

Anreicherung schwerer Yttererden aus Magnesiumnitrat-haltigen Lösungen durch basische Fällung mit MgO und fraktionierte Kristallisation der Nitrats in großem Maßstab

K. Rossmanith

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

Enrichment of Heavy Yttrium Earths from Solutions Containing Magnesium Nitrate by Basic Precipitation with MgO and Fractional Crystallisation of the Nitrates in Large Quantities

Summary. Partial basic precipitation by magnesium oxide concentrates the heavy yttrium earths in the precipitate, while yttrium and the lighter earths remain in solution. On fractionating the above solutions by crystallisation of the nitrates, yttrium and the heavy yttrium earths concentrate in the solutions; this method seems better for the treatment of large quantities than the former one. From solutions containing 68.9 kg mixed yttrium earth oxides the heavy ones were concentrated to a great extent in 35.8 kg oxide.

Keywords. Basic precipitation, partial of yttrium earths; Fractional crystallisation, of yttrium earth nitrates; Heavy yttrium earths, concentration.

Einleitung

Im Rahmen von Arbeiten zur Neuuntersuchung und Verbesserung klassischer Trennmethode wurden in einer vorangegangenen Arbeit [1] durch fraktionierte Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate aus 112 kg Ceriterd-haltigem Ausgangsmaterial (berechnet auf Oxid) 68.9 kg Yttererden als Magnesiumnitrat-haltige Lösungen gewonnen, welche praktisch das gesamte Erbium und die schweren Yttererden (Thulium, Ytterbium und Lutetium) enthielten. Aus diesem Material (über 200 l Lösung) sollten die genannten Yttererden weiter angereichert werden, um Konzentrate herzustellen, die für eine spätere Reindarstellung der schweren Yttererden besser geeignet sind. Die großen Mengen legten wieder den Einsatz klassischer Methoden nahe, wobei eine Umarbeitung des Ausgangsmaterials in andere Verbindungen vermieden werden sollte. Da die Ceriterden schon sehr weitgehend entfernt waren, konnte eine Reduktion der Menge nur durch Abtrennung der noch vorhandenen Terbinerden (Gadolinium, Terbium, Dysprosium) oder auch des Yttriums, welches die Hauptmenge bildete, erreicht werden. Da sich Yttrium dort, wo es auf die Basizität ankommt, wie ein Terbinerdelement verhält, das heißt basischer als seinem Ionenradius in der Reihe der Erdionen entspricht, sollte eine

basische Fällung versucht werden, welche die schweren Yttererden im Niederschlag anreichern, Yttrium und die Terbinerden aber in der Lösung konzentrieren müßte. Da die Lösungen mit Magnesiumnitrat gesättigt waren, erschien es günstig, hierfür MgO als Fällungsmittel zu verwenden, um keine Fremdionen einzuführen; bisher wurde diese Methode allerdings kaum verwendet [2, 3].

Bei der früheren Abscheidung der Ceriterden als Magnesiumdoppelnitrate hatte sich andererseits gezeigt, daß die eigentlichen Yttererden aus der Magnesiumnitrat-gesättigten Lösung als Nitrate kristallisieren, wobei sogar eine Verschiebung des Ho/Er-Verhältnisses eintrat, also auch eine Anreicherung des Erbiums und der schweren Yttererden in der Lösung zu erwarten stand. Es hatte zwar bereits Haitinger bei der Kristallisation von Yttererdnitraten aus neutraler wäßriger Lösung nur geringe Trennwirkung beobachtet [4], doch ließen die vorher genannten Erfahrungen mit Magnesiumnitrat-gesättigten Lösungen zum Vergleich auch eine fraktionierte Kristallisation der Ausgangslösung interessant erscheinen.

Experimenteller Teil

Basische Fällung

Einsatz: Insgesamt wurden 32 l SE-Mg-Nitratlösungen, enthaltend 10.5 kg SE_2O_3 eingesetzt. Der Er-Gehalt betrug 0.6–0.7%; Kristalle, die beim Stehen am Boden der Gefäße ausgefallen waren, wurden abgetrennt und gesondert aufgearbeitet (s.u.).

Durchführung: folgendes Verfahren mit einmaliger teilweiser Fällung bewährte sich am besten: In ein 2 l Becherglas wurden 1.1 l Lösung gebracht (an einem Tag wurden jeweils 4 Anteile parallel verarbeitet), unter gutem Rühren allmählich mit einer Suspension von 40 g MgO techn. („leicht“) in 400 ml Wasser versetzt, mind. 1 h ausgerührt und über Nacht stehen gelassen.

- a) Der Niederschlag wurde abgesaugt (ging rasch und gut), mit 200 ml Wasser versetzt und durch Zugabe von konz. HNO_3 allmählich gelöst (Verbrauch etwa 260 ml); wenn nötig, wurde filtriert und das Konzentrat als Lösung aufbewahrt.
- b) Die Filtrate aus je 4 Portionen, die jetzt noch zusätzliches Mg-Nitrat enthielten, wurden zusammen auf etwa 4 l eingeeengt, das Mg-Nitrat auskristallisieren gelassen und abgesaugt; die zurückbleibende Lösung betrug 1.5 l.
- c) Die bereits aus der Ausgangslösung beim Stehen ausgefallenen Kristalle, die sich als SE-Nitrat erwiesen, wurden 2 mal aus Wasser umkristallisiert; in der zweiten Lösung war Er unter 0.2% gefallen. Die Kristalle wurden i.V. getrocknet und getrennt aufbewahrt, die vereinigten Lösungen wie vorher mit MgO in Niederschlag und Restlösung (RL) getrennt und diese zu a) bzw. b) gegeben.

Aufarbeitung des auskristallisierten Mg-Nitrats: 8.7 kg Rohprodukt wurden in Wasser gelöst (je kg 500 ml) und jede Portion zweimal mit je 10–20 g MgO wie vorher gefällt; die Lösung des ersten Niederschlags wurde zu a), die des zweiten zu b) gegeben. Die verbleibende, erdfreie Lösung wurde völlig klar filtriert, eingedampft und kristallisieren gelassen. Es resultierten 7.7 kg reines $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, das wieder einsetzbar ist.

Analysen: Diese wurden wie früher beschrieben ausgeführt (Spektroskop mit Umlenkprisma, visueller Vergleich mit Eichproben); die verwendeten Absorptionsbanden waren die in [1] angegebenen. Zur Berechnung der Prozentgehalte wurde für die RL ein Löslichkeitswert von 300 mg SE_2O_3 /ml verwendet, die Gehalte der anderen Lösungen wurden durch Oxalatfällung und Verglühen zum Oxid bestimmt (es hatte sich gezeigt, daß diese Fällung durch vorhandenes Mg nicht beeinträchtigt wird). Ausbeuten:

- a) Niederschlag: Lösung mit 4.51 kg SE_2O_3 ; Yttererden (YE), prakt. kein Nd und Sm, Er 1.4–1.5%, Ho kleiner als Er.

- b) Lösungen: 5.07 kg SE_2O_3 ; Y mit Nd, Sm und Terbinerden, Er unter 0.2%, Ho größer als Er.
c) Kristalle: Nitrate mit 925 g SE_2O_3 , Zusammensetzung ähnlich wie b; Daraus geht hervor, daß die basische Fällung hinsichtlich der schweren *YE* umgekehrt wirkt wie die Kristallisation der Nitrate.

Nitratkristallisation

Analyse: die Absorption wurde einheitlich in 250 ml Bechergläsern untersucht und die Gehalte an Nd, Sm, Ho und Er bestimmt. Zur Charakterisierung der Trennung wurde besonders der Er-Gehalt und das Verhältnis Ho/Er herangezogen. Die zur Berechnung der Prozentgehalte nötigen Konzentrationen verschiedener Lösungen wurden durch Oxalatfällung bestimmt. In den Restlösungen (*RL*) lagen diese bei 300–320 mg/ml, in den Lösungen über den entnommenen Kristallen schwankten sie stark, lagen aber im allgemeinen höher; es wurde mit einem Wert von 580 mg Oxid/ml gerechnet (Nitrate haben eine wesentlich höhere Löslichkeit als Mg-Doppelnitrate (*DN*)). Der niedrigere Wert in den *RL* ist hauptsächlich auf die dort vorhandene Hauptmenge Y zurückzuführen, zusätzlich vielleicht auch auf die Sättigung mit Mg-Nitrat.

Der Y-Gehalt wurde in Abständen durch Bestimmung des mittleren Atomgewichts ermittelt: Auflösen einer gewogenen Oxidprobe in HNO_3 und Titration mit Komplexon gegen Methylthymolblau als Indikator.

Prüfung der Kristalle auf Mg-Nitrat: dieses konnte mechanisch beigemischt sein oder evtl. noch als Mg-*DN* (Unterscheidung unter dem Mikroskop). Abschätzung der relativen Mengen *SE*/Mg: Versetzen der Lösung mit $NH_4NO_3 + NH_3$, Zentrifugieren des Hydroxids, Fällung mit Oxalsäure: *SE*. Filtrat + Phosphat: Mg (falls vorhanden).

Durchführung: Hinsichtlich der allgemeinen Methodik vgl. [5], [1]. Springen von Bechergläsern trat seltener ein als früher, gefährdete Fraktionen wurden in bewährter Weise in Emailtöpfen kristallisiert.

Einsatz: Lösungen mit insgesamt 57.3 kg SE_2O_3 , Zusammensetzung im Mittel Er 0.84, Ho 0.98, Sm 1.94, und Nd 0.41%. Der Einsatz sollte in nur 2 Sammelfraktionen (Kristalle und *RL*), zerlegt werden, von denen die *RL* möglichst alles Er und die schweren Yttererden enthalten sollten.

Es wurde daher in 2 Teilreihen (*TR*) gearbeitet; am Kopf der ersten *TR* sollten Terbinerdnitrate (über die Natur des Bodenkörpers siehe später) möglichst Er-frei entnommen werden (praktische Grenze: höchstens 0.2% in der Lösung), in den *RL* reicherten sich Y und Er an, sie wurden in die 2. *TR* gegeben; in diese wurden gleich zu Beginn die Er-reicheren Ausgangsfraktionen gebracht. Am Kopf dieser Reihe entstanden Kristalle mit wenig Er, die in *TR* 1 überführt wurden. Die *RL* von *TR* 2 sollten dann das Endprodukt mit möglichst dem gesamten Er und den schweren *YE* bilden; die Lösungen wurden als solche aufbewahrt, die entnommenen Kristalle abgesaugt und i.V. getrocknet.

Verlauf der Fraktionierung: Nach Aufstellung der beiden Teilreihen wurden die weiteren Einsatzlösungen allmählich eingespeist; bei Bedarf wurden sie vorgetrennt und die gewonnenen Fraktionen je nach ihrer Zusammensetzung an entsprechenden Stellen der *TR* eingebracht.

Nach 20 Reihen (*R*) entstanden am Kopf der 1. *TR* Kristalle, deren zugehörige Lösung 2% Sm, 0.4% Ho und 0.1% Er enthielt (später wurden 0.15% toleriert, wobei zu beachten ist, daß in den Kristallen um den Trennfaktor β weniger sein muß). In den Schwanzfraktionen der 2. *TR* fiel Mg-Nitrat aus, da sich sein Gehalt durch das Auskristallisieren von *SE*-Nitraten immer mehr angereichert hatte. Die von *SE*-Kristallen deutlich unterschiedenen, weißen Nadeln ließen sich nach dem Absaugen mechanisch abtrennen; sie wurden zur späteren gemeinsamen Verarbeitung aufbewahrt. Ab *R* 15 konnten am Ende der 2. *TR* laufend *RL* der Endzusammensetzung entnommen werden. Nach 50 Reihen waren bereits 11 kg SE_2O_3 als angereicherte *RL* entnommen, aber erst 1.8 kg als genügend Er-freie Kristalle. Nach 100 Reihen bestand die Trennung aus 25 Fraktionen, 23.6 kg waren als *RL* entnommen worden, als Kristalle 8.2 kg. Mit *R* 139 war das Maximum von 34 Fraktionen erreicht und das gesamte Ausgangsmaterial eingespeist; die beiden *TR* konnten vereinigt werden. Mit *R* 210 wurde die Trennung abgeschlossen.

Aufarbeitung des Mg-Nitrats: die gesammelten Anteile enthielten noch beträchtliche Mengen *SE*;

sie wurden zunächst mehrmals mit Wasser gewaschen und die Lösungen der Reihe zugefügt, sodann wurden die Kristalle anteilsweise in Wasser gelöst und 2 mal unter gutem Rühren mit MgO gefällt, wie vorher beschrieben. Die beiden Niederschläge, je etwa 0.8 kg SE_2O_3 , entsprachen in der Zusammensetzung den unten beschriebenen Kristallen (a) bzw. der Lösung (b) und wurden diesen beigegeben. Die gesammelten Mg-Nitrat-Lösungen, etwa 30l, wurden mit MgO sorgfältig von SE-Resten befreit und daraus wie oben reines Mg-Nitrat gewonnen; die Ausbeute betrug 27.7 kg (ohne weitere Trocknung).

Ausbeuten: a) 96.4l Restlösungen, enthaltend 31.3 kg SE_2O_3 ; Zusammensetzung: etwa 80% Y mit Nd 0.33, Sm 1.5, Ho 0.86 und Er 1.22% (Mittelwerte). b) Kristalle mit 25.9 kg SE_2O_3 ; etwa 40–55% Y (ansteigend) mit im Mittel Nd 0.3, Sm 0.5 (schwankend), Ho 1.0 und Er 0.2% (gemessen in der zugehörigen Lösung).

Natur der Kristalle: Die mikroskopische Untersuchung zeigte in einigen Fraktionen überschüssiges Mg-Nitrat als rhombische Nadeln. Die angefallenen SE-Kristalle waren im allgemeinen trikline Prismen; sie wurden auch qualitativ untersucht und in Abständen der Faktor $g(SE_2O_3)/g(\text{Kristalle})$ bestimmt. War kaum Mg vorhanden, so lag dieser bei 0.39–0.35, bei mehr Mg um 0.33, in Gegenwart von viel Mg-nitrat bei 0.28. Die ausgefallenen Kristalle waren daher allgemein Nitrate von Terbinerden, die relativ viel Y aufnehmen können, nur gelegentlich begleitet von etwas Mg-DN (offenbar trigonal-isometrisch).

Ergebnisse und Diskussion

Basische Fällung

Der Trennfaktor für Erbium zwischen Niederschlag und Lösung ergibt sich zu 8.1, das entsprechende Verhältnis der Erbiummengen zu etwa 6.5. Dies zeigt, daß die basische Fällung mit MgO aus Magnesiumnitrat-haltigen Lösungen (hierdurch wird offenbar die Trennwirkung verbessert) schon bei einmaliger Durchführung befriedigende Resultate liefert. Erbium mit den schweren Yttererden wird weitgehend im Niederschlag konzentriert, im Filtrat reichern sich neben Yttrium auch Neodym, Samarium und die Terbinerden an, da sie stärker basisch sind; diese Anreicherung ist für eine spätere Yttriumreinigung jedoch ungünstig.

Nitratkristallisation und Vergleich mit der basischen Fällung

Große Mengen Magnesiumnitrat-gesättigter, Terbinerd-haltiger Yttererdnitratlösungen lieferten bei der fraktionierten Kristallisation der Nitrate eine Anreicherung von Yttrium, Erbium und der schweren Yttererden in der Lösung, Holmium war etwas abgereichert, Neodym verteilte sich etwa gleichmäßig auf beide Sammelfractionen. Die mit konstanter Entnahme, also ohne Zwischenfraktionen ausgeführte Fraktionierung ergab Erbiummengen in Lösung und Kristallen, die sich wie 7.4:1 verhielten.

Während also der Gesamttrenneffekt der beiden Verfahren hinsichtlich der schweren Yttererden etwa gleich groß ist, spricht für die fraktionierte Kristallisation die Tatsache, daß die leichteren Erden in der Lösung nicht angereichert werden, was eine spätere Aufarbeitung auf Rein-Yttrium begünstigt. Die dichten Kristalle erleichtern das Arbeiten mit größeren Mengen, Magnesiumnitrat kann nebenher gewonnen werden.

Die teilweise basische Fällung mit Magnesiumoxid braucht verdünntere Lösungen, ist auch bei einmaliger Ausführung arbeitsaufwendiger und es muß viel

MgO zugesetzt werden, von dem ein Teil mit entsprechendem Aufwand als Magnesiumnitrat rückgewonnen werden kann. Für die Trennung umfangreicherer Erdmengen scheint daher trotz der größeren Gesamtdauer die fraktionierte Kristallisation vorteilhafter als die basische Fällung mit Magnesiumoxid. Letztere wird sich aber besser eignen, wenn kleinere Erdmengen rasch angereichert werden sollen.

Mit den beiden Methoden zusammen wurden Erbium und die schweren Yttererden aus ursprünglich 68.9 kg Oxid fast vollständig in 35.8 kg konzentriert.

Dank

Der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien sei für die Unterstützung dieser Arbeit herzlich gedankt.

Literatur

- [1] Rossmannith K. (1994) Monatsh. Chem. **125**: 479
- [2] Muthmann W., Röligh H. (1894) Ber. **31**: 184
- [3] James C. (1908) J. Am. Chem. Soc. **30**: 986
- [4] Haitinger L. (1907) Ann. **351**: 450
- [5] Rossmannith K. (1994) Monatsh. Chem. **125**: 415

Eingegangen 21. Juni 1993. Angenommen 16. Juli 1993