

Fraktionierte Kristallisation von Ammonium- und Magnesiumdoppelnitraten der Ceriterden; Bestimmung der Trennfaktoren und Vergleich der Trennwirkung

K. Rossmanith

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

**Fractional Crystallization of Ammonium and Magnesium Double Nitrates of Cerium Earths;
Determination of Separation Factors and Comparison of Separation Efficiency**

Summary. The Separation Factors β for Pr/La, Nd/Pr, and Sm/Nd, characterizing the crystallization of ammonium and magnesium double nitrates under practical conditions, were determined analytically and are discussed. They confirm that La and Pr can be separated better by fractional crystallization of ammonium double nitrates, whereas in the presence of Sm the magnesium double nitrates are preferable.

Keywords. Fractional crystallization of La, Pr, and Nd; Ammonium double nitrates of cerium earths; Magnesium double nitrates of cerium earths; Separation factors of cerium earth double nitrates.

Einleitung

Die Methode der fraktionierten Kristallisation von Seltenerdammmoniumnitraten wurde schon von *Mendelejeff* zur Trennung der leichten Ceriterden angegeben [1]; *Auer v. Welsbach* trennte Neodym und Praseodym über diese Verbindungen und stellte sie erstmals rein her [2, 3]. In jüngerer Zeit wurde das Verfahren von *Smetana* und *Hafner* [4, 5] genauer untersucht. Die Trennung über die Magnesiumdoppelsalze wird bei Anwesenheit der höheren Erdelemente als die beste Methode erachtet [6]; zahlreiche Autoren wendeten sie an, z.B. *Muthmann* und *Weiß* [7], *James* [8, 9] und *Shiokawa* [10]. Bisher wurden im Labor kaum größere Einsätze als etwa 5 kg Erdoxid getrennt [7], wobei im allgemeinen zahlreiche Fraktionen verschiedener Zusammensetzung resultierten, sodaß die Ausbeute an Reinprodukten nicht hoch war; dies wird allgemein als größter Nachteil der Methode angesehen. Insbesondere wurden, wenn man von den Arbeiten von *Smetana* und *Hafner* [4, 5] absieht, kaum Untersuchungen über die zahlenmäßigen Gesetzmäßigkeiten des Fraktionierungsverlaufes angestellt, und die Wirksamkeit der einzelnen Trennungen konnte nicht quantifiziert werden.

In einer Reihe von Arbeiten hat der Autor in letzter Zeit die Methode der fraktionierten Kristallisation aus wäßriger Lösung in großem Maßstab angewendet. Hierbei wurden erhalten (Angaben als Oxid):

- (a) über die Magnesiumdoppelnitrate: Grobtrennung von Ceriterden (Einsatz 115 kg) [11] und 4.6 kg Neodym 99.9% aus 26 kg etwa 94% [12];
- (b) über die Ammoniumdoppelnitrate: 32.5 kg Lanthan besser als 99.9% aus 34.1 kg etwa 97% und 13.5 kg Praseodym 99.5% aus 21.9 kg etwa 66% [13], 83.1 kg Neodym etwa 99% aus 125 kg etwa 86% und 15 kg Neodym 99.9% aus 20 kg etwa 99% [14].

Die Verarbeitung so großer Mengen mit guten Ausbeuten wurde durch eine Reihe von Verbesserungen gegenüber der klassischen Durchführung ermöglicht. Es gelang, bei den Trennungen nur wenige, einheitlich zusammengesetzte Fraktionen zu erhalten.

Zur quantitativen Beschreibung des Trennverlaufs wurde ein mathematisches Schema ausgearbeitet [15], das im Anschluß an *Smetana* [4] auf der Annahme eines Verteilungsgleichgewichts beider Komponenten zwischen Lösung und Kristallen beruht, charakterisiert durch den Verteilungskoeffizienten β . Solange dieser als einigermaßen konstant angesehen werden kann, läßt sich die Stoffverteilung während der fraktionierten Kristallisation nach dem klassischen Dreiecksschema entsprechend einer Binomialverteilung ableiten. Die praktisch durchgeführten Trennungen entsprachen diesem Schema weitgehend, doch erfolgte die zahlenmäßige Beschreibung der Trenngüte durch die effektiven Trennfaktoren β_{eff} entsprechend den Quotienten der Konzentrationsverhältnisse in den Lösungen aufeinanderfolgender Fraktionen, da nur diese während der laufenden Trennung gut zu bestimmen sind.

Nach der Theorie [15] sollten die β_{eff} -Werte den β -Werten als Quotienten der Konzentrationsverhältnisse von Lösung und zugehörigen Kristallen zahlenmäßig gleich sein, aber nur für ideale Ausführung der Kristallisation, Phasentrennung und Stoffüberführung. Infolge von Unvollkommenheiten der praktischen Durchführung sollten die β_{eff} -Werte kleiner sein als die β -Werte der Einzelkristallisation, deren Größe also eine besondere Bedeutung zukommt. Da in der Literatur nur wenige solcher Zahlenangaben zu finden sind, war es Ziel dieser Arbeit, die hierher gehörigen Trennfaktoren β unter den verwendeten praktischen Kristallisationsbedingungen zu bestimmen. Hiermit sollte der theoretische Ansatz erneut überprüft, die Trennwirkung genauer charakterisiert und insbesondere ein exakter Vergleich der Wirksamkeit der Ammonium- und Magnesiumdoppelnitratkristallisation ermöglicht werden. Wegen der zu erwartenden Abhängigkeit von der Konzentration [15] war der Trennfaktor Nd/Pr sowohl mit hochprozentigen Neodym- als auch mit hoch angereicherten Praseodymdoppelnitrat zu bestimmen.

Ergebnisse und Diskussion

Die aus der Analyse von Kristallen und zugehörigen Lösungen erhaltenen β -Werte für die Ammonium- und Magnesiumdoppelnitrate sind zusammen mit der analytisch ermittelten Löslichkeit in Tabelle 1 zusammengefaßt. Zum Vergleich sind, soweit bestimmt, die in den früheren Arbeiten gefundenen β_{eff} -Werte angegeben, bevorzugt

solche, die aus Spitzenfraktionen gewonnen wurden, weil diese den idealen Bedingungen näher kommen sollten. Da diese Werte etwas schwankten, sind die gegebenen Zahlen Mittelwerte aus zahlreichen Bestimmungen.

Tabelle 1. Daten für die Ceriterdtrennung bei der Kristallisation der Magnesium- bzw. Ammoniumdoppelnitrate bei 20° bzw. 18 °C; Löslichkeiten in g Oxid je ml

Trennung	3Mg(NO ₃) ₂ ·2SE(NO ₃) ₃ ·24H ₂ O				2NH ₄ NO ₃ ·SE(NO ₃) ₃ ·4H ₂ O			
	Lösung	β	Löslichkeit	β_{eff}	Lösung	β	Löslichkeit	β_{eff}
Pr/La	99.4% La	1.88	0.203 g	1.73 [11]	98.7% La	3.39	0.379 g	2.00 [13]
Nd/Pr	94.9% Pr	1.98	0.218 g	–	98.7% Pr	2.71	0.429 g	1.91 [13]
	99.2% Nd	2.76	0.217 g	2.14 [12]	98.5% Nd	5.28	0.473 g	2.45 [14]
Sm/Nd	96.7% Nd	6.60	0.227 g	–	97.1% Nd	5.34	0.482 g	–

Vergleich mit Literaturangaben: *Fischer* und *Chalybäus* [16] geben für die Magnesiumdoppelnitrate $\beta(\text{Pr/La})$ zu 2.0 ähnlich dem eigenen Wert; die Trennfaktoren für Nd/Pr und Sm/Nd sind mit 1.67 bzw. 2.5 sicher zu niedrig. Den β -Wert Pr/La (98.7% La) fanden *Smetana* und *Hafner* [5] unter praktischen Bedingungen etwa gleich groß wie obiges β .

Die erhaltenen Werte erlauben folgende Feststellungen:

- 1) Die β -Werte für die Trennungen Pr/La and Nd/Pr sind für die Ammoniumdoppelnitrate wesentlich größer als für die Magnesiumsalze (die β_{eff} -Werte sind allerdings nicht so stark unterschiedlich). Für die Trennung Sm/Nd liegt dagegen der β -Wert für das Magnesiumdoppelnitrat höher; hinzu kommt noch die bessere Kristallisation dieser Salze (die Zahlen für die Ammoniumdoppelnitrate schwankten allerdings etwas, bedingt durch die schwer abzutrennende, relativ zähe Lösung). In Übereinstimmung mit [6] ist also die Magnesiumdoppelnitrat-Kristallisation in Gegenwart von Samarium günstiger.
- 2) Die gefundenen β -Werte für die fraktionierte Kristallisation liegen meist höher als die Trennfaktoren bei der Flüssig-Flüssig-Verteilung (z.B. mit Tributylphosphat für Pr/La 2.5, für Nd/Pr 1.4 [1.7]); man muß aber bedenken, daß hier eine häufige Wiederholung viel leichter durchführbar ist.
- 3) Die β -Werte sind wesentlich größer als die Löslichkeitsunterschiede der reinen Salze erwarten ließen; die Anreicherung der schwerer löslichen Komponente in den Kristallen ist offenbar der entscheidende Vorgang.
- 4) Die Trennfaktoren β der Einzelkristallisation sind, wie nach der allgemeinen Behandlung in [15] zu fordern, den aus Lösungen aufeinanderfolgender Fraktionen ermittelten β_{eff} -Werten ähnlich, liegen aber wegen der Unvollkommenheiten bei der Durchführung der fraktionierten Kristallisation erwartungsgemäß höher als letztere; die Abweichungen sind für die Ammoniumdoppelnitrate größer als für die Magnesiumsalze, was mit der höheren Lösungskonzentration der ersteren zusammenhängen dürfte (die Kristalle wurden in beiden Fällen nicht gewaschen).
- 5) Wie in [15] gezeigt, muß β von der Zusammensetzung abhängen; dies kann an $\beta(\text{Nd/Pr})$ studiert werden. In hochprozentigem Neodymmammoniumnitrat ist der

Trennfaktor fast doppelt so hoch wie für die weitgehend reine Praseodymverbindung; bei den Magnesiumsalzen ist der Unterschied geringer. Diese Abhängigkeit von der Konzentration stimmt mit den Angaben von Smetana [4] für die praktische fraktionierte Kristallisation von Ammoniumdoppelnitraten überein: $\beta(\text{Nd/Pr})$ wurde für 90% Nd zu etwa 3, für über 50% Pr zu 1.8–1.9 gefunden, was etwa den eigenen β_{eff} -Werten entspricht.

Die in [15] gegebene mathematische Behandlung des Verlaufs der fraktionierten Kristallisation kann aber auch bei im Prinzip nicht konstantem β als näherungsweise gültig angenommen werden, da die Anwendung stets nur über mäßige Konzentrationsbereiche erfolgen wird, innerhalb deren sich β nur wenig ändert.

- 6) Für die praktische Anwendung der fraktionierten Kristallisation zur Darstellung reiner Seltenerdverbindungen ist die Tatsache wichtig, daß sich die Trennfaktoren bei weiterer Erhöhung der Reinheit nicht mehr ändern, die Trennung sich also nicht verschlechtert.

Die erhaltenen Zahlenwerte bestätigen die auch im Vergleich mit modernen Trennmethode relativ hohe Wirksamkeit der Kristallisation der Ammonium- bzw. Magnesiumdoppelnitrate für die Trennung von Ceriterdgemischen. Die klassische Methode der fraktionierten Kristallisation dieser Salze in verbesserter Durchführung erweist sich unter Laborbedingungen, wo auf kleinem Raum relativ große Mengen umgesetzt werden können, als geeignet, nicht nur Grobanreicherungen, sondern auch Reindarstellungen von Ceriterden in großem Maßstab rationell auszuführen. Analog wurde für Anreicherungen großer Mengen von Yttererden im Labor die Konkurrenzfähigkeit der klassischen Methode der fraktionierten Zersetzung in abgewandelter Ausführung schon früher nachgewiesen (z.B. Lit. [18], [19]).

Experimentelles

Herstellung von hochprozentigem Pr-Mg-Doppelnitrat (DN)

Die Fraktionierung von Mg-DN-Kopffractionen aus der Nd-Reindarstellung [12] erwies sich als nicht geeignet, da sich Reste von La in der Spitze anreicherten. Daher mußte auf vorhandene NH_4 -DN-Fractionen zurückgegriffen werden [13]. La-freies Material, das insgesamt 385 g Pr_6O_{11} mit etwas über 10% Nd enthielt, wurde in Wasser gelöst und in der Hitze mit NH_3 gefällt; die Niederschläge wurden mehrfach gründlich ausgewaschen. Die Hydroxide aus den parallelen Fällungen wurden vereinigt, in HNO_3 gelöst und 870 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zugegeben, die Lösungen eingengt und kristallisieren gelassen (die Filtrate der NH_3 -Fällungen wurden eingedampft und das NH_4NO_3 teilweise zurückgewonnen).

Die fraktionierte Kristallisation wurde wie üblich durchgeführt, die Verfolgung der Trennung erfolgte durch visuellen Vergleich gegen Eichlösungen mit dem Spektroskop. Nach 4 Reihen war in den Kristallen der Kopffraktion Nd auf weniger als 5% gesunken, was für den vorliegenden Zweck ausreichend erschien. Es wurden 793 g Mg-DN entsprechend 176.4 g Pr_6O_{11} erhalten.

Bestimmung der Trennfaktoren β zwischen Kristallen und Lösung

Hierfür standen neben dem oben gewonnenen hochangereicherten Pr-Mg-DN hochprozentig zur Verfügung: La als Mg-DN [11] und NH_4 -DN [13]; Pr als NH_4 -DN aus [13] sowie Nd-Mg-DN aus [12] und Nd- NH_4 -DN aus [14]. Durch die häufigen Kristallisationen waren sie alle frei von Mg- bzw. NH_4 -Nitrat und laut Analysen formelrein.

Es wurden jeweils 2 parallele Kristallisationen in 250 ml Bechergläsern ausgeführt: zu den Kristallen wurde Wasser gegeben, in der Hitze gelöst (etwa 50 ml Lösung) und unter gutem Rühren erkalten gelassen. Nach Stehen über Nacht wurde bei Raumtemperatur scharf abgesaugt, jedoch nicht gewaschen (bei der wirklichen Trennung vorliegende, praktische Bedingungen). Die Kristalle wurden kurz i.V. getrocknet; der Erdgehalt entsprach den theoretischen Werten für die Zusammensetzungen $3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{SE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{SE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Zunächst wurden für jedes Paar die Gesamtoxidgehalte von Kristallen und Lösungen bestimmt: hierzu wurden Anteile der Kristalle eingewogen bzw. je 1 ml der gesättigten Lösungen mit einer Auswaschpipette abgemessen, in Wasser gelöst bzw. die Lösung verdünnt, mit Ammonoxalat-Oxalsäure in der Hitze gefällt, nach Stehen auf dem Wasserbad und Erkalten über Nacht auf Weißband abfiltriert und zum Oxid verglüht; hieraus ergab sich zugleich die Löslichkeit der DN bei Raumtemperatur. Alle Bestimmungen wurden doppelt ausgeführt und die Mittelwerte genommen; für jede der beiden Kristallisationen resultierte ein solcher Mittelwert.

Sodann wurden die Mengen der untergeordneten Komponente in gewogenen Anteilen der Kristalle bzw. abgemessenen Volumina der gesättigten Lösungen (vor der Messung auf das Doppelte verdünnt) mit einem Spektralphotometer JASCO 7800 bestimmt (Küvette $d = 1$ cm). Die verwendeten Banden waren Pr 444 nm, Nd 521 nm und Sm 402 nm (vgl. Lit. [12], [14]). Mit dem bekannten Gesamtoxidgehalt ließ sich daraus der Prozentanteil der untergeordneten Komponente und der des Hauptbestandteils berechnen; daraus resultierten die Konzentrationsverhältnisse der beiden Phasen. Der Trennfaktor β ergab sich dann als Quotient der Konzentrationsverhältnisse von Lösung und Kristallen, z.B. $(\% \text{Nd} / \% \text{Pr})_{\text{Lös}} / (\% \text{Nd} / \% \text{Pr})_{\text{Kr}}$. Die errechneten β -Werte aus den beiden unabhängigen Kristallisationen stimmten allgemein gut überein (nur für die Trennung Sm/Nd in den NH_4 -DN schwankten sie etwas). In der Tabelle sind die Mittelwerte angegeben.

Literatur

- [1] Mendelejeff D. (1873) Ann. **168**: 59
- [2] Auer v. Welsbach C. (1885) Monatsh. Chem. **6**: 477
- [3] Baxter G. P., Stewart O. J. (1915) J. Am. Chem. Soc. **37**: 518
- [4] Smetana O. (1959) Österr. Chemiker-Ztg. **60**: 44
- [5] Smetana O., Hafner L. (1964) Monatsh. Chem. **95**: 339
- [6] Pearce D. W., Quill L. L. (1946) Inorg. Syntheses **11**: 52
- [7] Muthmann M., Weiß L. (1904) Ann. **331**: 4
- [8] James C. (1913) J. Am. Chem. Soc. **35**: 225
- [9] James C., Grant A. J. (1916) J. Am. Chem. Soc. **38**: 41
- [10] Shiokawa J. (1962) Kogyo Kagaku Zasshi **65**: 528
- [11] Rossmannith K. (1994) Monatsh. Chem. **125**: 479
- [12] Rossmannith K. (1994) Monatsh. Chem. **125**: 691
- [13] Rossmannith K. (1994) Monatsh. Chem. **125**:
- [14] Rossmannith K. Monatsh. Chem.
- [15] Rossmannith K. (1994) Monatsh. Chem. **125**: 415
- [16] Fischer W., Chalybäus W. (1949) FIAT Rev. Ger. Sci. **23**: Anorg. Chem. 45
- [17] Knapp L. L., Smutz M., Spedding F. H. (1956) USEC-ISC 761, zitiert in [4]
- [18] Rossmannith K., Unfried P. (1989) Monatsh. Chem. **120**: 849
- [19] Unfried P., Rossmannith K. (1992) Monatsh. Chem. **123**: 1

Received September 26, 1994. Accepted October 3, 1994