

Extraktion von Lanthaniden mittels Thenoyltrifluoracetone

Von

L. Genow, G. Kassabow und J. Tscholakowa

Aus der Abteilung für Anorganische Chemie des Chemisch-technologischen Instituts, Sofia-Darwenitza (Bulgarien)

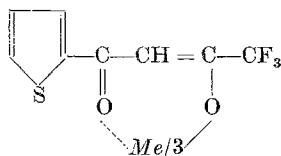
Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 12. August 1965)

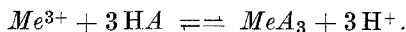
Die Verteilung von $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ zwischen Wasser und Thenoyltrifluoracetone—Benzol-Lösung wurde untersucht und auf Grund der Ergebnisse wurden die Extraktionsgleichgewichtskonstanten berechnet. Dabei wurde festgestellt, daß mit Zunahme der Ordnungszahl des zu extrahierenden Elements die Gleichgewichtskonstante ebenfalls zunimmt. Die Abhängigkeit zwischen der Gleichgewichtskonstanten und dem Metallpotential scheint nicht linear zu sein.

The partition of $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ between water and thenoyl trifluoroacetone—benzene solutions is being investigated. The equilibrium constants of the extractions are calculated from the results obtained. It was noted that with increasing atomic number of the element to be extracted, the equilibrium constant also increases. The relation between the equilibrium constant and the ionic potential seems not to be linear.

Thenoyltrifluoracetone (*TTA*), das ein β -Diketon darstellt, reagiert mit den Lanthaniden unter Bildung von Komplexverbindungen des Typs:



Die Extraktion der Lanthaniden mit *TTA*-Lösungen ist von verschiedenen Autoren¹⁻⁷ studiert worden. Dabei hat man festgestellt, daß die Reaktion nach folgender Gleichung* erfolgt:



Das bedeutet, daß die Extraktion wesentlich vom pH-Wert der Lösung abhängig ist. Systematische Untersuchungen sind aber noch nicht in dieser Richtung veröffentlicht worden. *Keenan* und *Sulle*² untersuchten die Verteilung des Pr^{3+} zwischen einer wäßrigen Lösung (mit Ionenstärke 0,1) und einer *TTA*-Benzol-Lösung (0,2 g mol/l) und haben aus den erhaltenen Ergebnissen die Gleichgewichtskonstante berechnet ($k = 3,3 \pm 0,5 \cdot 10^{-9}$). *Cornish*⁶ hat die Gleichgewichtskonstante bei der Extraktion von Dy^{3+} mit *TTA*-Benzol-Lösung bestimmt. *Dyrssen*⁵ hat die Extraktion von Y^{3+} , La^{3+} , Sm^{3+} , Th^{4+} und UO_2^{2+} mit verschiedenen Extraktionsmitteln untersucht und ist zu dem Ergebnis gekommen, daß die Gleichgewichtskonstante bei der Extraktion der Lanthaniden linear mit der Abnahme des Ionenradius des zu extrahierenden Elements zunimmt.

Diese Schlußfolgerung wurde auf Grund eines begrenzten experimentellen Materials gezogen, weil die Extraktionsgleichgewichtskonstanten noch nicht für alle Lanthaniden bestimmt sind. Deshalb besteht ein großes Interesse, sie für mehrere Lanthaniden zu bestimmen und ihre Abhängigkeit von der Ordnungszahl zu studieren. Diese Frage ist vom Standpunkt der eventuellen Anwendung von *TTA* zur Trennung der Lanthaniden voneinander sehr interessant.

Zu diesem Zweck wurde die Verteilung von Pr^{3+} , Ho^{3+} und Lu^{3+} zwischen einer wäßrigen Lösung mit Ionenstärke 0,1 und einer *TTA*-Benzol-Lösung untersucht. Beim Pr^{3+} wurde auch geprüft, wieweit die neu gewonnenen Ergebnisse mit den in der Literatur veröffentlichten² übereinstimmen.

* $A =$ Anion des *TTA*.

¹ *R. A. Bolomey* und *L. Wisch*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4483 (1950).

² *T. K. Keenan* und *J. F. Sulle*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2184 (1954).

³ *L. B. Magnuson* und *M. L. Anderson*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 6207 (1954).

⁴ *E. K. Haid* — sb. „Chimija jadrenowa garjutschewa“ Dokl. inostranich utschenic na mejd. konf. po mirn. ispolsw. atomnoi energii. Goschimisdat, Moskwa 1956, str. 393. [*E. K. Haid* — Sammelwerk „Chemie der Kernbrennstoffe“, Berichte der ausländischen Gelehrten an der internationalen Konferenz für friedliche Ausnützung der Atomenergie. Staatsverlag, Moskau, 1956, S. 393].

⁵ *D. Dyrssen*, Svensk Kem. Tidskr. **68**, 212 (1956); Реф. Ж. Хим. **1958**, 39303.

⁶ *F. W. Cornish*, Chem. Abstr. **1952**, 11001 a.

⁷ *A. K. Lauruchina* und *Tschuj Pei-zi*, Радиохимия **1**, 530 (1959); Chem. Abstr. **54**, 23620 i.

Die Versuche wurden mit den Nitraten der obengenannten Elemente, die durch Auflösen der entsprechenden Oxide in 0,1 *n*-HNO₃ erhalten wurden, durchgeführt. Die Oxide hatten eine Reinheit von 99,9%, die Salpetersäure war p. a., Thenoyltrifluoracetone (purum) und das Benzol wurde redestilliert. Die Konzentration des *TTA* in der organischen Phase war 0,2 g/mol/l und

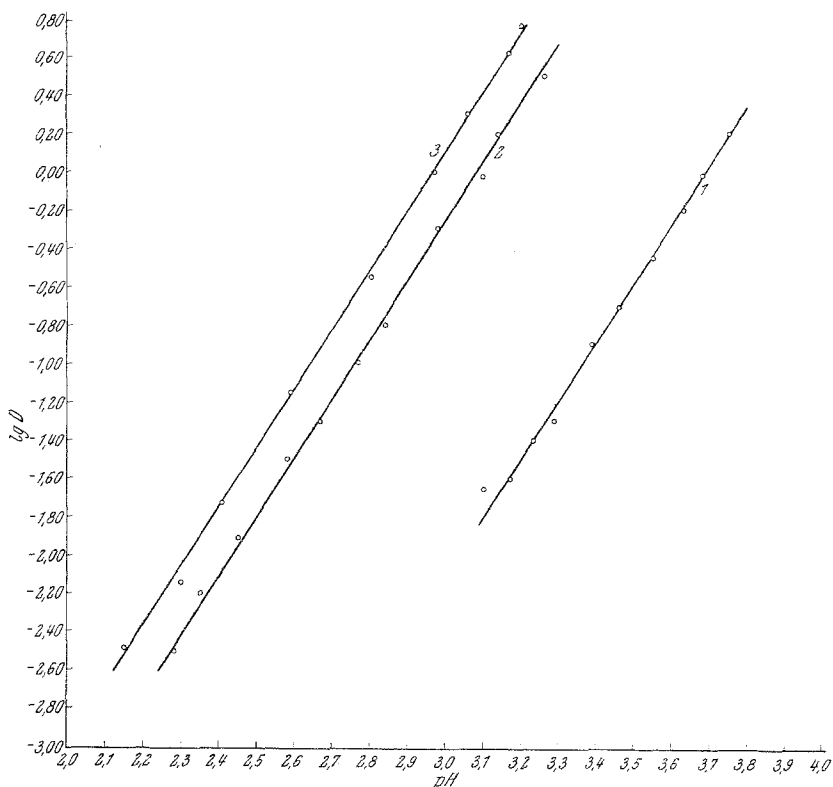


Abb. 1. Verteilung von $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ — (1), $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ — (2) und $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ — (3) zwischen Wasser und 0,2 *m*-*TTA*-Benzol-Lösung

die Anfangskonzentration des entsprechenden Elements in der wäßrigen Phase 200 γ /ml.

Die Extraktion wurde durch ein intensives zehnmütiges Homogenisieren der beiden Phasen in Scheidetrichtern durchgeführt, wobei vorher festgestellt wurde, daß das Gleichgewicht in weniger als einer Minute erreicht werden kann. Nach der Trennung der beiden Phasen wurde in jeder von ihnen die Konzentration des entsprechenden Metalls spektrophotometrisch mit Arsenazo III⁸ bestimmt. Die Gleichgewichtskonzentration von H⁺ wurde mit einem Potentiometer von Typ P-4 mit einer Chinhydronelektrode gemessen.

⁸ J. S. Fritz, M. J. Richards und W. J. Lane, *Analyt. Chem.* **30**, 1776 (1958).

Aus den erhaltenen Ergebnissen wurden der Verteilungskoeffizient (D) und die Gleichgewichtskonstante (k) der Reaktion zwischen dem Metallkation und TTA berechnet.

$$D = \frac{C_{\text{org.}}}{C_{\text{wäßrig}}} \quad k = \frac{[MeA_3] \gamma_{MeA_3} [H^+]^3}{[Me^{3+}] \gamma_{Me} [HA]^3 \gamma_{HA}^3},$$

wobei C_{org} bzw. $C_{\text{wäßrig}}$ die Gleichgewichtskonzentrationen des Metalls in der entsprechenden Phase, γ_{MeA_3} bzw. γ_{Me} die Aktivitäten des Chelats bzw. des Metallkations in der wäßrigen Phase, γ_{HA} die Aktivität des TTA in der organischen Phase sind $[H^+]$ ist die Aktivität

Tabelle 1. Verteilung von $Pr(NO_3)_3$, $Ho(NO_3)_3$ und $Lu(NO_3)_3$ zwischen wäßriger Lösung und 0,2 m - TTA -Benzol-Lösung

Pr			Ho			Lu		
pH	D	$k \cdot 10^{-9}$	pH	D	$k \cdot 10^{-8}$	pH	D	$k \cdot 10^{-7}$
3,1	0,0178	1,11	2,18	0,00126	4,57	2,00	0,0013	1,57
3,17	0,0251	0,97	2,28	0,00316	5,72	2,15	0,0032	1,41
3,23	0,0398	1,02	2,35	0,0063	7,04	2,30	0,00725	1,14
3,29	0,0708	1,19	2,45	0,0122	6,85	2,41	0,0186	1,37
3,39	0,126	1,06	2,58	0,0316	7,20	2,59	0,0692	1,47
3,46	0,199	1,04	2,67	0,0504	6,15	2,80	0,282	1,41
3,55	0,398	1,11	2,77	0,100	6,12	2,97	1,00	1,54
3,63	0,630	1,02	2,84	0,158	4,54	3,06	1,99	1,65
3,68	0,933	1,06	2,98	0,501	7,2	3,17	4,07	1,57
3,75	1,58	0,444	3,10	0,987	6,17	3,20	4,90	1,54
$K_{\text{durchschnittlich}} = 1,00 \cdot 10^{-9}$			3,14	1,585	7,54	$K_{\text{durchschnittlich}} = 1,47 \cdot 10^{-7}$		
			3,27	3,160	3,86			
			$K_{\text{durchschnittlich}} = 6,16 \cdot 10^{-8}$					

von H^+ und die anderen Größen bedeuten die Konzentrationen der entsprechenden Komponenten. Es ist klar, daß zur Berechnung der Werte der Gleichgewichtskonstante die Werte der obengenannten Aktivitätskoeffizienten benützt werden müssen. Für γ_{HA} wurden die Angaben von *King* und *Reas*⁹ verwendet. Die anderen Aktivitätskoeffizienten wurden für konstant gehalten, da die Zusammensetzung der wäßrigen und organischen Phase unveränderlich ist und außerdem die Aktivitätskoeffizienten der Lanthaniden in der wäßrigen Lösung mit gleicher Ionenstärke fast gleich sind.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Tab. 1 angegeben und auf der Abbildung graphisch dargestellt, die pH-Werte sind auf der Abszisse, $\lg D$ auf der Ordinate aufgetragen.

⁹ *E. L. King* und *W. H. Reas*, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1804 (1951).

Aus der Abbildung ist zu ersehen, daß die Beziehung $\lg D = f(\text{pH})$ eine Gerade mit dem Winkelkoeffizienten 3 ist. Das ist sehr logisch, weil die Zusammensetzung der Komplexverbindung der Formel MeA_3 entspricht. Die Gleichgewichtskonstanten von Pr und Lu unterscheiden sich voneinander, während die von Ho eine Zwischenstellung einnimmt. Man kann also die Schlußfolgerung ziehen, daß mit Zunahme der Ordnungszahl des Elements auch die Gleichgewichtskonstante zunimmt. Andererseits nimmt mit Zunahme der Ordnungszahl der Ionenradius des Elements ab (Lanthanidenkontraktion), d. h. es besteht ein enger Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstanten und dem Ionenradius bzw. dem Ionenpotential. Auf Grund der Ergebnisse bei nur drei untersuchten Elementen ist es unmöglich, eine Schlußfolgerung für einen linearen Zusammenhang zwischen den Werten der Gleichgewichtskonstanten und dem Ionenpotential zu ziehen. Im Gegenteil zu *Dyrssens*⁵ Behauptungen zeigen die Angaben, daß die Gleichgewichtskonstanten der am Anfang der Gruppe stehenden Elemente sich ihrem Werte nach viel mehr von den Elementen, die sich am Ende der Gruppe befinden, unterscheiden. Selbstverständlich benötigen diese vorläufigen Schlußfolgerungen eine zusätzliche experimentelle Überprüfung an einem größeren Kreis von Elementen.