

# Die Abtrennung des Praseodyms und des Terbiums aus Gemischen von seltenen Erden

Von Dr. GOTTFRIED BECK, med.-chem. Institut der Universität Bern

Eingeg. 13. Juni 1939

Von den 17 seltenen Erden kann man bis heute fünf Elemente über spezielle Verfahren aus den Gemischen ihrer Nachbarn abscheiden, nämlich das Scandium über komplexe Fluoros scandiate, das Europium, das Ytterbium und, wie *Brükl*<sup>1)</sup> kürzlich gezeigt hat, auch das Samarium durch Reduktion zur zweiwertigen Stufe, und das Cer über die vierwertige Valenzstufe. Für die beiden Elemente Praseodym und Terbium war trotz vieler Versuche noch kein Weg gefunden, der über deren Valenzwechsel zur vierwertigen Stufe zu ihrer Abscheidung geführt hätte.

In einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> wurde gefunden, daß sich Yttriumfluorid in geschmolzenem Natriumfluorid auflöst und eine komplexe Verbindung  $\text{NaYF}_4$  bildet, während bekanntlich die Erdfluoride in wässriger Lösung auch bei Überschuß von Alkalifluorid nur als einfache Fluoride ausfallen. Es hängt dies wohl damit zusammen, daß die stark elektropositiven Erden nur eine geringe Neigung haben, als Komplex in das Anion einzutreten, und die Reaktion  $\text{NaF} + \text{YF}_3 \rightarrow \text{NaYF}_4$  nur unter geringer Energieentwicklung vor sich geht oder sogar Energie verbraucht. Nun sind die Hydroxyde der seltenen Erden aus denselben Gründen ebenfalls unlöslich in wässrigeren Laugen. Es lag aber die Vermutung nahe, daß sie sich wie die Fluoride in geschmolzenen Alkalihydroxyden auflösen würden, was tatsächlich der Fall ist. Sowohl die Oxyde als auch die Hydroxyde der seltenen Erden lösen sich spieletd in geschmolzenem Kaliumhydroxyd auf, schwerer in Natriumhydroxyd. Die vierwertigen Oxyde des Cers und des Praseodyms sind dagegen in geschmolzenen Alkalihydroxyden unlöslich. Das Praseodymsuperoxyd wird allerdings bei längerem und stärkerem Erhitzen unter Sauerstoffentwicklung gelöst. Bei der Elektrolyse einer solchen Alkalischmelze mit gelösten Erdoxyden scheiden sich an der Anode das Cer, das Praseodym und das Terbium in der vierwertigen Stufe ab und können so verhältnismäßig rasch angereichert werden. Als Gefäßmaterial eignen sich am besten Nickeltiegel; nicht so günstig sind Silbertiegel, da das Silber bei Gegenwart von  $\text{PrO}_2$  in Lösung geht, wahrscheinlich als Argentat, denn bei stärkerem Erhitzen scheidet sich in der Schmelze ganz plötzlich Silber in Form glänzender, kristalliner Flitterchen aus. Platintiegel werden von geschmolzenem Alkali bei Stromdurchgang anodisch aufgelöst. Statt durch Elektrolyse kann man die Oxydation auch durch Kaliumchlorat vornehmen, was bei der Abscheidung des Terbiums sogar vorzuziehen ist.

Für die Versuche zur Trennung von Praseodym und Neodym wurden in einem Tiegel aus Nickel (10 cm Dmr.) 50 g Kaliumhydroxyd eingeschmolzen und 10 g technisches Didymhydroxyd mit ungefähr 10% Praseodym eingetragen. Der Nickeltiegel wurde mit dem positiven Pol einer Akkumulatorenbatterie von 4 V verbunden und als Kathode ein Platindraht 1—2 mm in die Schmelze eingetaucht, so daß 0,5—0,7 A durchgehen. Die Temperatur muß allmählich über dem Schmelzpunkt des Kaliumhydroxyds gesteigert werden, damit das überschüssige Wasser von der Reaktion  $\text{KOH} + \text{Nd}(\text{OH})_3 = \text{KNdO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  verdampft, da sonst die Reaktion  $2\text{PrO}_2 + 2\text{KOH} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{KPr}(\text{OH})_4 + \text{O}$  stattfindet. Nach 20—30 min Dauer der Elektrolyse trübt sich die Schmelze plötzlich infolge Ausscheidung von braunem Praseodymsuperoxyd, während sich an der Kathode metallisches Neodym abscheidet. Nach 30—40 min wird der Strom unterbrochen und der Inhalt der Nickelschale vorsichtig in ein Eisengefäß gegossen. Das spezifisch schwere Praseodymperoxyd befindet sich zur Hauptsache am Boden der Elektrolytierschale und kann durch Abdekantieren der Schmelze rein mechanisch vom größten Teil des gelösten Neodym-

hydroxyds abgetrennt werden. Nach dem Erkalten wird die Nickelschale mit Wasser gefüllt, wobei sich das noch zurückgebliebene Neodymhydroxyd feinflockig ausscheidet, gemäß dem Vorgang  $\text{KNdO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{KOH} + \text{Nd}(\text{OH})_3$ . Da das stark basische Neodymhydroxyd nur sehr schwach sauren Charakter hat, so erfolgt die Hydrolyse des Kaliumneodymits vollständig. Der Inhalt der Nickelschale wird nun zentrifugiert, wobei sich das spezifisch schwere Praseodymperoxyd am Boden des Zentrifugierglases abscheidet, während das hell gefärbte Neodymhydroxyd oben auf liegt. Man extrahiert den Inhalt mit 10%iger Essigsäure, wodurch sich das Neodymhydroxyd zu einer rein violetten Lösung auflöst, in der in 10 cm Schichtdicke die Praseodymlinien kaum sichtbar sind, das Praseodymperoxyd aber wird kaum angegriffen. Dies gibt, mit starker Salzsäure behandelt, entweder eine gelbgrüne oder fast farblose Lösung, in der das Praseodym gegenüber dem Neodym vorherrscht. Zur Entfernung von Nickel wird mit Ammoniak im Überschuß versetzt, filtriert und ausgewaschen, bis die Reaktionen des Nickels verschwunden sind.

Legt man mehr Wert auf die Gewinnung von Neodym, so wird man mit möglichst schwacher Essigsäure extrahieren, um das Praseodym vor dem Auflösen zu schützen. Will man schneller zu Praseodymverbindungen gelangen, so wird man durch längeres Einwirken und mit stärkerer Essigsäure das Neodym möglichst zu entfernen suchen. Es gelingt wohl, in einer Operation praseodymfreies Neodym herzustellen, nicht aber neodymfreie Praseodymverbindungen. Dies dürfte daran liegen, daß bei der Oxydation mit Kaliumchlorat in der Kalischmelze nicht nur Praseodym-praseodymat  $\text{Pr}(\text{PrO}_4)$ , sondern auch Neodym-praseodymat  $\text{Nd}(\text{PrO}_4)$  gebildet wird, das sich als schwer löslicher Niederschlag ausscheidet.

Es erhebt sich nun die Frage, wieso hier das Herauslösen des dreiwertigen Neodymhydroxyds gelingt und das Praseodymperoxyd kaum angegriffen wird, während beim Behandeln von geglühtem Didymoxyd sowohl das dreiwertige Neodym als auch das höherwertige Praseodym gleichmäßig gelöst werden. Das hängt damit zusammen, daß, wie *W. Prandtl*<sup>3)</sup> nachgewiesen hat, das Praseodymoxyd um so unvollständiger in das höhere Oxyd beim Erhitzen übergeht, je stärker es mit anderen Ceriterden vermischt ist. Das Praseodymoxyd tritt wahrscheinlich in das isomorphe Gitter der anderen Sesquioxyde ein und entzieht sich so der Oxydation. Derjenige Teil des Praseodyms, der als Peroxyd vorhanden ist, kann sowohl als Lanthan-, Cer-, Praseodym-, als auch als Neodym-praseodymat vorliegen. Wird diesen Verbindungen durch Säuren die dreiwertige Komponente entzogen, so wird das Praseodymperoxyd in so fein verteiltem Zustand ausgeschieden, daß es durch Säuren eben so leicht gelöst wird wie die dreiwertigen Oxyde. Wenn man dagegen die Trennung, wie oben angegeben, vornimmt, so wird das Praseodym vollständig in Praseodymat übergeführt, unabhängig von der Menge der übrigen anwesenden Ceriterden. Das Praseodym wird hier also vollständig aus dem Verband der übrigen Oxyde herausgelöst.

In ähnlicher Weise kann auch das Cer durch Oxydation zur vierwertigen Stufe vollständig von den übrigen Ceriterden abgetrennt werden.

Beim Versuch, das Terbium aus Samarium-Gadoliniumfraktionen durch Elektrolyse abzuscheiden, versagt die Methode vollständig, weil an der Kathode das vorhandene Europium zur zweiwertigen Stufe reduziert wird und die Oxydation des Terbiums verhindert. Der Elektrolyt färbt sich tief violettschwarz. An der Kathode scheiden sich Gadolinium und Samarium metallisch ab, und es treten grüne Schlieren auf, die rasch wieder verschwinden und wahrscheinlich von zweiwertigem Samariumhydroxyd

<sup>1)</sup> A. Brükl, diese Ztschr. 52, 151 [1939].

<sup>2)</sup> G. Beck u. W. Nowak, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) 100, 249 [1938].

<sup>3)</sup> W. Prandtl, Z. anorg. allg. Chem. 238, 225 [1938].

herrühren. Beim Auflösen in Wasser fällt nur weißes Hydroxyd aus, unter gleichzeitiger kräftiger Gasentwicklung.

Man kommt aber zum Ziel, wenn man die Oxydation statt elektrolytisch, mit Kaliumchlorat vornimmt.

Man schmilzt im Nickeltiegel 50 g Kaliumhydroxyd ein und trägt 10—20 g eines terbiumhaltigen Oxydgemisches ein. In unserem Fall hatte die Auergesellschaft in Berlin eine Samarium-Gadoliniumfraktion mit schätzungsweise 1% Terbiumoxyd freundlichst zur Verfügung gestellt. Nach dem Auflösen des Oxyds gibt man 1—2 g Kaliumchlorat hinzu und erhitzt, bis die Schmelze infolge Sauerstoffentwicklung stark schäumt. Wenn sich Samarium-Gadoliniumoxyd vorher in Form einer weißen Trübung ausscheidet, so löst man dies durch eine weitere Zugabe von Kaliumhydroxyd wieder auf. Nach kräftiger Sauerstoffentwicklung läßt man so weit abkühlen, bis die Gasentwicklung aufhört, läßt kurze Zeit ruhig stehen, damit das tief orangebraune Terbiumperoxyd sich absetzen kann, und gießt die Schmelze vorsichtig in einen Eisentiegel. Die abgegossene Schmelze enthält in der Hauptsache das Samarium und Gadolinium, am Boden des Nickeltiegs befindet sich der größte Teil des Terbiums. Man füllt die Schale mit Eis, zentrifugiert und gießt die wäßrige Kalllauge, die frei von Erdoxyden ist, ab. Den Rückstand behandelt man mit 10%iger Essigsäure, wodurch sich noch viel Samarium und Gadolinium herauslösen läßt. Man filtriert und wäscht mit 5%iger Ammoniumnitratlösung aus, da mit reinem Wasser das Terbiumperoxyd leicht kolloidal durch das Filter läuft, und fällt im Filtrat die Erden als Oxalate aus. Diese geben nach dem Trocknen ein schwach gelblich gefärbtes Oxyd, ein Zeichen, daß das Terbium weitgehend entfernt worden ist. Die Ausgangsoxyde besaßen ockerbraune Farbe. Der terbiumreiche orangebraune Rückstand wird noch einmal der oxydierenden Kalischmelze unterzogen, worauf man ein braunes Oxyd erhält, mit etwa 0,25% aktivem Sauerstoffgehalt, was nach Prandl einem Oxyd mit 35% Terbiumoxyd entspricht. Man löst durch Kochen mit konz. Salzsäure, fällt mit überschüssigem Ammoniak, wobei Nickel gelöst bleibt, filtriert und wäscht gründlich aus. Das Terbiumhydroxyd wird in Salzsäure gelöst. Die Lösung zeigt im Spektroskop die Linien des Samariums und Neodyms ziemlich stark. Durch fraktionierte Fällung mit

Sulfat kann man Neodym und Samarium leicht entfernen. Man erhält anfangs aus den Samariumfraktionen leuchtend rotbraune Oxyde, herrührend von einem Samariumunterblatt, während die löslichen Sulfatfraktionen ein mehr graubraunes Terbiumunterblatt liefern. Nach einer dritten oxydierenden Schmelze erhält man ein noch dunkleres Terbiumperoxyd mit einem auf jodometrischem Wege bestimmten Gehalt an aktivem Sauerstoff von 1%.

Diese Methode liefert immer etwas zu niedrige Werte, da ein Teil des Sauerstoffs gasförmig entweicht. Das reine Terbiumperoxyd weist einen Gehalt an aktivem Sauerstoff von 2,1% auf, das erhaltene Produkt dürfte also in bezug auf Terbiumoxyd bereits 50%ig sein. Um auf dem bisherigen Weg der fraktionierten Kristallisation zu einem solchen angereicherten Terbiumpräparat zu gelangen, sind über 1000 Fraktionierungen erforderlich, und das Terbium ist über viele Fraktionen verteilt, während man nach der obigen Methode nach drei Operationen fast das gesamte Terbium in einer Fraktion beisammen hat. Aus 150 g Oxyd einer Samarium-Gadoliniumfraktion wurden 4 g des 50%igen Terbiumoxyds gewonnen.

Man kann von den 17 seltenen Erden drei, nämlich Europium, Ytterbium und Samarium, über die zweiseitige, weitere drei, nämlich Cer, Praseodym und Terbium, über die vierwertige Valenzstufe und das Scandium über komplexe Fluoride oder über das Alizarin-3-sulfonat<sup>4)</sup> von den übrigen Erden abtrennen. Für die übrigen Erden besteht vorläufig wohl wenig Aussicht auf eine rasche Trennung auf chemischem Wege. Immerhin erleichtern die Lücken, die durch die Abtrennung der sieben erwähnten Elemente in der Reihe der Erden entstanden sind, die Reindarstellung der andern.

[A. 50.]

<sup>4)</sup> G. Beck, Mikrochemie u. Mikrochim. Acta 27, 47 [1939].

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie des VDCh

Sondertagung gemeinsam mit der Deutschen Gesellschaft für Mineralölforschung

Essen, 19. Mai 1939

„Die Untersuchung von Treibstoffen für Vergasermotoren“<sup>\*)</sup>

Prof. Dr. W. Wilke, I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen (Rhein): „Motorische Prüfung von Kraftstoffen.“

Die Prüfung unserer Vergaskraftstoffe auf ihr motorisches Verhalten erstreckt sich hauptsächlich auf Siedeverhalten, Reinheit, Klopffestigkeit, Dampfdruck, Heizwert, Gruppen- und Elementaranalyse usw. Diese Größen können fast alle durch Laboratoriumsmethoden bestimmt werden, und aus ihnen kann man mit hinreichender Sicherheit Rückschlüsse auf Leistung und Verbrauch ziehen und ebenso auf ihr Verhalten im Fahrbetrieb. Für die Prüfung der Klopffestigkeit sind wir jedoch noch vollständig auf die motorische Untersuchung angewiesen. Auch hier hat man versucht, Laboratoriumsverfahren zu entwickeln, um aus physikalischen und chemischen Eigenschaften die Klopffestigkeit zu bestimmen; doch befriedigen diese Methoden bisher noch nicht. Es wird gezeigt, daß die motorische Bestimmung der Oktanzahl, wie sie bisher ausgeübt wird, im CFR-Motor und I. G.-Prüfmotor für unsere Autokraftstoffe vollauf genügt, um die Werte auf die Praxis zu übertragen. Schwierigkeiten treten jedoch bei den Motoren mit Überladung auf, wie sie vorwiegend nur für die Luftfahrt angewandt werden. Hier genügt die Bestimmung einer einzigen Zahl nicht mehr, sondern die Kraftstoffe müssen um-

fassender, d. h. unter mehreren Bedingungen, geprüft werden. Vorschläge hierfür werden angegeben.

*Aussprache: v. Weber, Karlsruhe<sup>1)</sup>:* Wir haben in Karlsruhe, um die Motorprüfung für Entwicklungsarbeiten durch ein Verfahren zu ersetzen, das nur wenig Probesubstanz erfordert, das minimale Kompressionsverhältnis  $\epsilon$  gemessen, bei dem infolge der adiabatischen Kompression Selbstzündung einsetzt, und dabei folgendes festgestellt: 1. unsere Versuche sind sehr gut und ohne Streuung reproduzierbar; 2. die  $\epsilon$ -Werte reiner Stoffe und Gemische gehen mit den Oktanzahlen des Motorversuchs parallel; 3. die  $\epsilon$ -Werte hängen stark von einer Induktionsperiode ab, die sich an den zündfähigen Gemischen im Verlauf einer im Vergleich zur Kompression langen Zeit, aber schon bei niedrigen Temperaturen vollzieht. Für den Motor läßt sich daraus schließen, daß die Klopffestigkeit davon abhängt, wieviel aktive Kettenträger mit dem Restgas aus der vorhergehenden Explosion in das Frischgas gelangen und inwieweit sie sich mit dem Frischgas mischen. Die Schwierigkeit, von der Klopffestigkeit unter den Arbeitsbedingungen des Prüfmotors auf andere Arbeitsbedingungen und andere Motoren zu schließen, dürfte damit zusammenhängen, daß wir die Änderung dieser Faktoren: Menge und Vermischungsgrad des aktiven Restgases — nicht beherrschen. — G. R. Schultze, Berlin: 1. Es erscheint ziemlich ausgeschlossen, daß die im Verbrennungsraum verbleibenden Restgase den entscheidenden Einfluß auf die Einleitung des nächsten Verbrennungsvorganges ausüben können, den v. Weber ihnen zuschreibt. Damit soll nicht bestritten werden, daß bei genügend verfeinertem Versuchstechnik sich eine Einwirkung der Restgase feststellen läßt. Aber ich möchte bezweifeln, daß sich bei den heute üblichen Drehzahlen aus dem abgebrannten Reaktionsgemisch eine irgendwie wesentliche Konzentration an Radikalen in den Kompressionstakt hinüberretten kann, vor allem nicht beim Viertaktmotor, wo Ansauge- und Kompressionstakt dazwischenliegen. Selbst bei günstigsten Möglichkeiten der Ketten-

<sup>1)</sup> Vgl. a. Naturwiss. 27, 164 [1939].