

Extraktion von Lanthaniden mit einer Mischung aus Tri-*n*-butylphosphat und Di-*n*-butyl-butylphosphonat

Von

L. Genov und G. Georgiev

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

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Februar 1969)

Die Extraktion der Seltenen Erden Praseodym und Ytterbium mit einer Mischung von Tri-*n*-butylphosphat und Di-*n*-butylbutylphosphonat in CCl_4 , C_6H_6 und Äthylisobutylketon wird untersucht. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß sich außer den einfachen Komplexen von der Art $\text{Me}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 S_1$ und $\text{Me}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 S_2$ auch gemischte Komplexe wie $\text{Me}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2 S_1 \cdot S_2$ und $\text{Me}(\text{NO}_3)_3 \cdot S_1 \cdot 2 S_2$ bilden. Dies ruft eine Erhöhung der Verteilungskoeffizienten hervor. In diesem Fall gelten

für die Extraktion die Abhängigkeiten $K_{12} = 3 \sqrt[3]{K_{30} K_{03}^2}$ und $K_{21} = 3 \sqrt[3]{K_{30}^2 K_{03}}$. Es wird angenommen, daß beim Benutzen von verschiedenen Typen von Extrahenten diese Abhängigkeiten nicht mehr beobachtet werden können.

*Extraction of Lanthanides by Means of a Mixture of Tri-*n*-butyl Phosphate and Di-*n*-butyl Butylphosphonate*

The extraction of praseodymium and Ytterbium with mixtures of tri-*n*-butylphosphate and di-*n*-butyl butylphosphonate dissolved in CCl_4 , C_6H_6 , and ethyl isobutyl ketone has been investigated. The experimental results lead to the conclusion that besides simple complexes as for instance $\text{Me}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 S_1$ and $\text{Me}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 S_2$ mixed complexes of the type $\text{Me}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2 S_1 \cdot S_2$ and $\text{Me}(\text{NO}_3)_3 \cdot S_1 \cdot 2 S_2$ are also formed and consequently lead to an increase of the distribution coefficients. In this case, the relationships

$K_{12} = 3 \sqrt[3]{K_{30} K_{03}^2}$ and $K_{21} = 3 \sqrt[3]{K_{30}^2 K_{03}}$ will be valid for the extraction. It is assumed that these relationships will change with the use of other solvents for extraction.

In einer Reihe von Fällen, wo anorganische Substanzen mit Gemischen von Lösungsmitteln extrahiert werden, beobachtet man, daß die Verteilungskoeffizienten gegenüber den Komponenten bedeutend erhöht sind. In einer früheren Mitteilung¹ berichteten wir über die Ergebnisse einer Untersuchung der Extraktion von Lanthaniden mit einer Mischung aus Thenoyltrifluoracetone (*TTA*) und Tri-*n*-butylphosphat (*TBP*), bei welcher ein synergistischer Effekt beobachtet wird. Eine ähnliche Erscheinung ist auch bei der Extraktion mit einer Mischung aus zwei neutralen Extrahenten beschrieben worden²⁻⁶. Den Mechanismus dieser Erscheinung erklärte man in den zitierten Arbeiten durch die Bildung gemischter Solvate.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Extraktion von Lanthaniden — $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ — mit einer Mischung aus zwei neutralen Extrahenten. Zu diesem Zweck benutzten wir Tri-*n*-butylphosphat (*TBP*) und Di-*n*-butylbutylphosphonat (*DBBP*). Ersteres haben wir nach der *Pepardschen* Methode⁷ gereinigt, während letzteres von uns hergestellt wurde⁸. Als inerte Lösungsmittel benutzten wir zweimal destill. CCl_4 und C_6H_6 . Außerdem wurden Versuche mit Methylisobutylketon durchgeführt. Die Ausgangslösungen enthielten etwa $200 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ der Elemente, 1,80 g-Ion/l NO_3^- für die Versuche mit $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ bzw. 2,50 g-Ion/l desselben für die Experimente mit $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ — erhalten durch Auflösen von LiNO_3 . Die Extraktion sowie die Untersuchung über die Verteilung von Pr^{3+} und Yb^{3+} haben wir in derselben Weise vorgenommen, wie es in der früheren Mitteilung¹ beschrieben ist.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tab. 1 dargestellt und in Abb. 1 und 2 graphisch veranschaulicht. Die Voruntersuchungen hatten gezeigt, daß der Extraktionsprozeß am besten verfolgt werden kann, wenn man die Extrahenten in einer Konzentration benutzt, die Verteilungskoeffizienten von derselben Größenordnung liefert. So eignet sich z. B. bei der Extraktion von $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 2,0 Mol/l *TBP* ($[\text{S}_{10}]$) in Tetrachlorkohlenstoff; der Verteilungskoeffizient ist dann $D = 0,141$. Denselben

¹ L. Genov und G. Georgiev, Mh. Chem. **98**, 2214 (1967).

² В. В. Фомин, Р. Е. Карпушова, Е. Р. Майорова, Sbornik Ekstrakt. **2**, стр. 37, Москва 1962.

³ В. М. Вдовенко, А. С. Кривохатский, А. В. Чижов, Ж. неорг. хим. **4**, 2363 (1960); Chem. Abstr. **56**: 13 615 a.

⁴ В. В. Фомин, А. Н. Маргунов, И. В. Корбов, Ж. неорг. хим. **5**, 1846 (1960); Chem. Abstr. **56**: 8074 b.

⁵ В. М. Вдовенко и др., Радиохимия **2**, 532 (1960); Chem. Abstr. **56**: 67 g.

⁶ В. М. Вдовенко, А. В. Кривохатский, Ж. неорг. хим. **5**, 494 (1960); Chem. Abstr. **55**: 3176 h.

⁷ D. F. Pepard, W. Y. Driskoll, R. J. Sizonen und S. McCarty, J. Inorg. Nucl. Chem. **4**, 326 (1957).

⁸ G. M. Kosolapoff, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1180 (1945).

Tabelle 1. Extraktion von $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ mit einer Mischung aus Tri-*n*-butylphosphat und Di-*n*-butylbutylphosphonat

| Ion | Lösungs- mittel | Konz. <i>TBP</i> Mol/l | Konz. <i>DBBP</i> Mol/l | Konz. wäbr. Phase $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ | Konz. org. Phase $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ | $D = \frac{C_{oPh}}{C_{wPh}}$ |
|------------------|---|---------------------------|----------------------------|---|--|-------------------------------|
| Pr^{3+} | CCl_4 | 2,00 | 0,000 | 167,0 | 23,6 | 0,141 |
| | | 2,70 | 0,105 | 166,0 | 23,8 | 0,143 |
| | | 1,20 | 0,268 | 164,0 | 23,5 | 0,143 |
| | | 1,00 | 0,335 | 165,0 | 24,0 | 0,145 |
| | | 0,60 | 0,469 | 164,0 | 23,8 | 0,145 |
| | | 0,40 | 0,536 | 165,0 | 24,0 | 0,145 |
| | | 0,00 | 0,670 | 166,0 | 24,0 | 0,144 |
| | C_6H_6 | 2,00 | 0,000 | 169,0 | 29,0 | 0,172 |
| | | 1,50 | 0,155 | 170,0 | 29,2 | 0,172 |
| | | 1,00 | 0,310 | 165,0 | 28,5 | 0,173 |
| | | 0,70 | 0,403 | 167,0 | 28,6 | 0,171 |
| | | 0,40 | 0,496 | 167,5 | 29,0 | 0,173 |
| | | 0,00 | 0,620 | 169,5 | 28,6 | 0,171 |
| | Äthyl- isobutyl- keton (Hexon) | 2,00 | 0,000 | 167,5 | 25,2 | 0,150 |
| | | 1,50 | 0,156 | 167,0 | 25,0 | 0,149 |
| | | 1,00 | 0,312 | 167,0 | 25,5 | 0,152 |
| | | 0,70 | 0,404 | 167,5 | 25,4 | 0,151 |
| | | 0,40 | 0,498 | 167,0 | 25,0 | 0,149 |
| 0,00 | | 0,625 | 167,0 | 25,5 | 0,152 | |
| Yb^{3+} | CCl_4 | 2,00 | 0,000 | 234,0 | 37,6 | 0,161 |
| | | 1,70 | 0,105 | 232,5 | 37,7 | 0,162 |
| | | 1,20 | 0,268 | 234,0 | 37,7 | 0,161 |
| | | 1,00 | 0,335 | 234,0 | 38,0 | 0,162 |
| | | 0,60 | 0,469 | 230,0 | 38,0 | 0,165 |
| | | 0,40 | 0,536 | 232,0 | 38,4 | 0,165 |
| | | 0,00 | 0,670 | 230,0 | 37,6 | 0,164 |
| | C_6H_6 | 2,00 | 0,000 | 224,0 | 47,0 | 0,210 |
| | | 1,50 | 0,155 | 225,0 | 47,5 | 0,211 |
| | | 1,00 | 0,310 | 222,0 | 48,0 | 0,216 |
| | | 0,70 | 0,403 | 223,0 | 47,0 | 0,210 |
| | | 0,40 | 0,496 | 226,0 | 48,0 | 0,212 |
| | | 0,00 | 0,620 | 225,0 | 49,0 | 0,218 |

Verteilungskoeffizienten erhält man bei Verwendung von *DBBP* in einer Konzentration von 0,67 Mol/l ($[S_{20}]$). Dementsprechend sind in Abb. 1

und 2 auf der Abszisse die relativen Konzentrationen $[S_1^1] = \frac{[S_1]}{[S_{10}]}$ und

$[S_2^1] = \frac{[S_2]}{[S_{26}]}$ der Extrahenten S_1 und S_2 eingetragen, d. h. die ent-

sprechenden Kurven stellen Isomolarkurven bei relativen Konzentrationen dar. Wir haben auch feststellen können, daß bei der Extraktion der Lanthanide mit nur einem der beiden Extrahenten einfache Komplexe von der Art $Me(NO_3)_3 \cdot 3 TBP$ bzw. $Me(NO_3)_3 \cdot 3 DBBP$ erhalten werden.

Es ist zu ersehen, daß, wenn die Zusammensetzung der organischen Phase geändert wird, der Verteilungskoeffizient praktisch konstant bleibt.

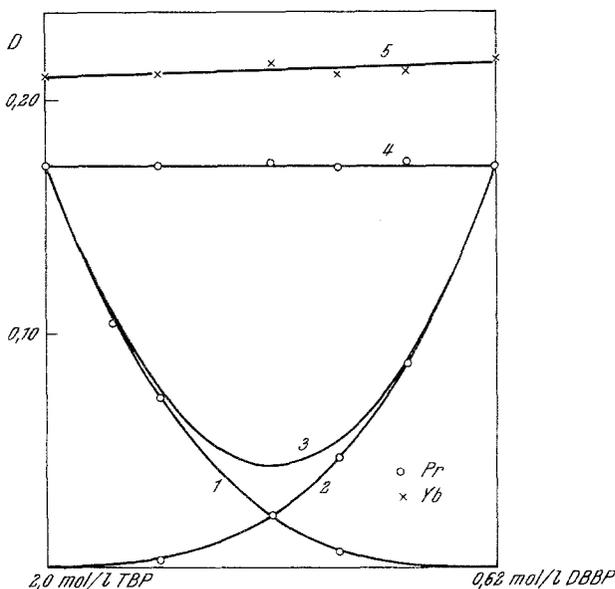


Abb. 1. Verteilung von $Pr(NO_3)_3$ und $Yb(NO_3)_3$ zwischen wäßrigen Lösungen und einer Mischung aus TBP und $DBBP$ in CCl_4

Dabei ist er größer als die Summe der Verteilungskoeffizienten, welche die Extrahenten bei den entsprechenden Konzentrationen haben, wenn sie getrennt verwendet werden. Offensichtlich hat man hier außer mit den einfachen Komplexen $Me(NO_3)_3 \cdot 3 S_1$ und $Me(NO_3)_3 \cdot 3 S_2$ auch mit Komplexen wie $Me(NO_3)_3 \cdot 2 S_1 \cdot S_2$ oder $Me(NO_3)_3 \cdot S_1 \cdot 2 S_2$ zu tun. In diesem Fall kann der Summenverteilungskoeffizient durch folgende Gleichung dargestellt werden:

$$D = K_{30} [S_1]^3 + K_{03} [S_2]^3 + K_{21} [S_1]^2 [S_2] + K_{12} [S_1] [S_2]^2, \quad (1)$$

worin K_{30} , K_{03} usw. scheinbare Extraktionskonstanten sind.

Wenn man in dieser Gleichung die relativen Konzentrationen der Extrahenten einführt, erhält man:

$$D = K_{30} [S_{10}]^3 [S_1^1]^3 + K_{03} [S_{20}]^3 [S_2^1]^3 + K_{21} [S_{10}]^2 [S_{20}] [S_1^1]^2 [S_2^1] + K_{12} [S_{10}] [S_{20}]^2 [S_1^1] [S_2^1]^2. \quad (2)$$

Aus Abb. 1 und 2 wird ersichtlich, daß der Verteilungskoeffizient unabhängig von der relativen Konzentration der Extrahenten ist. Es kann bewiesen werden, daß in diesem Fall $K_{21} = 3 \sqrt[3]{K_{30}^2 K_{03}}$ und $K_{12} = 3 \sqrt[3]{K_{30} K_{05}^2}$. Diese Beziehungen können statistisch begründet werden.

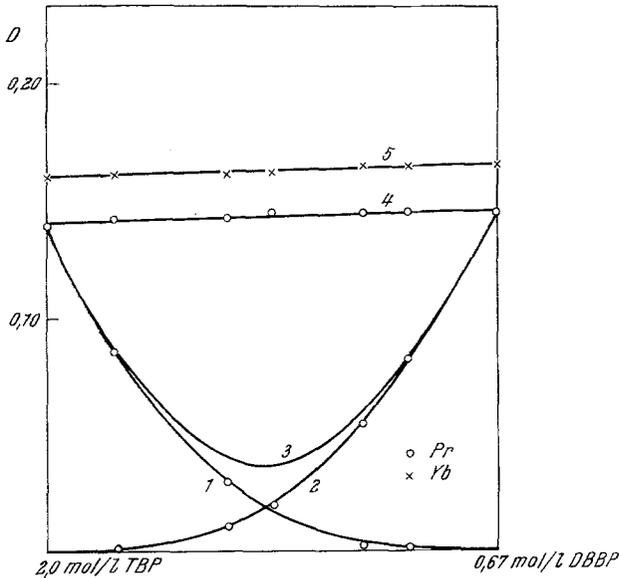


Abb. 2. Verteilung von $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ zwischen wäßrigen Lösungen und einer Mischung aus *TBP* und *DBBP* in C_6H_6 . 1. Extraktion mit reinem *TBP*. 2. Extraktion mit reinem *DBBP*. 3. Angenommene Extraktion auf Grund der Additivität. 4, 5. Tatsächliche Extraktion mit einer Mischung aus den zwei Extrahenten

In der Tat ist die Wahrscheinlichkeit zur Bildung des Komplexes $\text{Me}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{S}_1$ proportional dem Ausdruck $K_{30}[\text{S}_{10}]^3$, d. h. $W_1 \sim K_{30}[\text{S}_{10}]^3$. Dieselben Beziehungen können auch für die übrigen Komplexe verwendet werden. Es muß auch berücksichtigt werden, daß $W_1 = W_2 = K_{30}[\text{S}_{10}]^3 = K_{03}[\text{S}_{20}]^3$. Andererseits kann man aus statistischen Gründen — gleich wahrscheinliche Verteilung beider Extrahenten — folgende Abhängigkeit festlegen:

$$W_{21} = K_{21}[\text{S}_{10}]^2 [\text{S}_{20}] = 3 K_{30}[\text{S}_{10}]^3 = 3 K_{03}[\text{S}_{20}]^3$$

$$W_{12} = K_{12}[\text{S}_{10}] [\text{S}_{20}]^2 = 3 K_{30}[\text{S}_{10}]^3 = 3 K_{03}[\text{S}_{20}]^3.$$

Daraus folgt, daß $K_{21} = 3 \sqrt[3]{K_{30}^2 K_{03}}$ und $K_{12} = 3 \sqrt[3]{K_{30} K_{03}^2}$. Also gilt, bei der Extraktion von Nitraten der Lanthanide mit einer Mischung

von Extrahenten des Typs *TBP* und *DBBP* die empirische Regel von *Fomin*². Obige Abhängigkeiten sind bei beiden von uns benutzten inerten Lösungsmitteln (C_6H_6 und CCl_4) gültig sowie beim Benutzen des polaren Lösungsmittels Äthyl-isobutyl-eton. Bei diesen Betrachtungen wurde aber die organische Phase als ideale Lösung angenommen. Außerdem nehmen wir statistische Verteilung der Extrahentenmoleküle an; die angeschriebenen Abhängigkeiten sind nur dann richtig, wenn die erwähnten Bedingungen gelten.

Wenn dagegen die Extraktionskonstanten K_{30} und K_{03} sehr unterschiedlich sind, werden sich auch $[S_{10}]$ und $[S_{20}]$ sehr stark unterscheiden. In diesem Fall wird sich die Zusammensetzung der organischen Phase innerhalb eines weiten Konzentrationsintervalls ändern: von $[S_{10}]$ bis $[S_{20}]$. Dann ist es durchaus möglich, daß sich die Aktivitätskoeffizienten der Extrahenten in der organischen Lösung ändern, was zu Abweichungen von den betrachteten Abhängigkeiten führen würde. Man wird ähnliche Abweichungen in den Fällen beobachten, bei welchen eine Einwirkung zwischen den Molekülen beider Extrahenten vorhanden ist. Weiterhin bilden die von uns benutzten Extrahenten mit $Pr(NO_3)_3$ bzw. mit $Yb(NO_3)_3$ Komplexe von demselben Typ — $Me(NO_3)_3 \cdot 3 S$. In anderen Fällen aber kann der Typ der Komplexe verschieden sein. Andererseits kann — in Abhängigkeit von der Stärke des Kristallfeldes, das die Liganden um den Komplexbildner herum bilden — der eine Extrahent einen Low-spin-Komplex bilden, der andere einen High-spin-Komplex. In allen diesen Fällen kann man nicht erwarten, daß die Verteilung der Extrahentenmoleküle zwischen den verschiedenen Komplexen den statistischen Gesetzen folgt. Wahrscheinlich haben wir aus diesen Gründen kompliziertere Abhängigkeiten bei der Extraktion von $Pr(NO_3)_3$ mit einer Mischung aus Tri-n-butylphosphat und Tri-n-butylphosphinoxid erhalten.