

Extraktion von Lanthaniden mittels Thenoyltrifluoraceton, 2. Mitt.

Von

L. Genow und G. Kassabow

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

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Oktober 1966)

Die Verteilung von $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, und $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3^*$ zwischen einer wäßrigen Lösung mit Ionenstärke 0,1 und einer 0,2 *M*-Benzollösung des 2-Thenoyltrifluoracetons wurde untersucht. Es wurde festgestellt, daß mit steigender Atomnummer des extrahierten Elements auch die Extraktionsgleichgewichtskonstante zunimmt. Die funktionelle Abhängigkeit des Logarithmus dieser Konstante vom Potential des Metallions könnte mit erster Näherung als linear angenommen werden; daher kann Thenoyltrifluoraceton zur Trennung der Lanthanide benutzt werden.

The distribution of $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ between an aqueous solution with an ionic strength of 0,1 and a 0,2 *M*-benzene solution of 2-thenoyltrifluoroacetone has been investigated. It was found that with the growing atomic number of the extracted element, the extraction equilibrium constant is also increased. The functional dependence of the logarithm of this constant from the potential of the metal ion could with first approximation be assumed as linear. On the basis of these investigations, thenoyltrifluoroacetone can be used for separating the lanthanides.

In einer früheren Arbeit¹ wurde die Extraktion von $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ in dem System Wasser—Benzollösung des

* Die Redaktion ist mit der Weiterverwendung des Symbols Tu gern einverstanden. Da 5 Elementnamen (im Englischen noch mehr) mit T beginnen und mit m enden, ist die Wahl von Tm — was immer die Argumente der IUPAC gewesen sein mögen — nicht zweckmäßig.

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

2-Thenyltrifluoracetons (*TTA*) untersucht. Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse könnte man annehmen, daß die Abhängigkeit der Extraktions-Gleichgewichtskonstanten von der Atomnummer, bzw. vom Potential des Metallions, nicht linear ist.

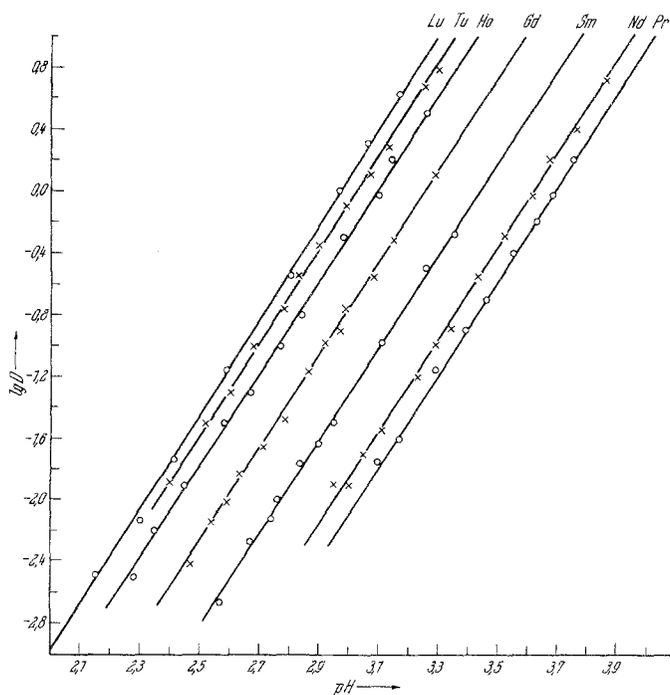


Abb. 1.

Außer einigen auf diesem Gebiet veröffentlichten Arbeiten²⁻⁴ ist keine systematische Untersuchung über die Extraktion der Lanthanide mittels *TTA* durchgeführt worden, was eine Prognose über die optimalen Bedingungen ihrer Extraktionstrennung mittels dieses ziemlich weit verbreiteten Reagens unmöglich macht. Demzufolge mußte die Verteilung noch einige Elemente — Nd(3+), Sm(3+), Gd(3+), und Tu(3+) — zwischen der wäßrigen Lösung ihrer Nitrats mit Ionenstärke 0,1 und der 0,2 *M*-Benzollösung des *TTA* untersucht werden. Die Experimentalmethode und die Bearbeitung der erhaltenen Daten stimmen mit der früher beschriebenen Arbeitsweise¹ überein.

² D. Dyrssen, Svensk Kem. Tidskr. **68**, 212 (1956); Реф. Ж. ХИМ. **1958**, 39303.

³ T. K. Keenan und J. F. Suttle, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2184 (1954).

⁴ F. W. Cornish, Chem. Abstr. **1952**, 11001 a.

Die Verteilungskoeffizienten (D) und die entsprechenden Extraktions-Gleichgewichtskonstanten (K) sind in Tab. 1 systematisiert worden, während Abb. 1 die funktionelle Abhängigkeit des Logarithmus der D -Werte von dem Gleichgewichtswert des pH $\lg D = f(\text{pH})$ darstellt, wobei auch die Daten über Pr, Ho, und Lu¹ benutzt wurden.

Auf Abb. 2 wird die Abhängigkeit des Logarithmus der Extraktions-Gleichgewichtskonstante vom Potential (e) des entsprechenden Ions gezeigt ($e \sim \frac{1}{r}$, wobei r der Ionenradius ist).

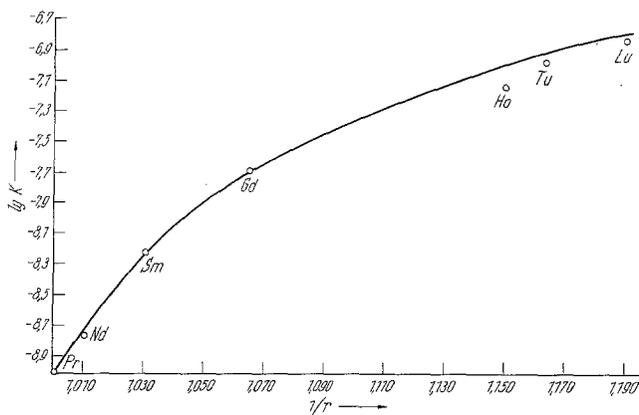


Abb. 2.

Offensichtlich sind die Winkelkoeffizienten der Geraden $\lg D = f(\text{pH})$ für alle untersuchten Elemente annähernd gleich 3. Dieser Wert stimmt mit der Auffassung von der Bildung von Chelatverbindungen des Typs MeA_3 ($Me =$ dreiwertiges Lanthanidion, $A =$ Anion des Thenoyltri-fluoracetons) gut überein. Außerdem nimmt der Wert der Extraktions-Gleichgewichtskonstante K mit Vergrößerung des Ionenpotentials zu. Die Tatsache aber, daß die Funktionen $K = f(e)$ und $\lg K = f(e)$ nicht streng linear sind, sondern nur in erster Näherung, spricht dafür, daß der mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten K charakterisierte Extraktions-prozeß nicht nur vom Radius und der elektrischen Ladung des Ions abhängt², sondern offenbar auch von der Struktur der Elektronenhülle beeinflusst wird. Die Anzahl der Elektronen in der inneren 4f-Schale unterscheidet sich für die verschiedenen Lanthanide, bzw. ihre Ionen, und führt allmählich mit Auffüllung der Schale zur Verminderung des Ionenradius („Lanthaniden-Schlumpfung“) sowie zu einer Änderung der Polarisationswirkung der entsprechenden Ionen. Dementsprechend wächst mit steigender Atomnummer auch die Extraktions-Gleichgewichtskonstante an, aber als Folge des Einflusses der 4f-Elektronen auf die Polarisations-

Tabelle 1. Verteilung von Nd(NO₃)₃, Sm(NO₃)₃, Gd(NO₃)₃ und Tu(NO₃)₃ zwischen der wäßrigen Lösung und der 0,2 M-TTA-Benzollösung

Nd		Sm		Gd		Tu	
pH	D	pH	D	pH	D	pH	D
2,95	0,0126	2,57	0,00218	2,47	0,00380	2,40	0,0132
3,00	0,0126	2,67	0,00536	2,54	0,00713	2,52	0,0316
3,05	0,0199	2,74	0,00758	2,59	0,0089	2,60	0,050
3,11	0,0288	2,76	0,00976	2,63	0,0149	2,68	0,100
3,23	0,0630	2,84	0,0174	2,71	0,0222	2,78	0,174
3,29	0,100	2,90	0,0229	2,78	0,0330	2,83	0,288
3,34	0,132	2,95	0,0316	2,86	0,0502	2,90	0,446
3,43	0,282	3,11	0,105	2,92	0,105	2,99	0,794
3,52	0,510	3,26	0,316	2,97	0,126	3,07	1,021
3,61	0,932	3,35	0,575	2,99	0,174	3,13	1,065
3,67	1,58	3,40	0,758	3,08	0,274	3,25	4,680
3,76	2,51			3,15	0,478	3,30	6,025
3,86	5,10			3,29	1,27		

$K_{\text{mit.}} = 1,74 \cdot 10^{-9}$ $K_{\text{mit.}} = 6,08 \cdot 10^{-9}$ $K_{\text{mit.}} = 2,05 \cdot 10^{-8}$ $K_{\text{mit.}} = 1,04 \cdot 10^{-7}$

wirkung der Ionen ist die Abhängigkeit $\lg K = f\left(\frac{1}{r}\right)$ nicht linear. Aus Abb. 2 sieht man, daß der Einfluß der 4f-Elektronen bei den Lanthaniden mit niedriger Atomnummer stärker ausgeprägt ist, was den wohlbekannten Unterschied im Verhalten der zwei Lanthanidgruppen auch hier illustriert. Als Kriterium für die Möglichkeit, daß ein Extraktionsmittel zur Trennung zweier Elemente X und Y benutzt werden könnte, dient der Trennungskoeffizient β , definiert mit dem Verhältnis:

$$\beta = \frac{D_x}{D_y}$$

wo D_x und D_y die Verteilungskoeffizienten der Elemente X und Y sind.

Tabelle 2. Trennungskoeffizienten β benachbarter Lanthanidelemente

Elemente	β	Elemente	β
Nd/Pr	1,70	Dy/Tb	1,40
Pm/Nd	1,94	Ho/Dy	1,37
Sm/Pm	1,85	Er/Ho	1,35
Eu/Sm	2,13	Tu/Er	1,25
Gd/Eu	1,58	Yb/Tu	1,21
Tb/Gd	1,56	Lu/Yb	1,17

Tab. 2 zeigt die Werte der Trennungskoeffizienten β für benachbarte Lanthanide.

An ein Extraktionsmittel, das zur Trennung von Lanthaniden benutzt werden soll, darf man keine übertriebenen Anforderungen bezüglich einer Selektivität stellen. Es ist wohlbekannt, daß sich die Werte der Gleichgewichtskonstanten für chemische Reaktionen, an denen Nachbarlemente aus dieser Gruppe teilnehmen, nur um den Faktor 2 bis 3 zu unterscheiden pflegen⁵. Man müßte also erwarten, daß auch bei Verteilungsprozessen, die ihrem Wesen nach Bildungsprozesse einer chemischen Verbindung sind, der maximale Unterschied zwischen den Gleichgewichtskonstanten zweier Nachbarlemente nicht die angezeigten Werte übertrifft. In diesem Sinne müssen die Daten aus Tab. 2 als vollkommen befriedigend angesehen werden; sie zeigen, daß Thenoyltrifluoraceton zur Extraktionstrennung von Lanthaniden, speziell Elementen der Ceriumuntergruppe, geeignet ist.

Ähnliche Unterschiede beobachtet man bei Trennungen in der Cerium- und Yttriumuntergruppe auch beim Benutzen anderer Extraktionsmittel, wie z. B. Tributylphosphat⁶.

⁵ G. W. Korpussow und E. N. Patruschewa, Экстракция методов раздел редкоземельных элементов — „Редкоземельные элементы“, А. Н. СССР (1963).

⁶ D. F. Peppard, G. W. Mason, W. J. Driscoll und R. Y. Sironen, J. Inorg. Nuclear Chem. 7, 282 (1958).