

Untersuchung von Oxidfällungen in Nitratschmelze, 1. Mitt.:

Über den Reaktionsmechanismus der thermischen
Zersetzung der Nitrate der Seltenerdmetalle

Von

Sw. Pajakoff

Aus dem Institut für Verfahrenstechnik und Technologie der Brennstoffe
an der Technischen Hochschule in Wien

(Eingegangen am 8. April 1964)

Es wurde die thermische Zersetzung von Cer-, Praseodym- und Terbiumnitraten in Sauerstoffatmosphäre sowohl mit reinen Nitraten als auch in Alkalinitratschmelze untersucht und festgestellt, daß die Reaktion über vierwertige Verbindungen verläuft, die sich bei relativ niedriger Temperatur (200—320°C) zersetzen. Dadurch wurde für die Anomalie, daß sich die Nitrate dieser Lanthanide bei wesentlich tieferer Temperatur als jene der anderen Lanthanide (750—880°C) zersetzen, eine Erklärung gefunden. Die Oxydation des Praseodyms in Alkalinitratschmelze wird durch Oxydationskatalysatoren sowie durch Sauerstoff unter Druck begünstigt. Praseodymdioxid wirkt selbst als Katalysator in der Schmelze bei Oxydation des Praseodym(III) zu Praseodym(IV). Es wurde ein Reaktionsmechanismus für die Bildung des Praseodymdioxids in der Schmelze aufgestellt und durch Isolierung definierter vierwertiger Oxidsalze verstärkt. Durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln kann man den Reaktionsverlauf der thermischen Zersetzung verfolgen.

Die Nitrate des Cers, Praseodyms und Terbiums wurden in oxydierender Alkalinitratschmelze auch durch Zugabe von konz. Wasserstoffperoxid oxydiert, wobei sich unlösliche Praseodym(IV)- und Terbium(IV)-Nitratkomplexe bildeten. Auf Grund der Untersuchungsergebnisse konnten wirkungsvolle Trennungsmethoden für Lanthan und Praseodym sowie für Cer und Praseodym bzw. Terbium entwickelt werden.

Die Literaturangaben¹⁻⁷ über das Verhalten der Nitrate der Lanthanide in Schmelzen sind sehr unvollständig. *Marsh*⁸ untersuchte die thermische Zersetzung des Praseodymnitrats in Alkalinitratschmelze ohne Berücksichtigung der Reaktionsatmosphäre und nahm an, daß bei der Zersetzung des Praseodym(III)-nitrats zuerst Pr_2O_3 entsteht, welches bei Vorhandensein von Cer(IV)-Verbindungen teilweise zu PrO_2 oxydiert wird.

*Wendland*⁹ schließt sich auf Grund thermographischer Analysen dieser Auffassung an. Nach seinen Angaben liegen die Mindesttemperaturen für die Bildung der Oxide der Seltenerdmetalle durch thermische Zersetzung der Nitrate bei 750—880°C. Eine Ausnahme machen nur Cer (450°C) und Praseodym (505°C).

Die nahe chemische Verwandtschaft von Praseodym und Neodym müßte sich auch bei der thermischen Zersetzung der Nitrate zeigen. Dies trifft jedoch nicht zu. Diese Anomalie wird von *Wendland* und *Marsh* nicht diskutiert.

Meine Untersuchungen ergaben, daß die Bildung von Praseodymdioxid durch thermische Zersetzung des Praseodym(III)-nitrats in Sauerstoffatmosphäre und insbesonders in Alkalinitratschmelze über vierwertige Praseodymverbindungen verläuft. Diese haben eine tiefere Zersetzungstemperatur als die Praseodym(III)-Verbindungen und die anderen dreiwertigen Verbindungen der Seltenerdmetalle¹⁰. Die abnorm tiefen Zersetzungstemperaturen ist, so wie beim Cer, auf die Bildung vierwertiger Verbindungen zurückzuführen. In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen zur Klärung des Mechanismus der thermischen Zersetzung der Nitrate der Seltenerdmetalle, insbesondere jener des Praseodyms, Terbiuns und Cers, sowie Methoden zur Abtrennung und Reindarstellung des Praseodyms und Terbiuns beschrieben.

Experimenteller Teil

Thermische Zersetzung des Cer(III)-Nitrats in oxydierender Atmosphäre

Cer(III)-nitrat wurde im Verbrennungsrohr in einem Quarzschildchen mit O_2 bei verschiedenen Temperaturen je 2 Stdn. behandelt und die erhaltenen Reaktionsprodukte bezüglich ihrer Zusammensetzung, Farbe,

- 1 *M. H. Debray*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **96**, 828 (1883).
- 2 *W. Crookes*, Selected Methods in Chemical Analysis, S. 62, London, 1905.
- 3 *R. J. Meyer* und *A. Anschütz*, Ber. dt. chem. Ges. **40**, 2644 (1907).
- 4 *B. Brauner* und *A. Batek*, Z. anorg. Chem. **34**, 114 (1903).
- 5 *K. Peters*, Doelters Hb. Mineralchemie, Bd. 3, I. Abt., 191, 1918.
- 6 *K. N. Dutt*, J. Indian Chem. Soc. **22**, 97, 107 (1945).
- 7 *D. Patniak* und *S. Panda*, Current Sci. [Bangalore] **25**, 287 (1956).
- 8 *J. K. Marsh*, J. Chem. Soc. [London] **1946**, 17.
- 9 *W. W. Wendland*, Anal. chim. Acta **15**, 435 (1956).
- 10 *Sw. Pajakoff*, Mh. Chem. **94**, 404 (1963).

Oxydationsvermögen, Löslichkeit in Wasser sowie Verhalten gegenüber reinem Tributylphosphat (*TBP*) untersucht. Cer(IV)-nitrat ist bekanntlich aus sauren Lösungen mit verd. *TBP*-Lösungen extrahierbar, während die Nitrate der 3wertigen Seltenerden nur schwer in organische Phase übergeführt werden können^{11, 12}.

Es zeigte sich, daß unverdünntes *TBP* die entwässerten Nitrate der Seltenerden zwar beträchtlich löst, jedoch nicht die basischen Formen, die Oxidhydrate und sonstigen polymeren Formen. Durch Extraktion mit unverdünntem *TBP* war eine genaue Verfolgung des Reaktionsverlaufes der thermischen Zersetzung möglich. Diese Extraktionsmethode hat gegenüber der Methode der Untersuchungen in wässriger Phase den Vorteil, daß der Extrakt keine kolloidalen Reaktionsprodukte enthält und eine viel schnellere Abtrennung möglich ist.

Der Cer(IV)-Gehalt in den Reaktionsprodukten wurde entweder durch direkte Titration mit Eisen(II)-Lösung und o-Phenanthrolin als Indikator oder durch Titration des aus angesäuerter KJ-Lösung ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat ermittelt^{13, 14}.

Tab. 1 gibt eine Übersicht über diese Ergebnisse:

Tabelle 1

Reaktionstemp., °C	Reaktionsprodukt			
	Löslichkeit in Wasser	unverd. <i>TBP</i>	Cer(IV)*	Zusammensetzung
80	löslich	löslich	3,60	Ce(NO ₃) ₃ · 1 H ₂ O
100—120	löslich	löslich	17,40	Ce(NO ₃) ₃ + Ce(NO ₃) ₄
120—150	trüb lösł.	löslich	64,80	Ce(NO ₃) ₃ + Ce(NO ₃) ₄
120—150	trüb lösł.	löslich	73,42	Ce(NO ₃) ₄ + Ce(NO ₃) ₃
120—150	trüb lösł.	fast ganz unlöslicher	98,96	Ce(NO ₃) ₄ + CeO(NO ₃) ₂
150—180	kolloidal	Rückstand	99,24	CeO(NO ₃) ₂ + CeO ₂
180—200	kolloidal kolloidal	Rückstand	99,87	CeO(NO ₃) ₂ + CeO ₂
200—220	teilw. lösł.	unlöslich	99,93	CeO ₂ + CeO(NO ₃) ₂
220—250	unlöslich	unlöslich	99,96	CeO ₂
250—300	unlöslich	unlöslich	99,98	CeO ₂
350, 400, 500	unlöslich	unlöslich	99,98	CeO ₂

* In % des Gesamt-Ce

Bei 80°C ist Cer(III)-nitrat vollständig entwässert und es beginnt eine oberflächliche Oxydation. Bei 120—150°C verläuft die Oxydation ziemlich quantitativ und es bildet sich teilweise Cer(IV)-oxidnitrat. Bei 150—180°C entwickeln sich merklich Stickoxide, wobei das Reaktionsprodukt hauptsächlich aus Cer(IV)-oxidnitrat besteht, das sich bei 180—200°C langsam

¹¹ *J. Bochinski, M. Smutz und F. Spedding*, Ind. Engng. Chem. **50**, 157 (1958).

¹² *A. V. Nikolayev, A. A. Sorokina und A. S. Maslennikova*, Z. anorg. Chem. [russ.] **3**, 160 (1958).

¹³ *H. H. Willard und Ph. Young*, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 1368 (1928).

¹⁴ *G. Charlot*, Anal. chim. acta **1**, 309 (1947).

zu hochdispersem CeO_2 zersetzt. Bei $200\text{--}220^\circ\text{C}$ findet eine nur unbedeutende Gewichtsänderung statt. Bei $250\text{--}280^\circ\text{C}$ besteht das Reaktionsprodukt aus reinem CeO_2 , das sich bis 300°C nicht verändert.

Zur Entwicklung hochaktiver, oxydationsfördernder Cer(IV)-Verbindungen in Alkalinitratschmelze ist es zweckmäßig die Zersetzungstemp. langsam auf 220°C zu steigern. Zwischen den bei 300°C und den bei 500°C hergestellten Cerdioxiden besteht kein Aktivitätsunterschied. Diese Tatsache ist bei der Herstellung von Verbrennungskatalysatoren auf Basis CeO_2 von Bedeutung.

Thermische Zersetzung des Praseodym(III)-nitrats in N_2 - und H_2 -Atmosphäre

Entwässertes Praseodym(III)-nitrat wurde in einem Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohr auf verschiedene Temperaturen erhitzt. In N_2 wurde eine merkliche Entwicklung von nitrosen Gasen und ein Dunkelwerden des Reaktionsgemisches erst bei $460\text{--}500^\circ\text{C}$ festgestellt; bei $600\text{--}700^\circ\text{C}$ erfolgte eine starke Entwicklung von nitrosen Gasen unter Dunkelfärbung der Probe und Bildung von Praseodymoxiden mit wechselnder Zusammensetzung. In H_2 -Atmosphäre verlief die thermische Zersetzung äußerst träge. Erst bei 600°C färbte sich die Probe vorübergehend dunkel und bei 750 bis 800°C entstand weißlich-gelbes Pr_2O_3 .

Die von Wendland ermittelte Zersetzungstemp. von 505°C für Praseodym(III)-nitrat trifft also dann zu, wenn oxydierende Einflüsse wirksam sind. Bei deren Ausschluß zersetzt es sich hingegen erst bei 750 bis 800°C , also bei einer Temperatur, bei der sich auch das Neodym(III)-nitrat ($800\text{--}880^\circ\text{C}$) zersetzt, wie es der nahen Verwandtschaft dieser beiden Elemente entspricht.

Thermische Zersetzung des Praseodym(III)-nitrats in oxydierender Atmosphäre

Praseodym(III)-nitrat bzw. Ammonium-Praseodym(III)-nitrat wurde im Verbrennungsrohr in einem Quarzschiffchen bei Temp. von $120\text{--}600^\circ\text{C}$ mit Sauerstoff behandelt. Bei 150°C trat vollständige Entwässerung ein, gefolgt von einer oberflächlichen Veränderung der Farbe von Grün in Gelblich-Grün. Bei $180\text{--}220^\circ\text{C}$ ging die Farbe der Schmelze allmählich in Gelb über und es schied sich dann ein hellgelber Niederschlag aus. Erst bei über 280°C begann die Farbe der Schmelze intensiver zu werden, bei 320°C nahm sie eine lichtbraune, bei $400\text{--}420^\circ\text{C}$ eine schokoladenbraune Tönung an.

Der Sauerstoff spielt demnach hierbei eine entscheidende Rolle und übt eine deutliche oxydative Wirkung aus. Bei andauernder Erhitzung bei $400\text{--}420^\circ\text{C}$ erfolgt vollständige Zersetzung unter Bildung höherwertiger Praseodymoxide.

Thermische Zersetzung des Praseodym(III)-nitrats in Alkalinitratschmelze in oxydierender Atmosphäre

Entwässertes Praseodym(III)-nitrat wurde mit der 10fachen Menge eines äquimolaren Gemisches von Kaliumnitrat und Natriumnitrat in Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohr bei verschiedenen Temperaturen

jeweils 2 Stdn. unter Einleiten von gut getrocknetem O_2 geschmolzen. Die Zersetzung begann bereits bei $180^\circ C$. Bei $200^\circ C$ bildete sich ein gelber Niederschlag, der, wie die Analyse ergab, aus $PrO(NO_3)_2$ bestand. Dieses wurde durch Auflösen der Schmelze mit Wasser und anschließende Zentrifugierung als gelber kolloidaler Niederschlag isoliert. Durch Auflösen in konz. Säuren bzw. Lösungen von Komplexbildnern wurden rein gelbe Lösungen der Praseodym(IV)-Verbindungen erhalten, in welchen die charakteristischen Absorptionsmaxima des Praseodym(III) vollständig fehlten. Bei weiterer Steigerung der Temperatur auf 220 — $250^\circ C$ trat eine Verfärbung der Schmelze von Gelb in Lichtbraun unter starker Entwicklung von nitrosen Gasen auf. Bei längerer Erhitzung (48 Stdn.) auf 280 — $320^\circ C$ wurde die Schmelze dunkelbraun und es bildete sich disperses Praseodymdioxid.

Wie ein Vergleich mit den obigen Resultaten zeigt, wird in oxydierender Alkalinitratschmelze die Oxydation des Praseodym(III)-nitrats beschleunigt, wobei die thermische Zersetzung bereits bei einer tieferen Temperatur quantitativ ist.

Abtrennung der Oxydationsprodukte aus Alkalinitratschmelze durch organische Lösungsmittel

Beim Behandeln der abgekühlten Schmelze mit (unverdünntem) *TBP* löst sich das unzersetzte Praseodym(III)- und Praseodym(IV)-nitrat. Bei fortschreitender Oxydation ist die organische Phase rein gelb und zeigt keine Absorptionsbanden des Praseodym(III) mehr. Das gelbe Praseodym(IV)-oxidnitrat und das teilweise gebildete disperse Praseodymdioxid bleiben auch bei 200° ungelöst. Der unlösliche Rückstand wird noch einige Male mit *TBP* extrahiert, dann mit CCl_4 gewaschen und anschließend getrocknet und hat dann die Zusammensetzung $PrO(NO_3)_4$.

Diese Methode eignet sich allgemein für die Reindarstellung der höherwertigen basischen Verbindungen des Cers, Praseodyms und Terbiums und ihre Trennung von den dreiwertigen unzersetzten Nitraten.

Thermische Zersetzung des Praseodym(III)-nitrats in Alkalinitratschmelze in oxydierender Atmosphäre bei Zugabe von Oxydationsmitteln bzw. Katalysatoren

Entwässertes Praseodym(III)-nitrat wurde mit der 10fachen Menge eines äquimol. Gemisches von KNO_3 und $NaNO_3$ im Verbrennungsrohr

Tabelle 2. Cerverbindungen als Zusatz

Zusatz	Reaktionstemp., $^\circ C$	oxydierte Menge Pr im unlös. Rückstand, in %
CeO_2 (I)	180	37,40
CeO_2 (II)	180	11,60
CeO_2 (III)	180	7,11
$(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$	180	43,60
$Ce(SO_4)_2$	180	27,20
CeF_4	180	18,80
$Ce(NO_3)_3$	180	31,44
Na_2CeO_3	180	49,30

unter Zusatz von Oxydationsmitteln bzw. Katalysatoren bei verschiedenen Temperaturen je 3 Stdn. in Sauerstoffatmosphäre behandelt. Das molare Verhältnis Praseodym zum Zusatz betrug 2 : 1. Nach erfolgter Oxydation

Tabelle 3. Entwässertes $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ als Zusatz bei verschiedenen Reaktionstemperaturen

Reaktionstemp., °C	oxydierte Menge Pr im unlös. Rückstand, in %
180	31,44
220	42,74
250	48,60
280	78,26
300	94,60
400	96,76

Tabelle 4. Andere Zusätze

Zusatz	Reaktionstemp., °C	Oxydierte Menge Pr im unlöslichen Rück- stand, in %
PrO_2	250	38,27
PrO_2	280	43,27
Pr_6O_{11}	280	34,1
Na_2PrO_3	280	44,3
PbO_2	250	27,44
PbO_2	280	34,2
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	280	57,4
$\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_4$	250	50,11
$\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_4$	280	68,4
PbF_4	280	24,2
AgNO_3	280	17,6
Ag_2O_3	280	37,6
Co_3O_4	280	23,3
Ni_2O_3	280	21,6
UO_3	280	40,2
U_3O_8	280	24,3
MnO_2	280	16,2
KMnO_4	280	28,7
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	280	40,8
CrO_3	280	31,2
PtO_2	280	50,3
PdO_2	280	64,72
OsO_4	280	27,32
RuO_2	280	31,6

wurde die Schmelze abgekühlt und die Menge des zersetzen Praseodym(III)-nitrats ermittelt. Wie oben ausgeführt, wurde das unzersetzte Praseodym(III)-nitrat vom unlöslichen Rückstand entweder durch H_2O oder mittels reinem *TBP* abgetrennt. Die Ergebnisse sind in den obenstehenden Tab. 2, 3, und 4 aufgezeichnet. Das aus einem Gemisch von CeO_2 und $\text{CeO}(\text{NO}_3)_2$

bestehende Präparat I wurde durch thermische Zersetzung des Cernitrats in oxydierender Atmosphäre bei 200°C erhalten. Das Präparat II wurde durch die Weiterbehandlung des Präparates I bei 500°C gewonnen. Das CeO₂-Präparat III wurde bei 900°C stark geglüht.

Aus den Tab. 2, 3 und 4 ist ersichtlich, daß sich für Praseodym (IV) in Alkalinitratschmelze als Oxydationsmittel bzw. Katalysatoren folgende Verbindungen eignen: (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆], Ce(NO₃)₃, Pb(NO₃)₂, Pb(OOCCH₃)₄, PdO₂, PtO₂, CeO₂, PrO₂, Ag₂O₃, UO₃, K₂Cr₂O₇, Pr₆O₁₁, U₃O₈, Co₃O₄. Die Zusätze wirken als Oxydationsmittel, als Katalysatoren und sogar als Stabilisatoren bei der Entstehung der vierwertigen Praseodymverbindungen. Das unlösliche Endprodukt besteht aus einem Gemisch von vierwertigem Oxiden und Oxidnitrat, dessen Zusammensetzung sich nicht genau bestimmen läßt.

Bei weiteren Versuchen zeigte sich, daß die Oxydation viel intensiver ist, wenn man den Sauerstoff unter Druck anwendet. Es wurde im Autoklaven ein Druck von 20 atü während 8 Stdn. bei 280°C eingehalten. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tab. 5 wiedergegeben:

Tabelle 5

Zusatz	oxydierte Menge Pr im unlösl. Rückstand, in %
CeO ₂ (I)	46,30
Ce(NO ₃) ₃	91,40
(NH ₄) ₂ [Ce(NO ₃) ₆]	95,62
Ce(SO ₄) ₂	41,30
PrO ₂	76,80
Pr ₆ O ₁₁	37,12

Zur Frage der Überführung des Pr₆O₁₁ in oxydierender Alkalinitratschmelze in PrO₂

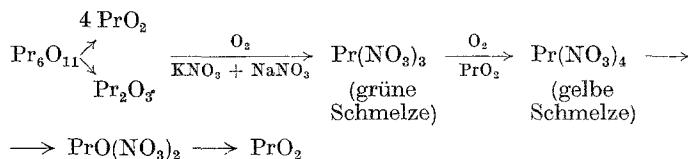
Aus der Literatur ist bekannt, daß die Bildung von PrO₂ auch aus Pr₆O₁₁ in Alkalinitratschmelze möglich ist^{4,15}. Es gibt aber nur empirische Angaben ohne Erläuterung des Reaktionsmechanismus. Orientierende Versuche zeigten, daß Pr₂O₃ sich in Alkalinitratschmelze verhältnismäßig leicht auflöst.

Pr₆O₁₁ löst sich in Alkalinitratschmelze nur teilweise, wobei PrO₂ unlöslich zurückbleibt. Dagegen ist Pr₆O₁₁ in Alkalinitratschmelze im Nickeltiegel bei grüner Verfärbung der Schmelze vollständig löslich, was auf den reduzierenden Einfluß des Nickels zurückzuführen ist. Pr₆O₁₁ ist in Alkalinitratschmelze in oxydierende Atmosphäre, wie bereits erwähnt, teilweise löslich, wobei die Schmelze zuerst grünlich ist und sich durch andauernde Oxydation bei 220 bis 250°C gelbbraun verfärbt, um schließlich bei 350°C in schokoladenbraunes PrO₂ überzugehen. Die Oxydationsgeschwindigkeit hängt von der Dispersität, der Oberflächenbeschaffenheit und der Aktivität des Pr₆O₁₁ ab.

¹⁵ R. J. Meyer, Z. anorg. Chem. **41**, 119 (1904).

Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen sowie oben dargelegter Oxydation des Praseodym(III)-nitrats in Alkalinitratschmelze bei oxydierender Atmosphäre durch PrO_2 kann folgender Reaktionsmechanismus angegeben werden:

Zuerst erfolgt eine feine Dispergierung des Pr_6O_{11} in der Alkalinitratschmelze, dann löst sich der Pr_2O_3 -Anteil unter Bildung von Praseodym(III)-nitrat, welches dann unter dem katalytischen und oxydierenden Einfluß des PrO_2 über vierwertiges Nitrat und basisches Praseodym(IV)-nitrat zu PrO_2 oxydiert wird, sodaß als Endprodukt in der Schmelze nur PrO_2 vorliegt. Die Oxydation verläuft nach folgendem Schema:



Die Oxydation von Tb_4O_7 in oxydierender Alkalinitratschmelze zu TbO_2 verläuft ebenfalls nach diesem Reaktionsmechanismus, jedoch etwas träger.

Über feste Praseodym(IV)-nitrate und deren thermische Zersetzung

Den Beweis dafür, daß die thermische Zersetzung des Praseodym(III)-nitrats in oxydierender Alkalinitratschmelze über Praseodym(IV)-nitrat verläuft, kann man am einfachsten dadurch führen, daß man das Verhalten des letzteren bei der thermischen Zersetzung beobachtet. Feste Praseodym(IV)-nitratokomplexe mit einheitlicher Zusammensetzung sind bis jetzt nicht bekannt, sondern nur ein gelbes Doppelsalz mit uneinheitlicher Zusammensetzung.

Die Methode zur Herstellung von festen Praseodym(IV)-chlorokomplexen der Alkalimetalle durch Auflösung von trockenem PrO_2 in mit entwässerten Alkalihalogeniden gesättigter konz. HCl wurde auch vorteilhaft für die Herstellung fester Praseodym(IV)-nitratokomplexe übernommen¹⁶.

Bekanntlich können höhere Oxydationsstufen durch Komplexbildung stabilisiert werden^{17,18}. In konz. HNO_3 bilden einige höherwertige Elemente stabile Nitratokomplexe. Diese Stabilisierung wird durch Alkalinitrate günstig beeinflußt. Unter Ausnützung dieser Tatsache wurde folgende Methode zur Herstellung fester stabiler Praseodym(IV)-nitrate entwickelt: Entwässertes PrO_2 oder Pr_6O_{11} werden in mit Ammoniumnitrat gesättigten konz. HNO_3 zuerst in der Kälte gelöst. Es bildet sich eine gelbe Lösung, welche sich dann am Wasserbad durch Eindampfen in eine honiggelbe Masse verwandelt.

Diese Methode ist die einfachste und sicherste zur Herstellung von Praseodym(IV)-verbindungen, obwohl die dabei erhaltenen Produkte nur

¹⁶ Sw. Pajakoff, Mh. Chem. **94**, 490 (1963).

¹⁷ W. Biltz, Z. anorg. allgem. Chem. **166**, 275 (1927).

¹⁸ R. Scholder und W. Klemm, Angew. Chem. **66**, 461 (1954).

als uneinheitliche Alkali-Doppelnitrate vorliegen. Diese sind in unverdünntem *TBP* löslich. Durch Versetzen der gelben Lösung mit 3proz. H_2O_2 tritt eine augenblickliche Reduktion und Verfärbung von Gelb in Grün unter gleichzeitiger Deextraktion des Praseodym(III) in der wäßrigen Phase ein. Dieser Vorgang kann als Beweis für das Vorhandensein von Praseodym(IV) gelten. Weitere Beweise für die Vierwertigkeit des Praseodyms in diesen Verbindungen sind folgende:

Das feste schellackartige Reaktionsprodukt oxydert durch Fest-Fest-Reaktion augenblicklich Leukomalachitgrün. Durch Versetzen mit einem Tropfen roten o-Phenanthrolin-Eisen(II)-sulfats erfolgt eine Farbveränderung von Rot in Blau, da Praseodym(IV)-Ion das Eisen(II) im Komplex zu Eisen(III) oxydieren. Durch längeres Aufbewahren an feuchter Luft beginnt eine oberflächliche Hydratation, wobei langsam Reduktion erfolgt und sich die honiggelbe Masse an der Oberfläche mit einer grünlich-gelben Schicht bedeckt, die nach und nach in das Innere der Masse dringt. Mittels eines Querschnittes durch die Masse kann man wie auf einem Chromatogramm beide Wertigkeiten des Praseodyms feststellen. Das gelbe Praseodym(IV)-nitrat enthält einen Überschuß an Ammonnitrat, welches wie eine Alkalinitratschmelze die thermische Zersetzung beeinflußt. Der Verlauf seiner thermischen Zersetzung in oxydierender Atmosphäre wurde beobachtet und dabei festgestellt, daß in einem Temperaturintervall von 180—200° C $PrO(NO_3)_2$ entsteht. Von 280—320° C wird das Reaktionsprodukt infolge der Bildung von PrO_2 bräunlich.

Thermische Zersetzung der Nitrate des Lanthans und Neodyms in Alkalinitratschmelze

Entwässerte Lanthan- und Neodynmitrate wurden in der 10fachen Menge eines äquimol. Gemisches von KNO_3 und $NaNO_3$ bei 200° C geschmolzen und dann in Sauerstoffatmosphäre 3 Stdn. auf 200—500° C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Verhalten der Schmelze in H_2O und in *TBP* untersucht.

Es ergab sich, daß für Temperaturen von 200° bis 450° in Wasser und *TBP* lösliches $La(NO_3)_3$ vorlag, und erst bei 450°—500° $LaO(NO_3)_2$. Beim Neodynsalz begann die Zersetzung zum Oxidnitrat bereits im Gebiet zwischen 400 und 420°.

Vergleicht man die Zersetzung der Nitrate des Lanthans und Neodyms in oxydierender Alkalinitratschmelze mit jener des Praseodyms und Cers, so stellt man fest, daß sich die Nitrate der beiden letzteren schon 150° tiefer vollkommen zersetzen.

Durch orientierende Versuche mit einem Zusatz von CeO_2 bei der thermischen Zersetzung der Nitrate des Lanthans und Neodyms in oxydierender Alkalinitratschmelze konnte festgestellt werden, daß Cerdioxid keine oxydierende bzw. katalytische Wirkung ausübt.

Trennung des Praseodyms von Lanthan und Neodym sowie Reindarstellung des Praseodyms

Auf Grund des verschiedenen Verhaltens der Nitrate des Praseodyms, Neodyms und Lanthans sowie des besonderen Verhaltens der oxydierten

Reaktionsprodukte gegenüber organischen Lösungsmitteln in oxydierender Alkalinitratschmelze konnten wirkungsvolle Methoden zur Trennung dieser Elemente entwickelt werden, die für die analytische, präparative und technische Chemie interessant sind¹⁹.

Trennung des Praseodyms von Lanthan durch Praseodym-oxiddfällung in Alkalinitratschmelze

Lanthanhaltiges Praseodymoxyd wird in HNO_3 gelöst, bis fast zur Trockenheit eingedampft, der Rückstand mit der 10fachen Menge eines äquimolaren Gemisches von KNO_3 und NaNO_3 bei 120—150° C in Sauerstoffatmosphäre geschmolzen und dann die Schmelze 2—4 Stdn. auf 150—180° C erhitzt, wobei sich hochdisperses $\text{PrO}(\text{NO}_3)_2$ bildet, welches die weitere Oxydation des Praseodym(III)-nitrats begünstigt. Nach 2stdg. weiterer Erhitzung auf 200—220° C wird die Reaktionstemp. auf 280° C erhöht und 2 Stdn. gehalten. Anschließend wird auf 300—320° C erhöht, damit auch die letzten Reste der basischen Salze des Praseodym(IV) in oxidische Form übergehen. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird zuerst mit 3proz. H_2O_2 von pH 3—4 und dann mit 5proz. Essigsäure ausgelaugt und filtriert. Als unlöslicher Rückstand bleibt Praseodym in oxidischer Form zurück. Die Lösung enthält nun Praseodym und Reste dreiwertigen Praseodymnitrats. Durch Wiederholung des vorbeschriebenen Schmelzprozesses wird Lanthan praseodymfrei erhalten. Der Schmelzprozeß muß stufenweise durchgeführt werden, damit man bei der thermischen Zersetzung hochaktive und oxydationsfördernde Praseodym(IV)-verbindungen erhält. In Tab. 6 sind die Ergebnisse einer La/Pr-Trennung durch Oxidfällung in Nitratschmelze, ausgehend von einem Präparat mit 72% Pr und 28% La, zusammengefaßt:

Tabelle 6

	Oxidsumme Pr + La, in g	Pr ₂ O ₃ g	Pr ₂ O ₃ %	La ₂ O ₃ g	La ₂ O ₃ %
Ausgangsmaterial	4,60	3,31	72	1,29	28
nach der 1. Schmelze lös. in 5proz. Essigsäure	1,46	0,29	19,8	1,17	80,2
nach der 1. Schmelze unlös. in 5proz. Essigsäure	3,14	3,02	96,2	0,12	3,8

Tab. 6 zeigt, daß nach dem ersten Schmelzprozeß 91% des Praseodyms mit einer Reinheit von 96,2% erhalten wurden.

Die selektive thermische Zersetzung und Oxydation des Praseodymnitrats aus einem Gemisch von Praseodym- und Lanthan-nitrat in Alkalinitratschmelze und Sauerstoffatmosphäre wurde auch unter Druck (20 atü) untersucht, und dabei nach einem Schmelzprozeß Praseodym mit einer Reinheit von 99,7% erhalten. Die Temperatur betrug 250 bis 280° C. Zur Abtrennung des Lanthans aus Praseodymkonzentraten können als Oxydationskatalysatoren in der Schmelze auch eigens dafür hergestelltes hochaktives PrO_2 oder CeO_2 verwendet werden.

¹⁹ Sw. Pajakoff, Mh. Chem. 94, 404 (1963).

Trennung Lanthan—Praseodym aus Alkalinitratschmelze durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln

Die Isolierung der höherwertigen Oxidnitrate und Hydroxidsalze des Praseodyms, Cers und Terbiuns gelingt auch durch Behandlung der Schmelze mit organischen Lösungsmitteln, insbesondere *TBP*, in welchem die hydrolysierten höherwertigen Verbindungen des Cers, Praseodyms und Terbiuns unlöslich sind, während nicht oxidierte dreiwertige Nitrate des Neodyms und Lanthans sich darin lösen.

Die Verteilungskoeffizienten der Nitrate der dreiwertigen Seltenen Erden zwischen Alkalinitratschmelze und organischen Lösungsmitteln sind 10^2 — 10^3 mal größer als jene in wässriger Phase. Durch eine einzige derartige Operation kann man eine Praseodymfaktion mit einer Reinheit von 99% erhalten.

Trennung Praseodym—Neodym

Besonders vorteilhaft für die Abtrennung des Praseodyms von Neodym ist die selektive Oxydation und thermische Zersetzung des Praseodymnitrats in Alkalinitratschmelze unter Sauerstoffdruck (20 atü) mit einer Reaktionsdauer von 10—12 Stdn. bei 230—250°C sowie anschließende Behandlung des Reaktionsproduktes mit *TBP*. Als unlöslicher Rückstand verbleibt dabei Praseodym in oxidischer Form, während die organische Phase Neodym und eventuelle Reste drei- und vierwertiger Praseodymnitratre enthält.

Nach dieser Methode sind für die Gewinnung von reinem Neodym und Praseodym nur wenige Operationen erforderlich.

Oxydation der Nitrate des dreiwertigen Praseodyms und Terbiuns in Alkalinitratschmelze mit konz. H_2O_2 .

In der Literatur gibt es nur Hinweise für die Möglichkeit einer Oxydation des Cers mit H_2O_2 in wässr. Lösung, dagegen fehlen jegliche Angaben über eine Oxydation in Alkalinitratschmelze^{20, 21}. Nunmehr wurde festgestellt, daß eine Oxydation sowohl des Cers als auch des Praseodyms bzw. Terbiuns in Alkalinitratschmelze in folgender Weise möglich ist:

Entwässertes Cer(III)-nitrat wird in einer 10fachen Menge Ammoniumnitratschmelze bei 120—150°C aufgelöst, 1—2 Stdn. bei dieser Temp. stehen gelassen, dann bis zu 80°C abgekühlt und tropfenweise mit 35proz. H_2O_2 versetzt, wobei intensiv durchmischt werden muß. Das Cer fällt sofort als rotbrauner Niederschlag quantitativ aus. Die Analyse ergab, daß es sich hier um Peroxidhydroxidverbindungen mit wechselnder Zusammensetzung handelt: $Ce(OOH)(OH)_3$; $CeO(OOH)(OH)$; $CeO(NO_3)_2$.

Der Niederschlag ist bei Trocknung an der Luft beständig, zersetzt sich jedoch bei Temperaturen über 80°C unter Abgabe von H_2O_2 , O_2 und Ozon.

Praseodym(III)-nitrat bildet bei der auf gleiche Weise erfolgten Oxydation langsam eine gelbe Schmelze, die auch nach dem Erstarren ihre Farbe

²⁰ R. C. Vickery, J. Soc. Chem. Ind. **67**, 33 (1948).

²¹ J. N. Zaozerskiy und P. N. Patkin, Redkozemel'nyy elementy, S. 48. Akad. d. Wissenschaften USSR, Moskau 1959.

behält und in trockener, oxydierender Atmosphäre sehr beständig ist. An der feuchten Luft erfolgt eine Reduktion, wobei sich die Schmelze zuerst an der Oberfläche und dann in das Innere fortschreitend grün verfärbt. Die Analysen ergaben, daß das gebildete Nitrat des 4wertigen Praseodyms keine einheitliche Zusammensetzung hat. Neben Praseodym(IV)-nitrat befindet sich in der Schmelze noch kolloidales gelbes basisches Nitrat, dessen Isolierung mit unverdünntem *TBP*, in welchem es unlöslich ist, erzielt wurde. Terbium(III)-nitrat zeigt in Ammoniumnitratschmelze das gleiche Verhalten. Cer(IV) begünstigt die Oxydation des Praseodyms und Terbiums wesentlich. Es bilden sich dabei offenbar intermediaire polynukleare Komplexe, in welchen sowohl Pr bzw. Tb als auch Ce enthalten sind. Cer(IV)-Ionen stabilisieren die höherwertigen Verbindungen des Pr und Tb in der Alkalinitratschmelze. Behandelt man die oxydierte Schmelze mit 3proz. H_2O_2 bei pH 1—2, so tritt eine Reduktion des Pr bzw. Tb ein, die sich sehr leicht auflösen, während die Cer(IV)-peroxid-hydroxidverbindungen ungelöst bleiben.

Über wirkungsvolle Trennungen Cer — Praseodym bzw. — Terbium auf Grund von Extraktionen der mit H_2O_2 oxydierten Alkalinitratschmelzen dieser Elemente mit 3proz. H_2O_2 -Lösung von pH 1—2 oder mit *TBP* wurde bereits berichtet²².

Von besonderem Interesse ist dabei, daß sich die dreiwertigen Nitrate der Seltenen Erden aus der Alkalinitratschmelze mit *TBP* ganz leicht und quantitativ extrahieren lassen. Die Extraktion kann auch bei höherer Temperatur durchgeführt werden.

Diskussion der Ergebnisse

Da die Oxydationspotentiale des vierwertigen Praseodyms und Terbiums sehr hoch liegen (das Oxydationspotential Pr^{4+}/Pr^{3+} berechnet aus thermodynamischen Daten zu $2,9 \pm 0,2$ V)²³, zersetzen sich die vierwertigen Verbindungen schon an der Luft durch Feuchtigkeitsaufnahme und noch leichter im wäßrigen Medium, wobei sie in niedrigere Wertigkeitsstufen übergehen. Die leichte Zersetzung der Praseodym(IV)- und Terbium(IV)-Komplexe durch Hydratation bzw. Verdünnen mit Wasser ist darauf zurückzuführen, daß infolge der sehr hohen Oxydationspotentiale das Wasser zu H_2O_2 oxydiert wird, welches die Reduktion beschleunigt²⁴. Die vierwertigen Verbindungen des Ce, Pr und Tb in stark konz. Säuren, die als nicht dissozierte Systeme in nichtwäßrigen Lösungen zu betrachten sind, eignen sich nur selten als Medien für Trennungen durch Fällungsoperationen. In oxydierender Alkalinitratschmelze verlaufen Redoxvorgänge der Nitrate der Seltenen Erden in einer Weise, wie sie in wäßriger Phase nicht möglich sind bzw. stark gehemmt werden. Vor allem besteht keine Möglichkeit der Reduktion der gebildeten Pra-

²² *Sw. Pajakoff*, *Z. analyt. Chem.*, im Druck.

²³ *L. Eyring*, *H. R. Lohe* und *B. B. Cunningham*, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1186 (1952).

²⁴ *Sw. Pajakoff*, *Mh. Chem.* **94** 486 (1963).

seodym(IV)- und Terbium(IV)-Ionen durch Hydratation bzw. Wasserstoffperoxyd. Sogar in Alkalinitratschmelze wirkt konz. H_2O_2 oxydierend.

Durch den Nachweis der Entstehung vierwertiger Verbindungen während der thermischen Zersetzung der Nitrate des Ce, Pr und Tb in Alkalinitratschmelze und oxydierender Atmosphäre wurde bewiesen, daß die Oxidfällung dieser Elemente durch Valenzwechsel erfolgt. Außerdem wurde dadurch eine Erklärung für die Bildung von Oxidnitraten und Oxiden dieser Seltenen Erden bei wesentlich niedrigeren Temperaturen als diese für die anderen Seltenen Erden nötig sind, gefunden.

Die bei der Oxydation gebildeten vierwertigen Nitrate zersetzen sich schon bei 150—180°C (Cer) bzw. 280—320°C (Praseodym) unter Bildung vierwertiger Oxidnitrato. Führt man die thermische Zersetzung in reduzierender Atmosphäre durch, so liegen die Zersetzungstemperaturen für die Oxidbildung ebenso hoch wie bei den anderen Seltenen Erden (750—800°C). Die von *Wendland* ermittelte Zersetzungstemperatur von 505°C für Praseodym(III)-nitrat trifft nur dann zu, wenn oxydierende Einflüsse wirksam sind. Ohne oxydierenden Einfluß zersetzt sich reines Praseodym(III)-nitrat im gleichen Temperaturintervall wie Neodym(III)-nitrat, wie es der nahen Verwandtschaft dieser beiden Elemente entspricht. Die oxydative Zersetzung wird durch Zugabe von Oxydationsmitteln bzw. Oxydationskatalysatoren gefördert, wobei bei der Reaktion gebildete höherwertige Verbindungen des Praseodyms selbst als Oxydationsmittel für die dreiwertigen Verbindungen wirken. Die Anwesenheit von Cer(IV)-verbindungen begünstigt die Oxydation und Stabilisierung der höherwertigen Praseodymverbindungen offenbar unter Bildung polynuklearer Verbindungen.

Das Verhalten der entwässerten Nitrate der Seltenen Erden in Alkalinitratschmelze gegenüber organischen Lösungsmitteln unterscheidet sich deutlich von jenem in wäßriger Phase. Die Verteilungskoeffizienten der Nitrate der Seltenen Erden zwischen Alkalinitratschmelze und organischen Lösungsmitteln sind 10^2 bis 10^3 mal größer als jene in wäßriger Phase. Die bei der Oxydation gebildeten Oxidnitrato und Polymerisationsprodukte sind durch organische Lösungsmittel nicht extrahierbar, so daß nicht nur ihre wirkungsvolle Trennung von der ionogenen Form möglich ist, sondern auch eine Trennung Cer—Praseodym—Terbium von den übrigen dreiwertigen Seltenen Erden.

Herrn Prof. Dr. K. Peters danke ich für die rege Anteilnahme an dieser Arbeit.