

Extraktion der Seltenen Erden mit Tributylphosphat

Von

L. Genow und M. Sachariewa

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

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 22. April 1968)

Es wurde die Extraktion von $Gd(NO_3)_3$ und $Yb(NO_3)_3$ mit *TBP* in Abhängigkeit von der Nitrationenkonzentration untersucht. Nach der Methode von *Fomin* wurden die Stabilitätskonstanten für die Komplexe zwischen Metall und Nitration in der wäßr. Phase bestimmt. Auf Grund der Infrarotspektren von $Ce(NO_3)_3 \cdot 3 TBP$, $Pr(NO_3)_3 \cdot 3 TBP$, $Gd(NO_3)_3 \cdot 3 TBP$, $Yb(NO_3)_3 \cdot 3 TBP$ und $Lu(NO_3)_3 \cdot 3 TBP$ wurde gefunden, daß die Festigkeit der Bindung zwischen Metall und Phosphorylsauerstoff sich mit Erhöhung der Ordnungszahl vermindert. Durch Gegenüberstellen der Ergebnisse über die Komplexbildung in der wäßr. Phase einerseits und die Beständigkeit der Komplexe in der org. Phase andererseits kann man das Maximum der Kurve Verteilungskoeffizient/Ordnungszahl, welches bei niedriger Acidität auftritt, erklären.

The extraction of $Gd(NO_3)_3$ and $Yb(NO_3)_3$ with tributyl phosphate (*TBP*) has been studied in dependence on the nitrate ion concentration. The metalnitrate ion complex stability constants in aqueous solution have been determined according to a method proposed by *Fomin*. From the IR spectra of $Ce(NO_3)_3 \cdot 3 TBP$, $Pr(NO_3)_3 \cdot 3 TBP$, $Gd(NO_3)_3 \cdot 3 TBP$, $Yb(NO_3)_3 \cdot 3 TBP$ and $Lu(NO_3)_3 \cdot 3 TBP$ a decrease of the strength of the metal-phosphoryl oxygen bond with increasing atomic number was deduced. Comparison of the results of complex formation in aqueous solution with those of complex stability in organic solution provides a possibility to explain the maximum in the distribution coefficient/atomic number curve found at low acidities.

Eine große Anzahl der in der letzten Zeit in der Literatur erschienenen Veröffentlichungen betreffen die Untersuchung der Extraktion und der Verteilungsgesetzmäßigkeiten der Seltenen Erden in dem System Tributylphosphat—Salpetersäure¹⁻⁶. Die Mehrzahl der Autoren studieren die Gesetzmäßigkeiten bei der Extraktion mit reinem Tributylphosphat (*TBP*) und hohen Konzentrationen an Salpetersäure (8—18*m*), wobei sie in den meisten Fällen festgestellt haben, daß der Verteilungskoeffizient monoton mit Konzentrationserhöhung der Salpetersäure zunimmt.

Bei niedrigeren Konzentrationen der Salpetersäure geht die Abhängigkeit Verteilungskoeffizient—Ordnungszahl bei Gadolinium über ein Maximum². Ein ähnlicher Gang dieser Abhängigkeit wurde auch von uns festgestellt.

Mit dem Zweck, die Ursachen dieser Erscheinung klären zu können, stellten wir uns als Aufgabe, die Komplexbildung sowohl in der organischen wie auch in der wäßrigen Phase zu untersuchen.

In der org. Phase studierten wir die Komplexbildung mittels Infrarotspektroskopie. Die IR-Spektren der Komplexe von Ce, Pr, Gd, Yb und Lu mit *TBP* registrierten wir mit dem Spektrophotometer UR-10 im Gebiet von 700—3300 cm^{-1} (Prismen aus NaCl und LiF). Die Komplexe der Seltenen Erden mit *TBP* erhielten wir nach der Sättigungsmethode und durch direkte Synthese. Das *TBP* wurde nach der von *Peppard*² vorgeschlagenen Methode gereinigt. Als Verdünnungsmittel haben wir bidestillierten CCl_4 verwendet.

¹ *D. F. Peppard, J. P. Faris, P. R. Gray und G. W. Mason, J. Physic. Chem.* **57**, 294 (1953); *B. Foos und H. Wilhelm, JSC-695, (USEC) July* (1954); *T. V. Healy und H. A. C. McKay, Trans. Faraday Soc.* **52**, 633 (1956); *D. Scargill, K. Alcock, J. M. Fletcher, E. Hesford und H. A. McKay, J. Inorg. Nucl. Chem.* **4**, 304 (1957); *E. Hesford, E. E. Jackson und H. A. C. McKay, J. Inorg. Nucl. Chem.* **9**, 279 (1959).

² *D. F. Peppard, W. Y. Driscoll, K. J. Sironen und S. McCarty, J. Inorg. Nucl. Chem.* **7**, 326 (1957).

³ *V. V. Fomin, R. E. Kartuschowa und T. P. Rudenko, J. Neft. Khim. (UdSSR)* **3**, 2117 (1958).

⁴ *P. N. Patkin, V. V. Bereskina und N. M. Prutkova, Izv. Timiryaz. S. Kh. Akad. No.* **3**, 196 (1960); *A. Musil und G. Weidmann, Z. analyt. Chem.* **172**, 32 (1960); *E. E. Kriss und Z. A. Scheka, J. Neorg. Khim. (UdSSR)* **5**, 2819 (1960); *S. M. Khopkar und A. K. De, Analyt. Chem.* **32**, 478 (1960); *V. A. Michajlow, V. G. Torgov und N. F. Melechina, J. Neorg. Khim. (UdSSR)* **6**, 1457 (1961).

⁵ *N. E. Brezhnewa, V. I. Levin, G. V. Korpussov, E. N. Patruschewa, N. M. Man'ko und L. T. Khoroschenko, Radiokhimiya (UdSSR)* **6**, 3265 (1964).

⁶ *G. Werner, J. Pritzkow, O. Wildner und H. Holzappel, J. Less-Common Metals* **10**, 323 (1966); *J. A. Gray und M. Smutz, J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 2015 (1966); *E. B. Mikhlin und G. V. Korpussov, J. Neorg. Khim. (UdSSR)* **12**, 1633 (1967).

Es ist bekannt, daß Verbindungen welche eine Phosphorylgruppe enthalten, mit anorganischen Salzen eine starke Koordinationsbindung bilden^{7, 8}:

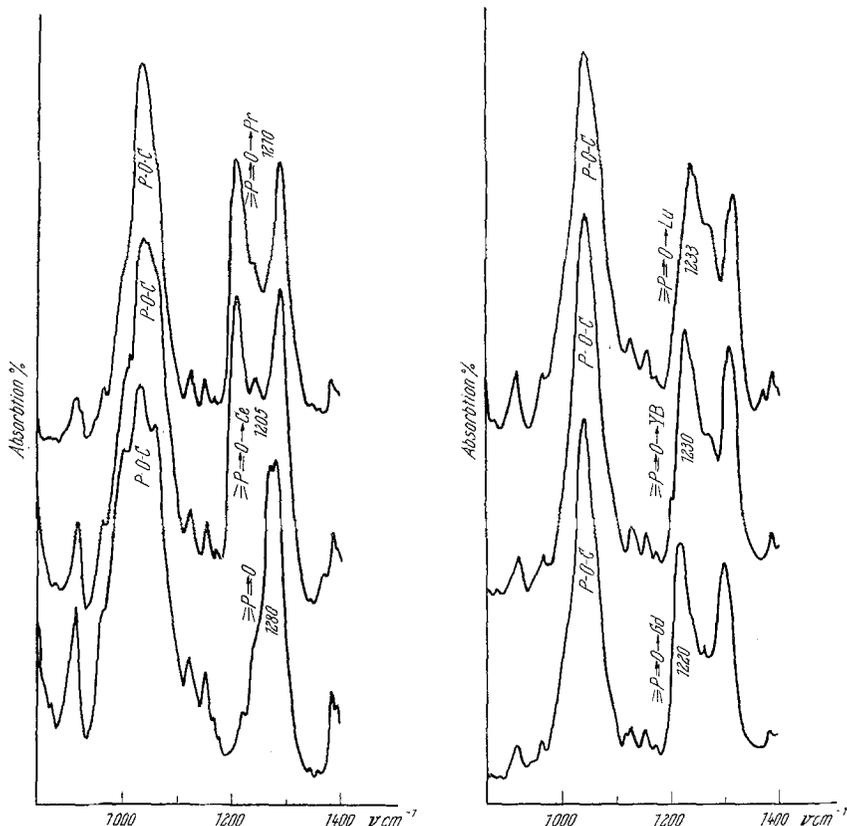
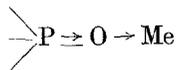


Abb. 1. Absorptionsspektren in dem Gebiet 900—1400 cm^{-1}

Die Bande der Valenzschwingung der Gruppe $\text{P}=\text{O}$ in reinem *TBP* erscheint bei 1280 cm^{-1} (Abb. 1), während mit der Komplexbildung eine Verschiebung dieser Bande in Richtung niederer Frequenzen stattfindet.

Als Maß der Bindungsfestigkeit haben wir den Unterschied zwischen beiden Frequenzen der Valenzschwingungen angenommen:

$$\Delta \nu = \nu_1 - \nu_2$$

ν_1 — ist die Valenzschwingung der Gruppe $\text{P}=\text{O}$ in reinem *TBP*

ν_2 — ist die Valenzschwingung der Gruppe $\text{P}=\text{O}$ im Komplex.

⁷ L. I. Katzin, J. Inorg. Nucl. Chem. **20**, 300 (1961); **24**, 245 (1962).

⁸ H. Bostian und M. Smutz, J. Inorg. Nucl. Chem. **26**, 825 (1964).

So wurden auf Grund der Infrarotspektren der untersuchten Systeme folgende Frequenzen (in cm^{-1}) gefunden:

Tabelle 1. Abhängigkeit zwischen den Frequenzen der Valenzschwingung und der Ordnungszahl

System	Bindung	$\nu \text{ cm}^{-1}$	$\Delta \nu \text{ cm}^{-1}$
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{TBP}$	$\equiv \text{P} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{Ce}$	1205	75
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{TBP}$	$\equiv \text{P} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{Pr}$	1210	70
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{TBP}$	$\equiv \text{P} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{Gd}$	1220	60
$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{TBP}$	$\equiv \text{P} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{Yb}$	1230	50
$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{TBP}$	$\equiv \text{P} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{Lu}$	1233	47

Die graphische Abhängigkeit $\Delta \nu - z$ ist auf Abb. 2 wiedergegeben. Aus Tab. 1 und Abb. 2 sieht man, daß Cer die größte Verschiebung aufweist, d. h., die Bindung zwischen Cer und Sauerstoff in dem Komplex besitzt die größte Festigkeit. Mit Vergrößerung der Ordnungszahl beobachtet man, daß die Bindung zwischen Metall und Sauerstoff des *TBP* geschwächt wird.

Daraus ersieht man, daß in der organischen Phase eine monotone Stabilitätsverminderung des Komplexes $\text{Me}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{TBP}$ zu beobachten ist. Es folgt daraus, daß sich mit Ordnungszahlvergrößerung auch der Verteilungskoeffizient monoton vermindern müßte. Die Tatsache, daß bei niedrigeren Aciditäten der Verteilungskoeffizient über ein Maximum geht, bedeutet, daß in der wäßrigen Phase gewisse Prozesse stattfinden, welche zu seiner Vergrößerung mit steigender Ordnungszahl führen. Wahrscheinlich wird dies von der Assoziation zwischen Metall und Nitrationen verursacht. Dementsprechend haben wir die Assoziationsprozesse in der wäßrigen Phase nach der von *Fomin* vorgeschlagenen Methode³ untersucht.

Zu diesem Zweck bestimmten wir die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten *D* von der Nitrationenkonzentration bei konstanter Ionenstärke (~ 2).

Die Ionenstärke wurde mit HClO_4 p. a. konstant gehalten. Die Konzentration des Metalls in der org. bzw. in der wäßr. Phase bestimmten wir mit Arsenazo III⁹. Die Ausgangskonzentration des Elements aus der Gruppe der Seltenen Erden in der wäßr. Phase war 200 mg/cm^3 .

Zur Berechnung der Stabilitätskonstanten β_1 , β_2 und β_3 benutzen wir folgende Gleichung:

⁹ S. B. Savvin, Atomizdat., Moskau 1966, Arsenazo III (Russ.).

$$S = \frac{1}{K} + \sum \frac{\beta_i}{K} [\text{NO}_3^-]^i = K' + \sum j [\text{NO}_3^-]^j,$$

wo

$$S = \frac{[\text{NO}_3^-]^3 [\text{TBP}]^3}{D}; \beta_i = \frac{Me(\text{NO}_3)_i}{1 + \sum \beta_i [\text{NO}_3^-]^i}$$

K ist hier die Gleichgewichtskonstante der Extraktion.

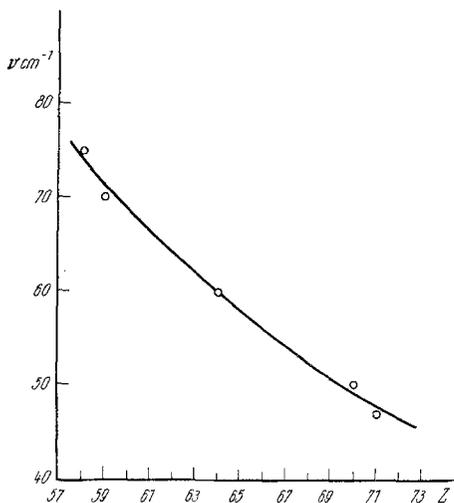


Abb. 2. Abhängigkeit zwischen Ordnungszahl und Frequenz

Die über die Verteilung von Gd^{3+} und Yb^{3+} erhaltenen Daten sind in den Tab. 2 und 3 wiedergegeben.

Die nach dieser Methode erhaltenen Stabilitätskonstanten betragen entsprechend: $\beta_1 = 1$; $\beta_2 = 8,5$ und $\beta_3 = 14$ für Gd; und $\beta_1 = 0$; $\beta_2 = 20,5$; und $\beta_3 = 41$ für Yb. Wenn man diese Ergebnisse mit den für die Stabilitätskonstanten für Cer von *Fomin*³ erhaltenen Werten vergleicht, sieht man, daß mit Vergrößerung der Ordnungszahl β_1 und β_2 zunehmen, während β_3 abnimmt. Die Gleichgewichtskonstante der Extraktion $K \approx 1$.

Dies alles spricht für eine gut ausgeprägte Abhängigkeit zwischen Assoziation und Ordnungszahl der Elemente. Die Assoziationszunahme führt zur Erhöhung der Verteilungskoeffizienten. Dementsprechend wächst der Verteilungskoeffizient als Folge der Assoziation, während er andererseits wegen Stabilitätsabnahme des Komplexes in der organischen Phase fällt. Bei den Elementen der Cer-untergruppe ist der Einfluß der Assoziation überwiegend, was zur Erhöhung des Verteilungskoeffizienten führt, während bei den Elementen der Yttrium-untergruppe der zweite Faktor stärker ist, nämlich die Stabilität der Komplexe in der organischen Phase. Letztere führt hier zur Verminderung des Verteilungskoeffizienten.

Bei höheren HNO_3 -Konzentrationen ist die Assoziation schon fast vollkommen, weswegen sie kaum einen Einfluß auf den Verteilungskoeffizienten ausüben könnte. Außerdem wird das Metall bei höheren Konzentrationen der Salpetersäure — nach *Brezhneva* und Mitarb.⁵ — auch als komplexe Säure $\text{H}_m[\text{Me}(\text{NO}_3)_{3+m}]$ extrahiert und ihre Konzentration nimmt mit Erhöhung der HNO_3 -Konzentration zu.

Tabelle 2. Verteilung des $Gd(NO_3)_3$ zwischen wäßrigen Lösungen und Lösungen von *TBP*—Tetrachlorkohlenstoff

[H ⁺] Mol/l		[NO ₃ ⁻] Mol/l		<i>TBP</i> Mol/l		HClO ₄ Mol/l	<i>D</i>	<i>S</i>
Ausg.	Gleichg.	Ausg.	Gleichg.	Ausg.	Gleichg.			
2,12	1,94	0,37	0,19	1,1	0,92	1,75	0,0152	0,35
2,20	1,97	0,70	0,47	1,2	0,97	1,50	0,0208	4,56
2,27	1,98	1,02	0,73	1,3	0,91	1,25	0,0275	10,66
2,36	1,97	1,36	0,97	1,4	1,01	1,00	0,0379	24,80
2,47	2,06	1,72	1,31	1,5	1,09	0,75	0,0536	54,32
2,56	2,04	2,06	1,54	1,6	1,08	0,50	0,0665	69,18
2,61	2,09	2,36	1,84	1,7	1,18	0,25	0,0936	108,90
2,66	2,11	2,66	2,11	1,8	1,25	—	0,0933	196,65

Tabelle 3. Verteilung des $Yb(NO_3)_3$ zwischen wäßrigen Lösungen und Lösungen von *TBP*—Tetrachlorkohlenstoff

[H ⁺] Mol/l		[NO ₃ ⁻] Mol/l		<i>TBP</i> Mol/l		HClO ₄ Mol/l	<i>D</i>	<i>S</i>
Ausg.	Gleichg.	Ausg.	Gleichg.	Ausg.	Gleichg.			
2,06	1,92	0,31	0,17	1,1	0,96	1,75	0,0096	0,45
2,02	1,97	0,70	0,47	1,2	0,97	1,50	0,0100	9,48
2,28	2,00	1,03	0,75	1,3	1,02	1,25	0,0163	27,46
2,37	2,00	1,37	1,00	1,4	1,03	1,00	0,0168	65,04
2,48	2,00	1,73	1,25	1,5	1,02	0,75	0,0176	117,76
2,57	2,00	2,07	1,50	1,6	1,03	0,50	0,0192	192,08
2,67	2,05	2,42	1,80	1,7	1,08	0,25	0,0252	291,52
2,76	2,06	2,76	2,06	1,8	1,1	—	0,0233	499,37

Aus diesen Betrachtungen wird klar, daß man bei den Untersuchungen über die Extraktion der Seltenen Erden auch die Zusammensetzung und die Stabilität der Komplexe — sowohl in der organischen, wie auch in der wäßrigen Phase — in Betracht ziehen muß. Um aber eine eingehende Betrachtung erzielen zu können, ist auch der Einfluß der Hydratation des extrahierten Elements in beiden Phasen zu beachten.