

Reindarstellung von Lanthan- und Praseodym-Ammoniumdoppelnitraten durch fraktionierte Kristallisation in großem Maßstab

K. Rossmanith

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

Preparation of Pure Lanthanum and Praseodymium Ammonium Nitrate by Fractional Crystallization in Large Quantities

Summary. Lanthanum ammonium nitrate of purity 97%, containing 34.1 kg RE_2O_3 , was crystallized fractionally and yielded 32.5 kg oxide of purity better than 99.9% (the larger part was 99.99% pure). Out of mixtures with 66% Pr there resulted praseodymium ammonium nitrate containing 13.45 kg oxide of purity better than 99.5%. The effective separation factors are discussed, showing a better efficiency of the ammonium than of the magnesium double nitrates for the separation of praseodymium and lanthanum.

Keywords. Lanthanum ammonium nitrate; Praseodymium ammonium nitrate; Fractional crystallisation.

Einleitung

Vor einigen Jahren wurden sehr große Mengen von Seltenerdmaterial, einerseits aus dem Nachlaß von *L. Haitinger*, andererseits von der technischen Universität Wien erhalten, wobei das ganze Material aus der Glühstrumpffabrik in Atzgersdorf bei Wien stammte, die teilweise *Auer v. Welsbach* gehörte und in der *L. Haitinger* bis 1907 als Direktor wirkte. Große Mengen von Cerit- und Yttererden aus diesem Vorrat wurden bereits über die Magnesiumdoppelnitrate getrennt, was zur Konzentration der schweren Yttererden in den Lösungen [1, 2] bzw. zur Darstellung von Neodym-Magnesiumdoppelnitraten in 99.9% Reinheit führte [3]. Beträchtliche Mengen der Vorräte lagen als unterschiedliche Fraktionen relativ hochprozentigen Lanthan-Ammoniumdoppelnitrats vor; sie stammten offenbar aus fraktionierten Kristallisationen, sodaß es nahe lag, sie auf die gleiche Weise weiter zu reinigen.

Die Methode der fraktionierten Kristallisation der Ammondoppelnitrate ist alt; von *Mendelejeff* [4] und insbesondere *Auer v. Welsbach*, der mit ihrer Hilfe Praseodym und Neodym trennte und damit beide Elemente entdeckte [5] bis *Smetana* und *Hafner* [6] haben sich viele Autoren mit dieser als sehr brauchbar

beschriebenen Trennung befaßt (das Doppelnitratsystem untersuchten *Urazov* und *Shevtsova* [7]). Trotzdem könnte die Bearbeitung von Mengen über 30 kg im Labor unter Verwendung der konstanten Entnahme, d.h. unter Gewinnung von wenigen Fraktionen möglichst konstanter Zusammensetzung, neue Erfahrungen bringen; die quantitative Verfolgung der Reinigung bot Interesse zur Gewinnung von Vergleichsdaten.

Experimentelles

A) Herstellung von Reinst-La-NH₄-Doppelnitrat

Ausgangsmaterial: Aus den analysierten Vorräten (teils Feststoffe, teils Lösungen) wurden alle NH₄-Doppelnitrate (*DN*) ausgesucht, die neben La als Hauptmenge Pr und meist noch Nd enthielten; gelegentlich war etwas Ce vorhanden. Die gesättigten Lösungen wurden zunächst filtriert, um groben Schmutz aus der langen Lagerung (seit der Schließung der Fabrik 1929) zu entfernen; Kristalle wurden abgesaugt und für sich behandelt. Die gesättigte Lösung enthielt 354 mg La₂O₃ pro ml; mit diesem Wert wurden die in den Lösungen enthaltenen Oxidmengen in Rechnung gestellt (sämtliche Mengenangaben sind auf Oxid berechnet). Für die trockenen Kristalle wurde mit einem Faktor von 0.29 g Oxid je g *DN* gerechnet (–3% falls nur scharf abgesaugt). Zusammen mit den genannten Fraktionen sollten kleinere Anteile etwa passender Zusammensetzung mitgetrennt werden; sie lagen meist als Nitrat oder Oxid vor und wurden durch NH₄NO₃-Zusatz im Molverhältnis 1:1 in das *DN* verwandelt. Der Gesamteinsatz, auf Oxid berechnet, betrug rund 35 kg SE₂O₃ (in 22 Fraktionen).

Analyse: Diese wurde mit Hilfe des Spektroskops mit Umlenkprisma durch visuellen Vergleich gegen Eichlösungen durchgeführt, da es hier mehr auf Empfindlichkeit als auf Genauigkeit ankam; als Absorptionsbanden wurden verwendet (Wellenlänge nach *Prandtl* u. *Scheiner* [8]):

Pr 482 nm (³H₄-3P₀): in einem 1 l Becherglas waren noch 0.4 mg/5 ml sichtbar, entsprechend etwa 0.02% in der Lösung; in den Kristallen wären das etwa 0.01%, wenn β(Pr/La) zu 2 angenommen wird.

Nd 521/522 nm (⁴I_{9/2}-⁴G_{7/2}): die Empfindlichkeit war etwas geringer als bei Pr, reichte aber völlig aus, da nach einigem Fraktionieren [Nd] stets kleiner als [Pr] war.

Restliches Ce wurde, wenn vorhanden, aus der Intensität der Orangefärbung mit NH₄-Acetat und H₂O₂ abgeschätzt.

Methodik: Es wurde durchgehend in 1 l-Bechergläsern gearbeitet, bei sehr großen Fraktionen in mehreren parallel. Die verwendete Technik ist in früheren Arbeiten beschrieben; es wurde besonders auf möglichst gute Kristallisation (Rühren, Stehen über Nacht) und bestmögliche Phasentrennung geachtet (Absaugen bzw. langes Abtropfen auf Hebebühnen). Die Ausgangsfraktionen wurden nach Maßgabe des Trennfortschritts eingebracht; manchmal wurde eine kurze Vorfraktionierung ausgeführt, um die Zusammensetzung den vorhandenen Fraktionen anzupassen. Wegen der verschiedenen Ausgangszusammensetzungen wurde neben der Hauptreihe (*HR*) mit zwei Teilreihen (*TR*) gearbeitet und konstante Entnahme angewendet, um nur wenige, einheitliche Fraktionen zu erhalten (a–c).

Reines La-NH₄-*DN* (a) wurde am Kopf entnommen, scharf abgesaugt, zunächst in einem Trockenkasten neben CaCl₂ und sodann, flach ausgebreitet, an der Luft getrocknet. Die Restlösungen (*RL*) sollten Pr-Konzentrat (b) liefern. *TR* 1 enthielt das schwach Nd-haltige Material; da hiervon sehr viel vorhanden war, hatte diese Reihe zeitweilig großen Umfang. Sobald hier in der Lösung der Kopffraktion Nd nicht mehr sichtbar war, wurden die Kristalle in die *HR* überführt; in den *RL* reicherte sich Nd an. Diese Lösungen, sowie Produkte, die von vornherein mehr Nd als Pr enthielten, wurden in *TR* 2 getrennt fraktioniert; Übertragungen in die anderen Reihen wurden erst vorgenommen, wenn die Zusammensetzung dies erlaubte. Insbesondere die völlige Nd-Entfernung aus der Kopffraktion dieser *TR* erwies sich als langwierig; die *RL* wurden als La-arme Nd-Pr-Lösungen entnommen (c).

NH_4NO_3 -Entfernung: überschüssiges NH_4NO_3 reicherte sich vor allem in den Schwanzfraktionen der *TR* 2 an, bis es mit den *DN* auskristallisierte. Nach dem Absaugen wurden die weißen Nadeln von den massigen *DN* mechanisch getrennt, die gesammelten Anteile in Wasser gelöst und mit NH_3 gefällt; das abgesaugte Erdhydroxid wurde in HNO_3 gelöst, wobei etwas $\text{CeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ zurückblieb, die Erdlösung mit NH_4NO_3 im Molverhältnis 1:1 versetzt und wieder eingebracht. Die gesammelten NH_4NO_3 -Lösungen wurden zur Kristallisation eingedampft, wobei über 1 kg NH_4NO_3 rückgewonnen wurde.

Verlauf der Fraktionierung: Da Teile des Ausgangsmaterials nur mehr etwa 1% Pr enthielten, konnte am Kopf der *HR* schon bald reinstes La-*DN* entnommen werden. Nach den ersten 10 Reihen (*R*) waren 17 Fraktionen in 36 Gefäßen im Einsatz, bis *R* 12 waren 25.5 kg SE_2O_3 eingebracht. *R* 14 hatte das Maximum von 24 Fraktionen in 51 Gefäßen. Die Ausbeuten an Reinst-La mit etwa 0.01% Pr wuchsen zunächst rasch, dann langsamer, während sich in den *RL* der *TR* Pr und auch Nd anreicherten. Mit *R* 56 waren bereits 18.1 kg Reinst- La_2O_3 erhalten und insgesamt 30 kg SE_2O_3 eingespeist. Die Einbringung der restlichen, ziemlich unreinen Mengen erfolgte gemäß dem Fortschritt der Pr- und Nd-Abtrennung. Da bis *R* 75 schon 23.5 kg Reinst-La entnommen waren, die restliche Trennung aber wegen Anreicherung von Pr und Nd langsamer fortschritt, wurde die Kristallisation mit 2 Reihen pro Tag fortgesetzt; hierdurch war zwar die Trennung weniger gut, doch wurde Zeit gespart. Mit *R* 84 war der Gesamteinsatz eingebracht. Aus *TR* 2 wurden Lösungen mit viel Nd und Pr entnommen (Produkt c). Bis *R* 151 waren 29.8 kg Reinst- La_2O_3 gewonnen, daher wurde ab jetzt ein Pr-Gehalt von 0.02–0.05% toleriert; mit *R* 191 waren 31.6 kg Reinst- La_2O_3 erreicht; zur weitergehenden Reinigung der Pr-Konzentrate (b) für die spätere Pr-Reindarstellung, die mit dem letzten Teil der Fraktionierung bereits parallel lief, wurde die Trennung noch bis *R* 236 fortgesetzt.

Verhalten des Ce: dieses wird anscheinend leicht zu Ce(IV) oxidiert, da es sich in der *RL* anreichert, wo es leicht hydrolysiert; bei der NH_3NO_3 -Aufarbeitung wurden 24 g $\text{CeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ gewonnen.

Ausbeuten (berechnet auf Oxid, zusammengefaßt):

(a): 26.6 kg La mit etwa 0.01% Pr; 3.1 kg La, etwa 0.01–0.02% Pr; 2.2 kg La mit 0.03–0.09% Pr; 0.5 kg La mit 0.2–1.5% Pr. (b): 0.75 kg Pr mit Nd, La als Lösung. (c): 0.37 kg Nd, Pr-Lösung. Insgesamt: 34.1 kg SE_2O_3 . Der mittlere Gehalt des gesamten Ausgangsmaterials ergibt sich aus den Ausbeuten zu 97.5% La_2O_3 .

B) Herstellung von Rein-Pr- NH_4 -Doppelnitrat

Ausgangsmaterial: Es wurden alle vorhandenen, stärker Pr-haltigen Materialien aus den oben genannten Quellen eingesetzt, darunter Pr-Konzentrate mit bis zu 30% Nd und Nd mit Pr-Fractionen bis herab zu 20% Pr; teilweise wurden sie wie üblich in *DN* verwandelt. Hinzu kamen die Pr-haltigen Konzentrate (b) und (c) aus der La-Reinigung. Insgesamt berechnete sich der Oxidgehalt des Gesamteinsatzes zu 21.9 kg (in 24 Fraktionen).

Analysen: Die Durchführung erfolgte wie oben beschrieben; für Nd in hochprozentigem Pr wurde die Bande 521/522 nm benutzt; gemessen in 100 ml Bechergläsern, reichte die Empfindlichkeit für die angestrebte Endreinheit völlig aus. Eine Schwierigkeit bildete die Bestimmung von La in Pr; bei höheren Gehalten konnte sie wenig genau aus der Differenz erfolgen, wobei von einem Gehalt der gesättigten NH_4 -*DN*-Lösung bei Raumtemperatur von 420 mg Pr_6O_{11} pro ml ausgegangen wurde. Hatte die Lösung etwa diesen Gehalt erreicht, wurde noch etwas weiter kristallisiert, um sicher zu gehen. Für die Umrechnung der in Lösung gemessenen Konzentration auf die Kristalle wurde ein $\beta(\text{Pr}/\text{La})$ von 2 und $\beta(\text{Nd}/\text{Pr})$ von 1,8 zugrunde gelegt.

Methodik: Wegen der relativ unreinen Ausgangsmaterialien wurde eine Reinheit des zu gewinnenden Pr- NH_4 -*DN* (a) von 99.5% als ausreichend erachtet. Von den Nebenprodukten sollte La mit 95% entnommen (b) und das Nd in den *RL* (c) bis auf etwa 80% konzentriert werden. Die Trocknung der

entnommenen Kristalle erfolgte wie bei La beschrieben, kleinere Fraktionen wurden i.V. getrocknet. Die Ausgangslösungen wurden wieder entsprechend ihrer Zusammensetzung und erforderlichenfalls nach Vorfraktionierung an den entsprechenden Stellen eingesetzt; die stark Nd-haltigen Anteile konnten erst später eingebracht werden. In der Hauptreihe (*HR*) sollte praktisch La-freies Pr von Nd getrennt werden und an ihrem Kopf das Hauptprodukt (a) liefern, in den *RL* sollte hochprozentiges Nd entnommen werden (c). Um La sicher abzutrennen, wurde eine Teilreihe (*TR*) La-Pr vorgeschaltet, an deren Kopf hochprozentiges La (b) entnommen werden sollte; die praktisch La-freien *RL* kamen in die *HR*. Bei der Entnahme des Hauptprodukts wurde zunächst nur die Lösung abgetrennt; die evtl. noch La-haltigen Kristalle kamen in die *TR*. Aus der entnommenen Lösung wurde das reine Pr-DN durch Eindampfen und Kristallisation gewonnen.

Verlauf der Fraktionierung: Bis R 29 konnte am Kopf der *TR* 0.6 kg La 95 entnommen und so der La-Gehalt rasch abgesenkt werden, gleichzeitig war in den *RL* der Nd-Gehalt auf 0.5% gesunken; sie kamen zum Kopf der *HR*. Aus den *RL* der *HR* wurden laufend Nd-Konzentrate entnommen. Bis R 34 wurden bereits 3.0 kg Rein-Pr gewonnen; R 111 bestand aus insgesamt 27 Fraktionen in 30 Gefäßen. Mit R 130 waren alle Einsatzfraktionen eingespeist, in R 140 das Maximum von 35 Fraktionen erreicht. Am Kopf der kürzer werdenden *TR* nahm die La-Menge ab, es wurde als weitere Fraktion La mit 30% Pr entnommen. Mit R 210 konnte die *TR* aufgelassen werden, da nunmehr La ausreichend entfernt war, und am Kopf der *HR* Rein-Pr direkt entnommen werden; mit R 220 war es auf 11,6 kg angestiegen. Ab R 250 wurde die kleiner gewordene Trennung mit 2 Reihen pro Tag fortgesetzt, mit R 306 die konstante Entnahme aufgegeben und die Reihe stufenweise verkürzt; die Trennung war mit R 358 beendet.

Ausbeute (berechnet auf Oxid):

(a): 13.46 kg Rein-Pr (Nd unter 0.5%; 0.22 kg davon enthielten etwa 0.09% Nd); 0.95 kg Mischfraktionen (Nd mit Pr bis Pr mit Nd); (b): 1.15 kg La-Konzentrate (5% Pr, ein Teil 30% Pr). (c): 6,81 kg Nd-Restlösungen (Nd mit etwa 17% Pr). Insgesamt: 22.37 kg. Der Einsatz hatte demnach zu etwa 66% aus Pr bestanden.

Ergebnisse und Diskussion

Zur Charakterisierung der praktischen Trennwirkung wurden wieder die β_{eff} -Werte als Verhältnis der Zusammensetzung der Lösungen aufeinanderfolgender Fraktionen einer Reihe bestimmt (vgl. Lit. [9]). Für die Trennung Pr/La ergab sich der Mittelwert (vordere Fraktionen) $\beta_{\text{eff}}(96) = 2.00$, für die Trennung Nd/Pr wurde $\beta_{\text{eff}}(40) = 1.91$ gefunden (Zahl der Einzelwerte in Klammer). Vergleicht man mit den für die Magnesiumdoppelnitrat-Fraktionierung erhaltenen Trennfaktoren, so zeigt der dort für Pr/La gefundene mit 1.73 [9] eine bessere Trennwirkung der Ammoniumdoppelnitrat-Kristallisation an, auch wenn man die inzwischen erzielten Verbesserungen berücksichtigt. β_{eff} Nd/Pr kann nicht mit dem entsprechenden Wert für die Magnesiumdoppelnitrate verglichen werden, da sich der Trennfaktor der Ammoniumdoppelnitrate auf hochprozentiges Pr, der der Magnesiumsalze aber auf Neodymkonzentrate bezieht und der Trennfaktor von der Zusammensetzung abhängt [9].

Die berechneten γ -Werte (Quotienten der Konzentrationsverhältnisse von Spitzenfraktionen aufeinanderfolgender Reihen, vgl. Lit. [9]) von $\gamma(72) = 0.82$ für Pr/La und $\gamma(11) = 0.88$ für Nd/Pr bestätigen die bessere Trennwirkung des erstgenannten Paares. Die daraus zu berechnende „Wiederkehrzahl“ (die Zahl der Reihen, nach denen die Zusammensetzung der Kopffraktion wieder gleich ist), für welche gilt $n = -\log \beta_{\text{eff}} / \log \gamma_1$ ergibt sich dann zu 3.5 bzw. 4.6, was einigermaßen zutrif.

Bezeichnenderweise stieg n bei der Pr-Reinigung gegen Ende der Fraktionierung (bei 2 Reihen pro Tag) auf 6 und mehr an, woraus die hierbei wesentlich geringere Effizienz der Trennung hervorgeht.

Diese Zahlen sind mit dem günstigen Ergebnis der Trennung im Einklang: durch fraktionierte Kristallisation der Ammon-doppelnitrate konnte die Lanthanverbindung aus etwa 97% Ausgangsmaterial mit einer Reinheit bis 99.99% erhalten werden; die Gesamtausbeute mit Reinheiten besser als 99.9% war mit 32.5 kg La_2O_3 fast quantitativ. Die Pr-Verbindung wurde aus ziemlich unreinem Ausgangsmaterial mit Neodymgehalten unter 0.5% zu 13.25 kg Pr_6O_{11} erhalten, was als befriedigend gelten kann.

Dank

Für die Überlassung der großen Ceriterdmengen aus dem Nachlaß von *L. Haitinger* bzw. aus der Glühstrumpffabrik in Atzgersdorf (*Auer v. Welsbach*) danke ich sehr herzlich der Familie Dipl.Ing. *Sedelmayer*, Klosterneuburg-Weidling, und Herrn Prof. Dr. *P. Ettmayer*, Institut für Chemische Technologie Anorganischer Stoffe der TU-Wien (Vorstand Prof. Dr. *B. Lux*). Der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien sei für die Unterstützung dieser Arbeit herzlich gedankt.

Literatur

- [1] Rossmanith K. (1994) Monatsh. Chem. **125**: 479
- [2] Rossmanith K. (1994) Monatsh. Chem. **125**: 795
- [3] Rossmanith K. (1994) Monatsh. Chem. **125**: 693
- [4] Mendelejeff D. (1873) Ann. **168**: 59
- [5] Auer v. Welsbach C. (1885) Monatsh. Chem. **6**: 477
- [6] Smetana O., Hafner L. (1964) Monatsh. Chem. **95**: 339
- [7] Uvazov G. G., Shevtsova Z. N. (1957) Zh. Neorg. Khim. **II**: 655
- [8] Prandtl W., Scheiner K. (1934) Z. anorg. Chem. **220**: 107
- [9] Rossmanith K. (1994) Monatsh. Chem. **125**: 415

Received December 20, 1993. Accepted January 18, 1994