

Extraktion von Lanthaniden mit einer Mischung von Thenoyltrifluoraceton und Tributylphosphat

Von

L. Genov und G. Georgiev

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

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 23. Mai 1967)

Es wurde die Extraktion der Lanthanide Praseodym und Ytterbium mit einer Mischung von Thenoyltrifluoraceton und Tributylphosphat in CCl_4 untersucht. Die experimentellen Daten lassen schließen, daß sich ein gemischter Komplex $M(TTA)_3(TBP)_2$ bildet. Dieser führt zur bedeutenden Erhöhung des Verteilungskoeffizienten — ein Synergenteffekt ist zu erkennen. Die Extraktions-Gleichgewichtskonstante K unterscheidet sich stark von der bei der Extraktion nur mit $HTTA$. Die Benutzung einer Mischung von Extrahenten vermindert die Möglichkeit der Trennung der Lanthanide.

The present work deals with the extraction of the rare earth metals, praseodymium and ytterbium, with a mixture of extracting agents: thenoyltrifluoroacetone and tributylphosphate in CCl_4 . The experimental data show that a mixed complex of the composition $M(TTA)_3(TBP)_2$ is being built. This leads to a considerable increase of the distribution coefficient—there is a synergy effect. The extraction equilibrium constant, K , differs greatly from the one obtained when extraction is carried out only with $HTTA$. The use of a mixture of extracting agents decreases the possibility of separating the lanthanides.

Die Extraktion von Lanthaniden mit Thenoyltrifluoraceton ($HTTA$) ist in einigen früheren Arbeiten untersucht worden^{1, 2}, wobei festgestellt wurde, daß die Extraktions-Gleichgewichtskonstante mit der Ordnungs-

¹ L. Genov, G. Kassabow und J. Tscholakowa, Mh. Chem. **96**, 2005 (1965).

² L. Genov und G. Kassabow, Mh. Chem. **98**, 364 (1967).

Tabelle 1. Verteilung des $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ zwischen der wäßrigen Lösung und 0,2 Mol/l *HTTA-TBP* in CCl_4

Pr			Yb		
pH	<i>D</i>	K_{TS}	pH	<i>D</i>	K_{TS}
0,05 Mol/l <i>HTTA</i> und 0,15 Mol/l <i>TBP</i>					
1,34	0,0079	0,2681	1,29	0,025	1,2270
1,60	0,0562	0,3161	1,43	0,053	0,9663
1,80	0,308	0,3462	1,62	0,236	1,1580
2,02	1,155	0,3576	1,88	1,540	1,2540
2,19	4,160	0,3890	2,09	6,260	1,1950
2,31	6,710	0,2802	—	—	—
$\bar{K}_{TS} = 0,3268$			$\bar{K}_{TS} = 1,1600$		
0,10 Mol/l <i>HTTA</i> und 0,10 Mol/l <i>TBP</i>					
1,24	0,0122	0,2325	1,37	0,115	0,8928
1,40	0,0398	0,2511	1,49	0,288	0,9772
1,52	0,128	0,3526	1,59	0,760	1,2930
1,74	0,640	0,3857	1,79	2,800	0,8874
1,93	2,900	0,4793	1,95	6,340	0,8956
$\bar{K}_{TS} = 0,3334$			$\bar{K}_{TS} = 0,9892$		
0,15 Mol/l <i>HTTA</i> und 0,05 Mol/l <i>TBP</i>					
1,24	0,0129	0,2914	1,31	0,083	1,1610
1,52	0,079	0,2578	1,42	0,169	1,1010
1,63	0,290	0,4428	1,60	0,611	1,1480
1,82	1,000	0,4110	1,74	1,905	1,3610
2,16	7,800	0,3061	1,96	7,600	1,0820
$\bar{K}_{TS} = 0,3418$			$\bar{K}_{TS} = 1,0820$		
0,12 Mol/l <i>HTTA</i> und 0,08 Mol/l <i>TBP</i>					
1,24	0,0124	0,2134	1,31	0,103	1,1170
1,52	0,171	0,4258	1,45	0,234	0,9493
1,67	0,400	0,3534	1,69	1,100	0,9475
1,80	0,780	0,2807	1,77	2,610	1,1800
2,21	15,900	0,3370	1,98	9,100	0,9642
$\bar{K}_{TS} = 0,3221$			$\bar{K}_{TS} = 1,0316$		

zahl steigt. Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse wurde der Schluß gezogen, daß Thenoyltrifluoraceton zur Trennung der Lanthanide benutzt werden kann.

Daher stellten wir uns als Aufgabe, die Extraktion der Lanthanide mit einer Mischung zweier Extraktionsmittel zu untersuchen und abzuschätzen, wie weit die Trennung mit einer solchen Mischung möglich ist.

Diese Frage ist von einer Reihe anderer Autoren³⁻⁸ behandelt worden, welche festgestellt haben, daß der gemischte Komplex die Zusammensetzung $M(TTA)_3S_2^{4-6}$ und $M(TTA)_3S^8$ hat, worin (*TTA*) ein Anion des Thenoyltrifluoracetons bezeichnet; *S* ist ein neutrales Extraktionsmittel vom Typ des Tributylphosphats (*TBP*).

In der vorliegenden Mitteilung bringen wir die Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Extraktion des $Pr(NO_3)_3$ und $Yb(NO_3)_3$ mit einer Mischung von Thenoyltrifluoraceton und Tributylphosphat. Praseodym und Ytterbium wurden als Vertreter der zwei Untergruppen der seltenen Erden benutzt.

Wir verwendeten Thenoyltrifluoraceton (purum) der Firma Fluka AG. Das Tributylphosphat reinigten wir nach der *Pepardschen* Methode⁹. Die Lösungen aus *HTTA* und *TBP* gewünschter Konzentration (0,2 Mol/l) erhielten wir durch deren Auflösung in redestilliertem CCl_4 . Die Ausgangslösungen der Lanthanide mit einer Konzentration von $200 \mu g/cm^3$ bereiteten wir durch Auflösen der Nitrate in 0,1*n*- HNO_3 (p. a.). Wir extrahierten die Proben, indem wir gleiche Volumina der wäßrigen und der organischen Phase untereinander durchschüttelten. Die Metallkonzentration wurde nach Einstellung des Gleichgewichts photometrisch mit Arsenazo III¹⁰ bestimmt. Die Verteilung des Pr^{3+} und Yb^{3+} wurde in Abhängigkeit von der Konzentration der Extraktionsmittel (*HTTA*) und (*TBP*) sowie vom pH der wäßrigen Phase (gemessen mit einem Potentiometer des Typs P-4) untersucht.

Aus den erhaltenen Daten berechneten wir den Verteilungskoeffizienten *D* und die Extraktions-Gleichgewichtskonstante K_{TS} (Tab. 1). Die Beziehung zwischen $\lg D$ und pH der wäßrigen Phase ist in Abb. 1 dargestellt. Die experimentellen Daten sind in guter Übereinstimmung mit der Annahme, daß sich ein gemischter Komplex von der Zusammensetzung $M(TTA)_3(TBP)_2$ bildet. Die Bildung dieses gemischten Komplexes führt zu einer starken Erhöhung des Verteilungskoeffizienten, d. h. zur Erscheinung eines Synergenteffekts. Dabei nimmt die Koordinationszahl des Metalls (Komplexbildner) zu. Während im Komplex $M(TTA)_3$ die Koordinationszahl gleich 6 ist (da jedes Molekül des Thenoyltrifluoracetons zwei Koordinationsstellen besetzt), erhöht sich die Koordinationszahl mit

³ J. G. Cunnninghame, P. Scargill und H. M. Willis, Solvent extraction of praseodymium and neodymium, UKAEA Doc. AERE C/M 215 (1954).

⁴ H. Irving und D. N. Edgington, J. Inorg. Nucl. Chem. **21**, 169 (1961).

⁵ P. G. Manning, Canad. J. Chem. **41**, 658 (1963).

⁶ T. V. Healy, J. Inorg. Nucl. Chem. **19**, 314 (1961).

⁷ T. V. Healy, Nucl. Sci. Engng. **16**, 413 (1963).

⁸ A. K. Lawruchina, L. W. Ūkina und Z. W. Chromtschenko, Akad. Wiss. UdSSR, Werke d. Kommission in analytischer Chemie (Russ.) 1963, 14, 202.

⁹ D. F. Pepard, W. Y. Driskoll, R. J. Sizonen und S. McCarty, J. Inorg. Nucl. Chem. **1957**, 4, 5, 6, 326—333.

¹⁰ S. B. Sawin, Arsenazo III (Russ.), Atomizdat, Moskau, 1966.

der Einbeziehung von zwei *TBP*-Molekülen auf 8. Für die Struktur des gemischten Komplexes ergeben sich verschiedene Möglichkeiten, unter welchen zunächst nicht entschieden werden kann.

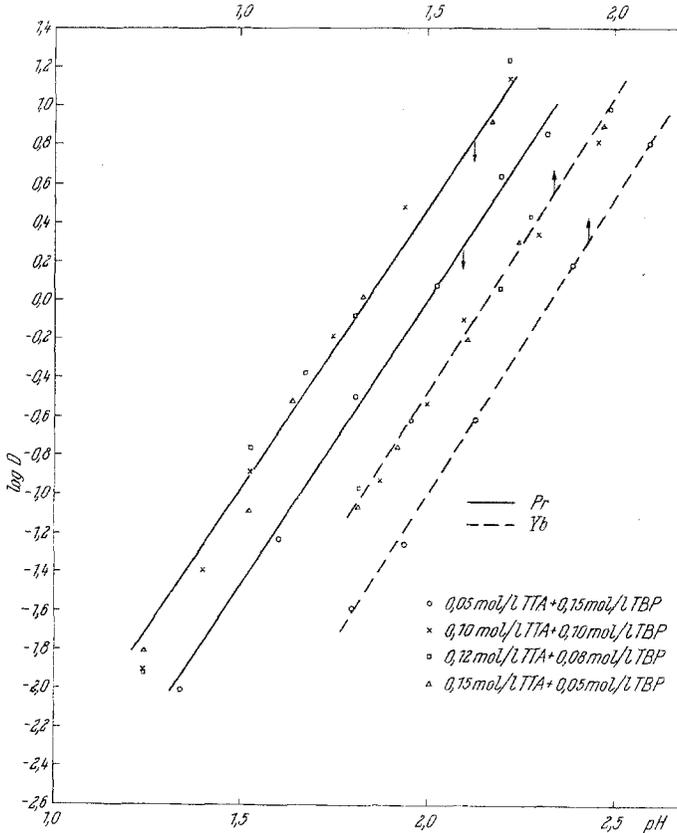


Abb. 1. Verteilung des $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ zwischen der wässrigen Lösung und 0,2 Mol/l HTTA-TBP in CCl_4 .

Auf diese Weise kommen wir zur Schlußfolgerung, daß der Synergenteffekt beim Benutzen von einem chelatbildenden und einem neutralen Extraktionsmittel auf die Koordinationszahlerhöhung des Metalls zurückzuführen ist. Wir sind der Meinung, daß man von diesem Standpunkt auch den Einfluß der verschiedenen Lösungsmittel auf den Extraktionsprozeß betrachten sollte⁶.

Offensichtlich führt die Verwendung einer Mischung von Extraktionsmitteln zur bedeutenden Erhöhung der Extraktions-Gleichgewichtskonstante K_{TS} . Während bei der Extraktion von Pr^{3+} mit HTTA $K_T = 10^{-9}$ ist¹, ist bei seiner Extraktion mit einer Mischung von HTTA und TBP $K_{TS} = 0,33$. Für Yb^{3+} haben wir entsprechend $K_T = 1,5 \times 10^{-7}$

und $K_{TS} = 1$. Eine so starke Erhöhung ist wahrscheinlich auf die Wechselwirkung des *TTA* sowohl mit dem Metallion als auch mit den *TBP*-Molekülen zurückzuführen. Bei Verwendung von Thenoyltrifluoraceton ist das Verhältnis $K_{T_{Yb}}/K_{T_{Pr}} = 1,5 \times 10^2$, bei der Extraktion mit *HTTA* und *TBP* dagegen ca. 3. Die Verwendung einer Mischung von Extraktionsmitteln vermindert offensichtlich die Möglichkeit der Trennung der einzelnen Lanthanide.

Um endgültige Schlußfolgerungen ziehen zu können, müßte man zusätzliche Experimente durchführen. Unserer Meinung nach ist die Frage der Abhängigkeit der Extraktions-Gleichgewichtskonstante K_{TS} von den einzelnen Extraktionskonstanten K_T und K_S dabei auch von wesentlicher Bedeutung.