

Kurze Mitteilung

Reindarstellung von Neodym-Magnesium-Doppelnitrat durch fraktionierte Kristallisation

K. Rossmanith

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

Preparation of Pure Neodym Magnesium Nitrate by Fractional Crystallisation (Short Commun.)

Summary. Neodym magnesium nitrates from former separations containing 26 kg RE_2O_3 were fractionally crystallized (the more impure parts were submitted to a pre-concentration); after 117 rows there resulted neodym double nitrate containing 4.56 kg oxide of approximately 99.9% purity. The effective separation factors are discussed.

Keywords. Neodym magnesium nitrate; fractional crystallisation.

Einleitung

In vorausgehenden Arbeiten konnte gezeigt werden, daß die fraktionierte Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate in verbesserter Form zur Trennung großer Seltenerdmenen im Labor geeignet ist; dabei wurden die Trennung von Ceriterden [1] sowie die Entfernung von Ceriterden aus Yttererdgemischen [2] untersucht. Bei diesen Arbeiten fielen größere Mengen von Neodym-Fractionen (mit zusammen fast 27 kg SE_2O_3) an, die noch mehr oder weniger große Anteile von Praseodym und Samarium enthielten. Aufgabe der vorliegenden Arbeit sollte es sein, diese durch fraktionierte Kristallisation in (möglichst wenig) einheitliche Fractionen zu zerlegen und hierbei zu versuchen, bis zu einer Reinheit von 99.9% zu gelangen. Der Fortgang der Trennung sollte analytisch genau verfolgt und dabei das früher ausgearbeitete mathematische Formelschema der fraktionierten Kristallisation erneut überprüft werden.

Experimentelles

Methodik: Es wurde wie früher unter Verwendung von Teilreihen und Entnahme von Produkten möglichst konstanter Zusammensetzung gearbeitet. Besonders wurde auf bestmögliche Kristallisation und Phasentrennung geachtet: langsames Abkühlen unter gutem Rühren mit Teflonstäben, Stehen über Nacht; das Dekantieren und Abtropfen der Lösung wurde auf Hebebühnen ausgeführt, möglichst vollständig und unter Verwendung von Zwischengefäßen. Hierdurch kann das Mitgehen von Kristallen eingeschränkt und eventuell eine Nachkristallisation ermöglicht werden; aus den Zwischengefäßen wurde die Lösung dann zu den nachfolgenden Kristallen gegeben. Die Spitzen(Kopf)-

fraktionen und meist auch die darauffolgenden wurden durch Absaugen von der Lösung getrennt. Durch diese Maßnahmen sollten die Unvollkommenheiten der praktischen Trennung gering gehalten und diese der theoretisch zu erwartenden möglichst angenähert werden. Die entnommenen Kristalle wurden an der Luft getrocknet.

Analysen: Die höheren Konzentrationen an Pr wurden wie bisher mit dem Spektroskop durch visuellen Vergleich mit Eichproben angenähert bestimmt (Bande bei 444 nm), wobei für die Berechnung des Prozentgehalts eine Sättigungskonzentration von 240 mg SE_2O_3 /ml zugrunde gelegt wurde. Das Pr/Nd – Verhältnis in den entnommenen Kopffractionen wurde direkt ermittelt (NdD 521 nm) oder aus der Zusammensetzung der Lösung mit $\beta(Nd/Pr) = 2$ berechnet. Für kleinere Pr-Konzentrationen und für die Bestimmung von Sm (mit der Bande bei 402 nm) wurde mit einem Spektralphotometer der Firma JASCO gearbeitet; die Restverunreinigungen der fast reinen Produkte (Pr und, soweit vorhanden Sm) wurden stets spektralphotometrisch bestimmt.

Vorfraktionierung: Die unreineren Anteile sollten zunächst auf mind 97% vorgereinigt und diese Fraktionen dann mit den reineren Ausgangsprodukten zusammen fraktioniert werden, wobei beide Trennungen teilweise parallel laufen konnten.

Die aus früheren Trennungen [1–2] stammenden, weniger reinen Mg-Doppelnitrate (DN) (5.3 kg SE_2O_3) enthielten zwischen 5 und 15% Pr und wechselnde Mengen Sm. Dazu sollten Nitrate und Oxide aus der Aufarbeitung diverser Ceriterdfractionen, die von der TU-Wien erhalten wurden, mitgetrennt werden. Sie enthielten neben Pr und Sm noch relativ viel La und wurden zunächst in Mg-DN übergeführt. Insgesamt wurden für die Vortrennung Mg-DN mit 11.5 kg Oxid eingesetzt.

Es wurde mit den Teilreihen La-Pr-Nd, Pr-Nd und Nd-Sm gearbeitet; die Übertragungen erfolgten wie üblich entsprechend den Zusammensetzungen, die Restlösungen (RL) wurden als Sm-Konzentrate entnommen. Nach 119 Reihen ergaben sich an Mg-DN (berechnet auf Oxid): La-haltige Fraktion 1.75 kg, Nd mit Pr-Fraktion 3.9 kg und Sm-RL 1.4 kg; an vorgereinigtem Produkt resultierten an DN 4.35 kg Nd_2O_3 mit Pr 0.5–2 und Sm unter 1% (das sind, berechnet auf den Nd-Gehalt, etwa 2/3 des Einsatzes).

Nd-Reindarstellung: Für diese standen aus den genannten früheren Trennungen sowie aus der Vortrennung nunmehr Mg-DN mit einem Erdoxidgehalt von insgesamt 26 kg zur Verfügung. Die Fraktionen waren unterschiedlich zusammengesetzt, im Mittel betrug der Gehalt an Verunreinigungen von Pr und Sm je etwa 3% (rückgerechnet aus den Ausbeuten). Die eingesetzten Anteile wurden zumeist etwas vorfraktioniert und dann entsprechend der Zusammensetzung eingebracht.

Es wurden zunächst zwei Teilreihen (TR) aufgestellt: Pr-Nd und Nd-Sm. Am Kopf der 1. TR wurden mit Pr angereicherte NdD-DN entnommen und an der Luft getrocknet. Da verschiedene einzusetzende Fraktionen sowohl Pr als auch Sm enthielten, wurden diese in eine eigene Pr-Nd-Sm-TR eingespeist, deren Kopffractionen dann in TR 1, die RL an entsprechende Stellen der TR 2 übertragen wurden.

Bis Reihe (R) 45 waren Mg-DN mit 14.9 kg Oxid eingesetzt, am Kopf der TR 1 wurde Nd-DN mit 10% Pr entnommen. Die RL enthielten noch viel Sm, sie wurden stets in die 2. Fraktion der TR 2 übertragen, während die Kopffraktion mit Wasser bis zur Entfernung des Sm kristallisiert und sodann in TR 1 eingebracht wurden. Mit R 65 war in der Mitte der 1. TR eine Lösung mit 0.03% Pr und 0.1% Sm entstanden, d. h. die zugehörigen Kristalle hatten bereits eine Reinheit von etwa 99.9%. Sobald der Anteil an Sm noch weiter absank, wurden solche Lösungen beiseite gegeben und gesammelt; dadurch wurde TR 1 in 2 Teile geteilt. Es entstanden die neuen TR 1–4 (wobei letztere je nach Neueinspeisungen mehrmals wechselte). Die gesammelten Rein-Nd-Lösungen wurden kristallisiert, die Kristalle als Nd 99.9 entnommen und die an Sm angereicherte Lösung in TR 2 oder 3 gegeben (diese konnten später vereinigt werden).

In R 70 war die maximale Zahl von 39 Fraktionen erreicht (verschiedene davon waren so umfangreich, daß sie auf 2 oder 3 Gefäße verteilt werden mußten, insgesamt waren 61 meist 1-1-Bechergläser im Einsatz); eine Verwendung von Emailtöpfen wie in [2] erwies sich hier als unnötig. Bis R 85 waren 20.7 kg Oxid eingesetzt, der Pr-Gehalt an der Spitze betrug 6% (hier wurde keine Konstanz der Zusammensetzung mehr angestrebt).

Reinst-Nd wurde nur mehr als *RL* von *TR 1* entnommen und kristallisiert; die Kopffraktion der (neu entstandenen) *TR 2*, die eine Zeitlang auch Reinst-Nd-Lösungen geliefert hatte, enthielt schon zuviel Pr und mußte weiter vorne in *TR 1* übertragen werden. Diese war bis *R 100* praktisch Sm-frei geworden, die jetzt entnommenen *RL* enthielten etwa 0.04% Pr und weniger als 0.01% Sm. In der Folge stiegen die Pr-Gehalte etwas an (zu beachten ist, daß die aus den Lösungen hergestellten Kristalle entsprechend den angenommenen Trennfaktoren von 2.0 bzw. mind 5.0 Pr-reicher, aber wesentlich Sm-ärmer sein müssen).

Die späteren *TR* konnten allmählich aufgelassen werden. Mit *R 110* war der ganze Einsatz eingebracht; die Ausbeuten an Reinst Nd stiegen rasch an, da die letzten Einspeisungen aus praktisch Sm-freiem Material mit nur mehr sehr wenig Pr bestanden hatten. Mit *R 117* wurde die Reihe beendet, da eine weitergehende Trennung nicht mehr angestrebt wurde.

Ausbeuten (Mg-*DN*, ber. auf Oxid, als *DN 4.5* mal soviel; die Nebenprodukte sind zusammengefaßt):

Nd 10–1.7 Pr:	12.30 kg
Nd 99 (Pr, Sm):	7.10 kg
<i>RL</i> mit etwa 40 Sm:	2.10 kg
Hauptprodukt Nd 99.9:	4.56 kg

Ergebnisse

Die Magnesiumdoppelnitrat-Kristallisation erwies sich als geeignet, in großem Maßstab Nd-Fractionen mit einer Reinheit von etwa 99.9% herzustellen. Die Ausbeute, 4.56 kg Nd₂O₃ 99.9, erscheint angesichts der mäßigen Reinheit des Ausgangsprodukts (26 kg Nd₂O₃ von durchschnittlich 94%) und der geringen Zahl von 117 Reihen ausreichend. Vergleicht man mit den früheren Trennversuchen, so zeigt sich kein Abfall der Trennschärfe mit zunehmender Reinheit, insbesondere wenn man bedenkt, daß eine Erhöhung der Reinheit von z. B. 90 auf 99 schon theoretisch die gleiche Arbeit erfordern muß wie eine solche von 99 auf 99.9%. Um die Trennwirkung zahlenmäßig zu charakterisieren, wurden aus den zahlreichen Analysendaten entsprechend dem früher ausgearbeiteten Modell [1] für die Trennung Neodym/Praseodym folgende Werte berechnet (Mittelwerte, Zahl der Einzelmessungen in Klammer):

$$\beta_{\text{eff}}(58) = 1.84 \text{ (aus der Reindarstellung, Mittel über alle Fraktionen)}$$

$$\beta_{\text{eff}}(14) = 2.14 \text{ (aus der Vortrennung, 1. und 2. Fraktion)}$$

$$\beta_{\text{eff}}(28) = 1.80 \text{ (desgl., andere Fraktionen)}$$

β_{eff} ist in gewohnter Weise das Verhältnis der Pr-Konzentrationen in Lösungen aufeinanderfolgender Fraktionen einer Reihe. Es zeigt sich zwar im allgemeinen die geforderte Ähnlichkeit, doch nahm der Wert innerhalb der Reihe merklich ab (die Kopffractionen wurden abgesaugt, die Phasentrennung war daher hier besser). Diese β_{eff} -Werte liegen höher als die in [1] erhaltenen; auch wenn man die inzwischen erzielten Verbesserungen berücksichtigt, bestätigen die Zahlen, daß mit zunehmender Reinheit zumindest kein Abfall der Trennwirkung eingetreten ist.

γ -Werte (Konzentrationsverhältnis der Lösungen von Spitzenfraktionen aufeinanderfolgender Reihen) wurden ebenfalls bestimmt. Gemittelt aus beiden Fraktionierungen ergab sich $\gamma(101) = 0.885$. Daraus kann die "Wiederholungszahl" n berechnet werden, das ist die Zahl der Reihen, nach der die Spitzenfraktion wieder die gleiche Zusammensetzung hat wie die zuletzt entnommene Kopffraktion

(wichtig für konstante Entnahme):

aus $\gamma^n = 1/\beta_{\text{eff}}$ (für die 1. u. 2. Fraktion) ergibt sich $n = -\log \beta_{\text{eff}}/\log \gamma$.

Mit den gefundenen Werten erhält man n zu 6.2; praktisch ergaben sich solche von 5 bis 7 (solange konstant entnommen wurde).

Für die Trennung Sm/Nd konnten gute γ -Werte aus den spektrophotometrischen Bestimmungen erhalten werden. Das Mittel $\gamma(30) = 0.70$ zeigt wiederum, daß die Trennung Sm/Nd wesentlich besser sein muß als die von Nd und Pr. Diese Zahlen bestätigen einerseits die Brauchbarkeit der verwendeten mathematischen Behandlung, andererseits die relativ gute Trennwirkung der fraktionierten Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate, die nunmehr zur Darstellung von Neodym-Magnesiumdoppelnitrat mit 4.56 kg Oxid einer Reinheit von etwa 99.9% führte.

Dank

Herrn Mag. K. Rechthaler danke ich für die Eichung der spektrophotometrischen Bestimmungen; für die Überlassung von Ceriterdmaterial sei Herrn Prof. Dr. P. Ettmayer, Institut für Chemische Technologie Anorganischer Stoffe der TU Wien (Vorstand: Prof. Dr. B. Lux) herzlich gedankt.

Literatur

- [1] Rossmannith K. (1994) Monatsh. Chem. **125**: 415
- [2] Rossmannith K. (1994) Monatsh. Chem. **125**: 479

Received September 8, 1993. Accepted September 20, 1993