die Magnesiumdoppelnitratre liegt. Für die möglichst weitgehende Abtrennung der leichteren Erden sind also die Magnesiumdoppelnitratre entscheidend. Durch Zugabe von Magnesiumnitrat bis nahe der Sättigung gelang es, zumindest noch Gadolinium mit dem Doppelnitrat zu kristallisieren, ohne daß ein HNO_3 -Zusatz nötig war.

Die fraktionierte Kristallisation der Magnesiumdoppelnitratre in Gegenwart von viel Magnesiumnitrat und aus wäßriger Lösung erwies sich also als geeignet, auch sehr große Mengen von Yttererdgemischen von Cerit- bzw. Terbinerden weitgehend zu befreien, wobei aus Lösungen mit 112 kg Oxid nur 3 unterschiedliche Fraktionen anfielen. Hierdurch wurde unter Reduktion der Menge in den Restlösungen neben der Hauptmenge Yttrium das Erbium und die schweren Yttererden um etwa den Faktor 1.6 angereichert. Diese Lösungen stellen ein geeignetes Ausgangsmaterial für die Gewinnung der schweren Yttererden dar.

Dank

Für die Überlassung großer Mengen Seltenerdmaterial aus dem Nachlaß von L. Haitinger danke ich der Familie Dipl.Ing. Sedlmayer, Klosterneuburg-Weidling, sehr herzlich. Frl.A.Setzger danke ich für Mitarbeit im Rahmen ihrer Laborantenausbildung. Der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien gilt mein Dank für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] Rossmannith K. (1994) Monatsh. Chem. **125**: 415–423
- [2] Feit W., Przibylla K. (1905) Z. Anorg. Allgem. Chem. **43**: 210
- [3] James C., Grant A. J. (1916) J. Am. Chem. Soc. **38**: 45
- [4] Haitinger L. (1907) Ann. **351**: 450
- [5] Prandtl W., Scheiner K. (1934) Z. Anorg. Chem. **220**: 107

Eingegangen 3. Mai 1993. Angenommen 24. Mai 1993