

Reindarstellung von Neodynamoxid in großem Maßstab durch fraktionierte Kristallisation der Ammoniumdoppelnitrate

K. Rossmannith

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

Preparation of Pure Neodym Oxide in Large Quantities by Fractional Crystallization of Ammonium Double Nitrates

Summary. Rare earth ammonium nitrates containing 125 kg neodym oxide of about 86% purity were separated by fractional crystallization yielding 83.1 kg Nd-oxide (98–99%) in form of its double nitrate. 20 kg of it were further crystallized: after 138 rows there resulted 15 kg Nd_2O_3 of 99.9% purity. The effective separation factors were determined.

Keywords. Neodym ammonium nitrate; Fractional crystallization; Neodym oxide, preparation in pure state.

Einleitung

In dem großen Vorrat von Seltenerdmaterial, welcher aus der 1929 aufgelassenen Glühstrumpffabrik in Atzgersdorf stammte (*C. Auer v. Welsbach, L. Haitinger*; vgl. Lit. [1]), befanden sich zahlreiche neodymhaltige Fraktionen, von denen viele als Ammoniumdoppelnitrate vorlagen. Da kürzlich [2] durch fraktionierte Kristallisation die entsprechenden Lanthan- und Praseodymverbindungen in Reinheiten von 99.99 bzw. 99.5% in großem Maßstab hergestellt wurden, sollte nun auch das Neodymsalz durch das analoge Verfahren möglichst rein gewonnen werden.

Durch die bisher erzielten Verbesserungen der Durchführung sind zwar Trennungen großer Erdmengen beträchtlich erleichtert worden, doch war hier ein Material zu bearbeiten, dessen Oxidgehalt über 120 kg betragen würde. In einer ersten Stufe sollte daher ein etwa 99-prozentiges Produkt angestrebt und damit eine Vereinheitlichung der einzelnen Anteile erreicht werden, um dann in einer zweiten Stufe wenigstens mit einem Teil zu einem Produkt von angenähert 99.9% zu gelangen.

Ergebnisse und Diskussion

Die Charakterisierung der Trennwirkung erfolgte wieder durch die effektiven Trennfaktoren β_{eff} (Mittelwerte, Zahl der Einzelmessungen in Klammer). Wie in lit. [4] gezeigt, ergibt sich dieser Wert aus der Zusammensetzung von 2 aufeinanderfol-

geden Fraktionen einer Reihe als Quotient der Konzentrationsverhältnisse; ist das Hauptelement genügend angereichert, entspricht er angenähert dem Verhältnis der Gehalte der Verunreinigung. Für die Trennung ergab sich Übereinstimmung mit den früher gefundenen Regelmäßigkeiten; der Wert war am Beginn einer Reihe am höchsten und nahm innerhalb der Reihe ab: β_{eff} (38; 1. und 2. Fraktion) = 2.45, β_{eff} (152; alle Fraktionen) = 1.51. Hierdurch erklärt sich die günstige Wirkung der Methode der Teilreihen. Vergleicht man mit dem Wert der Magnesiumdoppelnitratfraktionierung $\beta_{\text{eff}} = 2.14$ (für die 1. und 2. Fraktion; [5]), so erweisen sich die Ammoniumdoppelnitrate bei Reindarstellung des Neodyms wirksamer als die Magnesiumsalze (für die Lanthan-Reindarstellung wurde dies bereits früher gefunden [2]). Entscheidend wäre hier allerdings der Vergleich der β -Werte als dem entsprechend gebildeten Quotienten für Lösung und Kristalle einer Fraktion. Es ist geplant, diese Größe für alle bearbeiteten Systeme zu bestimmen. Für die Trennung Sm/Nd konnten keine β_{eff} -Werte bestimmt werden, doch ist diese sicher wesentlich besser als die von Nd und Pr.

Die γ -Werte (Quotient von Nd/Pr in den Lösungen der Spitzenfraktionen aufeinanderfolgender Reihen; vgl. Lit. [4]) scheinen obige Feststellung zu bestätigen: $\gamma(31) = 0.83$ für die Ammonium-gegenüber $\gamma = 0.88$ für die Magnesiumdoppelnitrate [5]. Die aus γ zu berechnende Wiederkehrzahl (Zahl der auf eine Entnahme folgenden Reihen, nach denen die Spitzenfraktion wieder die gleiche Zusammensetzung hat) $n = -\log \beta_{\text{eff}}/\log \gamma$ [5] ergibt sich theoretisch zu 4.8, praktisch wurden 6–8 gefunden.

Auf Grund dieser günstigen Trennwirkung der Ammoniumdoppelnitrat-Kristallisation konnte mit vertretbarem Aufwand aus dem Einsatz von 125 kg Seltenerdoxid mit etwa 86% Nd (entsprechend 416 kg Doppelsalz) 83.1 kg Nd_2O_3 98–99% in Form von Ammoniumdoppelnitrat gewonnen werden; 20 kg davon ergaben schließlich in nur 138 Reihen 15 kg Nd_2O_3 mit einer Reinheit von 99.9%. Hiermit wird die Brauchbarkeit der fraktionierten Kristallisation für die Auftrennung großer Seltenerdmengen im Labor, auch zur Gewinnung von reinstem Material, erneut bestätigt, wobei wiederum gesichert wurde, daß die Wirksamkeit der Trennung mit steigender Reinheit nicht abnimmt.

Experimentelles

A) Vorreinigung von Nd-NH₄-Nitrat

Ausgangsmaterial

Zunächst wurden alle vorhandenen als NH₄-Doppelnitrate (DN) festgestellten Fraktionen eingesetzt, sofern ihr Gehalt an Nd größer als ihr Gehalt an Pr war; es war daher auch mit La und Sm zu rechnen. In den Gefäßen vorhandene Kristalle wurden scharf abgesaugt und gewogen (Faktor auf Oxid: 0.3 minus 3% wegen Restfeuchtigkeit). Für die gesättigten Lösungen wurde mit 0.46 g SE_2O_3 /ml gerechnet, in den ungesättigten Lösungen wurde der SE-Gehalt analytisch bestimmt: aus 1 ml wurde das Oxalat gefällt, zum Oxid verglüht und auf das Gesamtvolumen umgerechnet. Nitratlösungen wurden nach Bestimmung des Oxidgehalts mit dem gleichen Gewicht NH₄NO₃ versetzt; diverse kleinere Fraktionen wurden dazu zuerst in das Nitrat verwandelt. Hinzu kamen noch Restlösungen (RL) aus der Pr-Reinigung [2] (6.81 kg Oxid). Der berechnete Gesamteinsatz betrug 124.4 kg SE_2O_3 in zunächst 75 verschiedenen Anteilen.

Analyse

Zur Verfolgung der Trennung genügte die angenäherte Konzentrationsbestimmung unter Verwendung eines Tischspektroskops mit Umlenkpriisma bei visuellem Vergleich gegen Eichproben. Verwendete Banden (Wellenlängen nach *Prandtl und Scheiner* [3]): für größere Gehalte an Pr 482 nm, für kleinere 444 nm; die Empfindlichkeit der letzteren Bande betrug im 100 ml Becherglas etwa 0,05% Pr. Für angereichertes Nd wurde mit einem Gehalt der Lösung von 1200 mg SE_2O_3 je 5 ml gerechnet. Die Analysen wurden stets in der Lösung ausgeführt und die Zusammensetzung der zugehörigen Kristalle mit einem zunächst angenommenen Trennfaktor $\beta = 2$ berechnet.

Sm 479 nm war nur bei höheren Gehalten verwendbar, da eine benachbarte, relativ breite Nd-Bande stark stört. Infolge der guten Trennwirkung Sm/Nd ergab sich jedoch noch keine Schwierigkeit.

Trocknung

Nd mit Pr-Kopffaktionen konnte wie üblich neben $CaCl_2$ getrocknet werden oder auch an der Luft, solange bei 24 °C die Luftfeuchtigkeit 70% nicht überstieg. Rein-Nd-Faktionen zerfließen jedoch an Luft von normaler Feuchtigkeit, hier war Trocknung im Exsikkator nötig. Scharf abgesaugte Kristalle hatten je nach Beschaffenheit 1–3% anhaftendes Wasser.

Methodik

Es wurde auf optimale Kristallisation geachtet (gutes Rühren mit Teflonstäben, Erkalten über Nacht, bestmögliche Phasentrennung durch Absaugen der Spitzenfraktionen sowie schleimiger Anteile, ansonsten langes Abtropfen auf Hebebüßen in Zwischengefäße, wodurch das Mitgehen von Kristallen unterdrückt und eine eventuelle Nachkristallisation ermöglicht wird). Zum teilweisen Ausgleich der Unvollkommenheiten der Trennung wurde neben der Hauptreihe (*HR*) wieder mit Teilreihen (*TR*) gearbeitet, wobei die Übertragungen allgemein überlappend erfolgten: die *RL* der vorderen Reihe kamen in die 2. Fraktion der folgenden Reihe, deren Kopffraktion in die vorletzte der vorderen. Es sollte wieder auf Entnahme weniger, einheitlich zusammengesetzter Fraktionen hingearbeitet werden (Methode der konstanten Entnahme): La-haltige Fraktionen (a), Pr-Nd-Faktionen (b), Nd etwa 99% (Hauptprodukt) (c) und Sm-Restlösungen (d).

Verlauf der Trennung

In der Hauptreihe reicherte sich am Kopf Pr, in der *RL* Sm an; letztere wurden in der anschließenden Nd-Sm-*TR* weiter getrennt, die am Schluß laufend Sm-*RL*(d) lieferte. Sobald am Kopf der *TR* das Sm genügend entfernt war, wurden die Kristalle in die *HR* gebracht. Bis Reihe (R) 30 waren 18 Fraktionen in 27 Gefäßen eingesetzt (große Fraktionen wurden solange wie nötig in mehreren Gefäßen parallel kristallisiert). Eine weitere *TR* von der *HR* nahm die La-haltigen Fraktionen auf, an ihrem Kopf wurden La-Pr-Nd-Faktionen als Kristalle entnommen (a). Ab R 39 war Sm aus der *HR* soweit entfernt, daß deren *RL* ein Nd der vorläufigen Endreinheit von etwa 99% lieferten. Diese Lösungen wurden gesammelt, jeweils mehrere von ihnen eingedampft und kristallisiert; die Kristalle wurden als Produkt (c) entnommen.

Mit R 60 waren 20.9 kg eingebracht, die Trennung bestand aus 23 Fraktionen in 38 Gefäßen. Ab R 100 war am Kopf der *TR* 1 La weitgehend entfernt (die La-haltigen Ausgangsfractionen waren zuerst eingebracht worden), sodaß die vordere *TR* nur mehr zur Pr/Nd-Trennung diente; an ihrem Kopf wurden nun mit Pr angereichert Gemische entnommen (b). Das Muster dieser 3 Reihen: Pr-Nd, Nd-Pr und Nd-Sm blieb nunmehr stabil, das Vordringen des Pr war dadurch gut kontrollierbar. Mit R 120 waren 43.5 kg Oxid eingespeist, an reinem Nd bereits 17.3 kg entnommen (stets auf Oxid berechnet). R 160 bestand aus 34 Fraktionen in 53 Gefäßen, 67.7 kg waren eingebracht, 30.5 kg Rein-Nd

entnommen. Die Trennung dehnte sich weiter aus: das Maximum hatte R 265 mit 44 Fraktionen in 87 Gefäßen, fast alles 1-Liter Bechergläser; die Verwendung von Emailtöpfen, wie früher, erwies sich hier als unnötig. Größere Einsätze wurden laufend etwas vorfraktioniert, sie sind als eigene TR mitgezählt. Der Sm-Gehalt nahm rasch ab, es waren 119.3 kg SE_2O_3 im Laufen, die Ausbeute an Nd 99 hatte bereits 50 kg überschritten. Bei allmählicher Verarbeitung dieser großen Einspeisungen nahm die Fraktionenzahl ab, R 360 bestand aus 28 Fraktionen in 41 Gefäßen. Eine neuerliche Zugabe von bereits höher angereichertem NH_4-DN , aus Nd-carbonat hergestellt, brachte den Oxideinsatz auf den berechneten Endwert von 124.4 kg, die Reihe wurde von vorne eingezogen; R 400 hatte noch 17 Fraktionen, mit R 449 war die Trennung zu Ende (bei den letzten Entnahmen von Rein-Nd waren etwa 2% Pr toleriert worden).

Ausbeuten (berechnet auf Oxid):

a) La-Pr-Nd-Franktionen	3.5 kg
b) Nd etwa 40% Pr	21.2 kg
c) Nd 98–99%	83.1 kg
d) Restlösungen, Nd etwa 40% Sm	17.2 kg

125.0 kg SE_2O_3

Das Hauptprodukt, insgesamt 277 kg NH_4-DN , füllte 30 große Gefäße.

Hiermit waren alle vorhandenen Nd-haltigen Ceriterdfaktionen in einheitliche Form gebracht; der durchschnittliche Nd-Gehalt der sehr verschiedenen Anteile des Einsatzes ergab sich aus den Ausbeuten zu etwa 86%.

B) Gewinnung von Reinst- Nd_2O_3

Zur Feinreinigung des oben gewonnenen Nd- NH_4-DN von 98–99% wurde etwa ein Viertel davon eingesetzt (auf Oxid berechnet rund 20 kg). Die Zusammensetzung der Kristalle wurde aus den zugehörigen Lösungen mit $\beta = 3$ berechnet, ein Wert, der nunmehr richtiger schien als der früher verwendete; es ergab sich ein Durchschnittsgehalt des Einsatzes von je 0.9% Pr und Sm.

Analyse

Pr/Nd-Kopffaktionen wurden weiterhin mit dem Spektroskop analysiert. In den entnommenen Lösungen von Reinst-Nd wurden Pr und Sm mit einem Spektrophotometer der Firma JASCO bestimmt, wobei die Banden Pr 444 nm und Sm 402 nm zur Verwendung gelangten. Die Empfindlichkeit betrug mindestens 0.01% für Pr und 0.03% für Sm (Lösung 1:1 verdünnt, Schichtdicke 1 cm). Wo dies möglich war, ergab der Vergleich mit der spektroskopischen Bestimmung im Rahmen ihrer Genauigkeit befriedigende Übereinstimmung.

Methodik

Die allgemeine Technik war wie vorher, meist wurden die ersten beiden Fraktionen abgesaugt. Die Aufteilung in zwei Teilreihen war durch das Problem vorgezeichnet: Pr-Nd (TR 1) und Nd-Sm (TR 2). Am Kopf von TR 1 wurden Pr-Nd-Konzentrate (a) entnommen und im Schutzkasten neben $CaCl_2$ getrocknet. Sobald Sm aus dieser TR genügend entfernt war, sollten nach genügender Fraktionierung die RL als Reinst-Nd (b) entnommen werden; die RL von TR 2 würden das vorhandene Sm aufnehmen (c).

Verlauf der Trennung

Der Gesamteinsatz wurde sehr weitgehend gleich zu Beginn eingebracht, entsprechend der etwas verschiedenen Zusammensetzung der Anteile auf die beiden *TR* verteilt (Sm-ärmere und Pr-reichere *DN* in *TR* 1 und umgekehrt). Bereits nach 10 Reihen war mit 19 Fraktionen in 55 Gefäßen das Maximum der Gefäße erreicht (die Zahl der Fraktionen nahm noch bis auf 22 zu). In *R* 25 wurde erstmals am Kopf von *TR* 1 Nd mit 5.4% Pr entnommen, sowie aus der *RL* Reinst-Nd mit 0.035% Pr und zunächst noch etwa 0.03% Sm; bis *R* 45 waren diese *RL* bereits praktisch Sm-frei. Mit *R* 70 wurde am Kopf von *TR* 1 immer noch Nd mit 7.7 Pr entnommen (konstante Entnahme von a), an Reinst-Nd waren bereits 7.65 kg Nd_2O_3 gewonnen (als *DN*-Lösung). Dessen Menge nahm rasch zu, mit *R* 85 konnte *TR* 2 eingezogen werden. Die zu Beginn mit 5–7% Pr entnommenen Kopffraktionen wurden in einer neuen *TR* nochmals fraktioniert kristallisiert, um die Ausbeute an Reinst-Nd zu erhöhen. Die Kristalle wurden nun mit etwa 8% Pr entnommen, die *RL* vorne in *TR* 1 eingefügt. Mit *R* 110 hatte diese *TR* nur mehr 11 Fraktionen, ab *R* 130 wurde die konstante Entnahme am Kopf aufgegeben, abnehmender Pr-Gehalt zugelassen und die Reihe stufenweise eingezogen. Die Trennung war mit *R* 138 beendet.

Aufarbeitung der Reinst-Nd-Lösungen

Parallel zur Trennung wurden jeweils 3–4 der entnommenen Lösungen gemeinsam mit techn. Oxalsäure gefällt (aus Kostengründen; der Gehalt an Nichterden fällt gegen den der Nd-Fraktionen kaum ins Gewicht). Je ml der gesättigten Lösung wurden 0.7 g Oxalsäuredihydrat in heißem Wasser gelöst (Magnetrührer), etwas Nd-Lösung hinzugefügt, die Keime gut ausgerührt, sodann die ganze Lösung allmählich zugegeben (günstig 400–500 ml heiße Lösung je 21-Becherglas) und gut gerührt. Nach Prüfung auf Vollständigkeit wurde auf fast 21 verdünnt und über Nacht stehen gelassen; auf Abstumpfen der ziemlich sauren Lösung wurde verzichtet, um die Mitfällung von Nichterden zu erschweren. Nach Abdekantieren der klaren Lösung wurde zweimal mit Wasser dekantierend gewaschen und abgesaugt (Weißbandfilter). Der gut abgedrückte Niederschlag wurde nach Waschen mit Alkohol in der Wärme getrocknet und im Muffelofen bei etwa 900 °C verglüht. Lösung und 1. Waschwasser ließ man absitzen und sammelte das restliche Nd-oxalat; es wurde am Schluß, zusammen mit den Filtern vom Absaugen, ebenfalls zum Oxid verglüht. Das erhaltene Nd_2O_3 hatte einen leichten Graustich (ganz reines Nd_2O_3 ist hellblau), hauptsächlich wohl von restlichen Nichterden, da die aus den Resten gewonnene Menge (57 g) stärker grau war.

Aus Lösungen und 1. Waschwasser kristallisierte nach Einengen beim Erkalten NH_4NO_3 aus, mit etwas Oxalsäure verunreinigt; es wurde mit wenig verd. NH_3 durchgearbeitet und scharf abgesaugt. Das Filtrat, welches viel HNO_3 enthielt, ergab nach Neutralisation mit NH_3 weiteres, weniger reines NH_4NO_3 , insgesamt wurden etwa 10 kg NH_4NO_3 zurückgewonnen.

Ausbeuten (die *DN* und *RL* auf Oxid berechnet):

a) Nd- $\text{NH}_4\text{-DN}$ bis 10% Pr	2.01 kg
b) Nd_2O_3 reinst (Pr unter 0.05%, Sm in Anteilen bis 0.03%)	15.01 kg
Nd- $\text{NH}_4\text{-DN}$ 99 (Pr, Sm)	0.94 kg
c) Nd etwa 10% Sm (<i>RL</i>)	1.78 kg
	19.74 kg Oxid

Dank

Für die Überlassung der großen Ceriterdmengen aus dem Nachlaß von *L. Haitinger* bzw. aus der Glühstrumpffabrik in Atzgersdorf (*Auer v. Welsbach*) danke ich herzlich der Familie Dipl. Ing. *Sedlmayer*, Klosterneuburg-Weidling und Herrn Prof. Dr. *P. Ettmayer*, Institut für chemische

Technologie anorganischer Stoffe der TU-Wien (Vorstand Prof. Dr. B. Lux), Herrn Mag. K. Rechthaler danke ich für die Eichung der spektrophotometrischen Bestimmung und für Messungen von Fraktionen der Vorreinigung.

Literatur

- [1] Rossmanith K. (1994) Monatsh. Chem. **125**: 479
- [2] Rossmanith K. (1994) Monatsh. Chem. **125**: 1027
- [3] Prandtl W., Scheiner K. (1934) Z. anorg. Chem. **220**: 107
- [4] Rossmanith K. (1994) Monatsh. Chem. **125**: 415
- [5] Rossmanith K. (1994) Monatsh. Chem. **125**: 691

Received May 3, 1994. Accepted May 16, 1994