

Extraktion von Lanthaniden mit einer Mischung aus Thenoyltrifluoracetone und Tri-*n*-octylamin

Von

L. Genov und G. Georgiev

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

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Juni 1969)

Die Extraktion von Praseodym, Gadolinium und Ytterbium mit einer Mischung aus Thenoyltrifluoracetone (HTTA) und Tri-*n*-octylamin (TOA) in CCl_4 wurde untersucht. Es wurde festgestellt, daß bei Gadolinium und Ytterbium extraktionsfähige Verbindungen des Typs $\text{Gd}T_3 \cdot \text{TOA}^*$, $\text{Gd}T_3 \cdot \text{TOA} \cdot \text{HT}$ und $\text{Yb}T_3 \cdot \text{TOA} \cdot \text{HNO}_3$, $\text{Yb}T_3 \cdot \text{TOA}$ sowie $\text{Yb}T_3 \cdot \text{TOA} \cdot \text{HT}$ gebildet werden, was zur Erhöhung der Verteilungskoeffizienten führt. Beim Praseodym wird keine ähnliche Erhöhung beobachtet. Es wird angenommen, daß das Amin und Aminprodukte direkt am Atom des Metalls (Komplexbildners) gebunden werden.

*Extraction of Lanthanides with a Mixture of Thenoyltrifluoroacetone with Tri-*n*-octylamine*

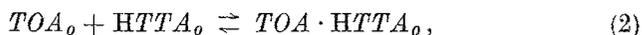
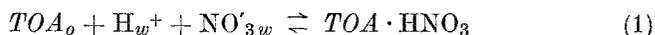
The extraction of praseodymium, gadolinium, and ytterbium with a mixture of thenoyltrifluoroacetone (HTTA) and tri-*n*-octylamine (TOA) in CCl_4 has been investigated. It was found that extractable compounds of the type $\text{Gd}T_3 \cdot \text{TOA}$, $\text{Gd}T_3 \cdot \text{TOA} \cdot \text{HT}$, and $\text{Yb}T_3 \cdot \text{TOA} \cdot \text{HNO}_3$, $\text{Yb}T_3 \cdot \text{TOA}$, as well as $\text{Yb}T_3 \cdot \text{TOA} \cdot \text{HT}$ are formed in the case of gadolinium and ytterbium, leading to an increase of the distribution coefficients. No similar increase is observed with praseodymium. It is assumed that the amine and amine products are bound directly to the atom of the metal (complex-builder).

In zwei früheren Mitteilungen haben wir Ergebnisse über die Extraktion von Lanthaniden mit einer Mischung aus Thenoyltrifluoracetone

* *T* bedeutet HTTA.

(chelatbildender Extrahent) und Tributylphosphat (indifferenten Extrahent) sowie mit einer Mischung aus zwei neutralen Extrahenten mitgeführt^{1, 2}. Dabei wurde festgestellt, daß man im ersteren Falle einen bedeutenden Synergieeffekt beobachtet, welcher der Erhöhung der Koordinationszahl des Metalls, von 6 auf 8, zu verdanken ist. In dem zweiten Fall ist auch ein Synergieeffekt vorhanden, er ist aber der Bildung von gemischten Komplexen zuzuschreiben, während die Koordinationszahl konstant (gleich 6) bleibt. In dieser Hinsicht war es von Interesse, die Extraktion der Seltenen Erden mit einer Mischung aus Chelatbildner (Thenoyltrifluoraceton) und basischem Extrahenten (Tri-n-octylamin) zu untersuchen. Eine ähnliche Mischung ist bei der Extraktion von Thorium und Americium^{3, 4} angewandt worden. In diesem Fall ist der Extraktionsprozeß wegen der Zusammenwirkung zwischen den Komponenten und der Lösung bedeutend komplizierter.

Unter den Bedingungen, bei denen wir die Verteilung der Lanthaniden durchführen, daß nämlich die wäßrige Phase das Nitrat des entsprechenden Ions enthält, die organische Phase eine Lösung von *HTTA* und *TOA* in CCl_4 ist, ist ein Zusammenwirken zwischen *TOA* und HNO_3 sowie zwischen *TOA* und *HTTA* möglich. Wir hatten zuvor die Konstanten folgender Reaktionen bestimmt (unveröffentlichte Daten):



wobei

$$K_{\text{NO}_3} = \frac{[\text{TOA} \cdot \text{HNO}_3]}{[\text{TOA}][\text{H}^+][\text{NO}_3^-]} = 2,5 \cdot 10^3 \quad (3)$$

und

$$K_T = \frac{[\text{TOA} \cdot \text{HTTA}]}{[\text{TOA}] \cdot [\text{HTTA}]} = 15,0. \quad (4)$$

Die Bildung des Dreikomponenten-Additionsprodukts $\text{TOA} \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{HT}$, analog dem $\text{TOA} \cdot \text{HCl} \cdot \text{HT}$, wurde nicht beobachtet. Die in dieser Weise erhaltenen Daten benutzten wir bei der Extraktion der Lanthanide Pr^{3+} , Gd^{3+} und Yb^{3+} .

Für die Experimente benutzten wir Tri-n-octylamin (*TOA*) der Firma Schuchardt (München) und Thenoyltrifluoraceton (*HTTA*) der Firma Fluka A.G. Die Ausgangslösungen enthielten etwa 200 mg/cm^3 des entsprechenden Elements, $2m\text{-LiNO}_3$ in einem Teil der Versuchsserien und $0,01m\text{-LiNO}_3$ in dem anderen; die pH-Änderung erzielten wir durch Zugabe von NH_4OH -Lösung. Die ursprüngliche organische Phase enthielt *TOA* und

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

² L. Genov und G. Georgiev, Mh. Chem. **100**, 1240 (1969).

³ L. Newman und P. Klotz, J. Physic. Chem. **67**, 205 (1963).

⁴ L. Newman und P. Klotz, Inorg. Chem. **5**, 461 (1966).

HTTA in CCl_4 , wobei in allen Serien von Versuchen die Konzentration an freien *HTTA* konstant erhalten wurde, während die *TOA*-Konzentration in einigen Serien konstant gehalten, in anderen variiert wurde. Um die Konzentration des freien *HTTA* konstant ($0,1m$) zu halten, wurde die nach Reaktion (2) abreagierte *HTTA*-Menge abgelesen und dann das Gleichgewicht zwischen *TOA*, HNO_3 und *HTTA* eingestellt, indem wäßrige und organische Phase dreimal — je 10 Min. — durchgeschüttelt wurden. Dabei enthält die wäßrige Phase alle Komponenten ohne das entsprechende Metallion, während die organische Phase $0,04 \text{ Mol/l}$ *TOA* und die berechnete *HTTA*-Menge enthält. Aus dieser Lösung kann man bequem — durch Verdünnen — die gewünschten *TOA*-Konzentrationen erhalten, wobei die Formen, in denen *TOA* anwesend ist — freies *TOA*, $\text{TOA} \cdot \text{HNO}_3$ oder $\text{TOA} \cdot \text{HTTA}$ —, von den experimentellen Bedingungen abhängig sind. Diese bestimmen auch den relativen Gehalt an jeder der Aminarten.

Das Gleichgewicht bei der Extraktion der Lanthaniden wurde durch Ausschütteln beider Phasen innerhalb 30 Min. erreicht. Beim Analysieren der Phasen sind wir wie in der früheren Arbeit¹ verfahren.

Zunächst haben wir eine Serie von Versuchen durchgeführt, bei denen die wäßrige Phase das entsprechende Metallion — Pr^{3+} , Gd^{3+} , Yb^{3+} — und $2m\text{-LiNO}_3$ enthielt. Durch Zugabe von NH_4OH wurde der pH variiert. Die organische Phase enthielt $0,1m\text{-HTTA}$ und $0,01m\text{-TOA}$. Bei dem höchsten pH-Wert wurde Pr^{3+} extrahiert. Bei den experimentellen Bedingungen mit Pr^{3+} befindet sich der größte Teil des *TOA* in Form von $\text{TOA} \cdot \text{HNO}_3$ (etwa 70%), ungefähr 20% ist in Form von $\text{TOA} \cdot \text{HTTA}$, während das restliche als freies Amin anwesend ist. Die gesamte Aminmenge ist gleich der Summe der drei Formen — $\text{TOA} \cdot \text{HNO}_3$, $\text{TOA} \cdot \text{HTTA}$ und TOA_{fr} .

$$[\text{TOA}]_{\text{total}} = [\text{TOA} \cdot \text{HNO}_3] + [\text{TOA} \cdot \text{HTTA}] + [\text{TOA}]_{\text{fr}}. \quad (5)$$

Bei der Extraktion von Gd^{3+} und Yb^{3+} , welche bei verhältnismäßig niedrigeren pH-Werten durchgeführt wurde, nimmt der relative Gehalt an $\text{TOA} \cdot \text{HNO}_3$ zu, aber man kann auch unter diesen Bedingungen die Anwesenheit des freienamins nicht vernachlässigen. Aus den Daten erhält man graphisch die Abhängigkeit von $\lg D$ als Funktion von pH der Gleichgewichtsphase für alle drei Elemente. Für Pr^{3+} und Gd^{3+} erhielten wir gerade Linien mit einer Neigung gleich 3, während für Yb^{3+} die Neigung der Geraden 2,50 betrug (Abb. 1).

Bei einer weiteren Serie von Versuchen waren die Bedingungen in der wäßrigen Phase wie bei der oben beschriebenen Versuchsserie, mit dem Unterschied, daß der pH konstant gehalten wurde, während in der organischen Phase der $\text{TOA}_{\text{total}}$ -Gehalt innerhalb $0,02 \text{ Mol/l}$ und $0,005 \text{ Mol/l}$ variiert wurde. Bei der Extraktion von Pr^{3+} und Gd^{3+} ist zu bemerken, daß sich der Verteilungskoeffizient D mit der Änderung des *TOA*-Gehalts nicht ändert, während demgegenüber bei Yb^{3+} , mit Zunahme des *TOA*-Gehalts, D erhöht wird. Wenn man graphisch (Abb. 2) die Abhängigkeit

$\lg D$ gegen $\lg C_{TOA}$ darstellt, erhält man eine Gerade mit der Neigung 1.

Bei einer dritten Serie von Experimenten waren die Bedingungen folgende. Die wäßrige Phase enthielt das entsprechende Element, 0,01 Mol/l LiNO_3 , während der pH variiert wurde. Die organische Phase enthielt 0,1 Mol/l HTTA_{fr} und 0,01 Mol/l $\text{TOA}_{\text{total}}$. Unter diesen Bedingungen

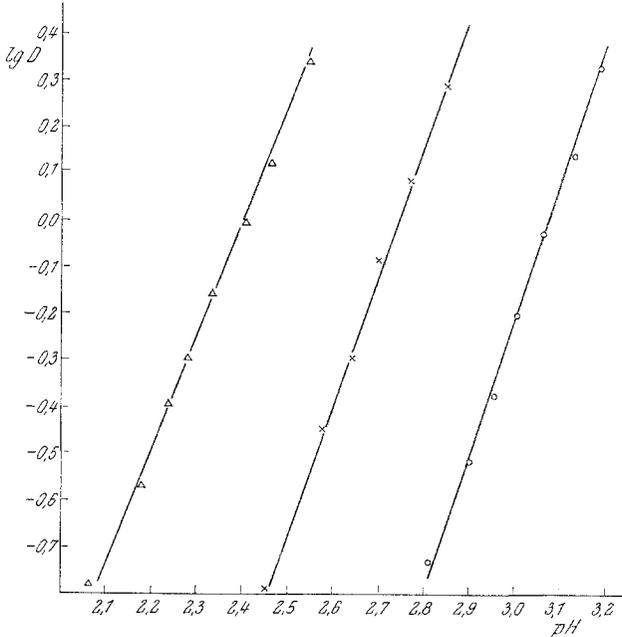


Abb. 1. Beziehung zwischen $\lg D$ und pH bei der Extraktion von Lanthaniden mit einer Mischung aus HTTA und TOA. Die wäßrige Phase enthält 2 Mol/l LiNO_3 . ○ = Pr; × = Gd; △ = Yb

ändert sich der relative Gehalt an Aminformen, indem die $\text{TOA} \cdot \text{HNO}_3$ -Menge abnimmt, während der Gehalt an $\text{TOA} \cdot \text{HTTA}$ und TOA_{fr} erhöht wird. Auf Abb. 3, welche die Abhängigkeit $\lg D$ gegen $\text{pH}_{\text{wPnGl}}^*$ wiedergibt, sind gerade Linien, deren Neigung dieselbe ist wie bei der Anwesenheit von 2 Mol/l LiNO_3 in der wäßrigen Phase.

Zuletzt haben wir eine Serie von Experimenten durchgeführt, bei denen die wäßrige Phase das entsprechende Element enthielt, 0,01 Mol/l LiNO_3 und konstant gehaltenes pH. In der organischen Phase wurde der $\text{TOA}_{\text{total}}$ -Gehalt variiert. Die erhaltenen Daten zeigen, daß der Verteilungskoeffizient D des Pr^{3+} fast unabhängig von der Änderung des $\text{TOA}_{\text{total}}$ -Gehalts (auch innerhalb 0,02 Mol/l bis 0,005 Mol/l) ist. Für

* Wäßrige Phase beim Gleichgewicht.

Gd³⁺ und Yb³⁺ erhöht sich der Verteilungskoeffizient mit Zunahme des TOA-Gehalts. Wenn man graphisch die Beziehung $\lg D$ gegen $\lg C_{TOA}$ darstellt (Abb. 4), erhält man eine gerade Linie mit etwa gleicher Neigung 1.

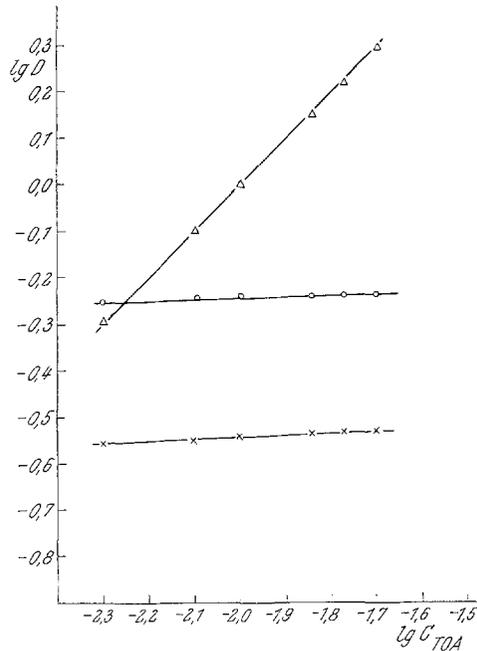
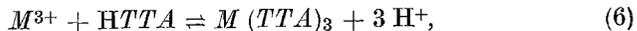


Abb. 2. Beziehung zwischen $\lg D$ und $\lg C_{TOA}$. Die wäßrige Phase enthält 2 Mol/l LiNO₃. o = Pr bei pH = 3,00; x = Gd bei pH = 2,55; \triangle = Yb bei pH = 2,40

Die Extraktion von Metallionen beim Verwenden von reinem HTTA verläuft nach der Reaktion:



worin M^{3+} in unserem Fall Pr³⁺, Gd³⁺ oder Yb³⁺ bezeichnet.

Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion ist folgende:

$$K = \frac{[M(TTA)_3][H^+]^3}{[M^{3+}][HTTA]^3}. \quad (7)$$

In der wäßr. Phase ist auch eine Komplexbildung möglich, da in manchen Fällen die NO₃'-Konzentration bedeutend höher ist und man Komplexe von der Art $M(NO_3)^{2+}$, $M(NO_3)_2^+$ und $M(NO_3)_3$ keineswegs

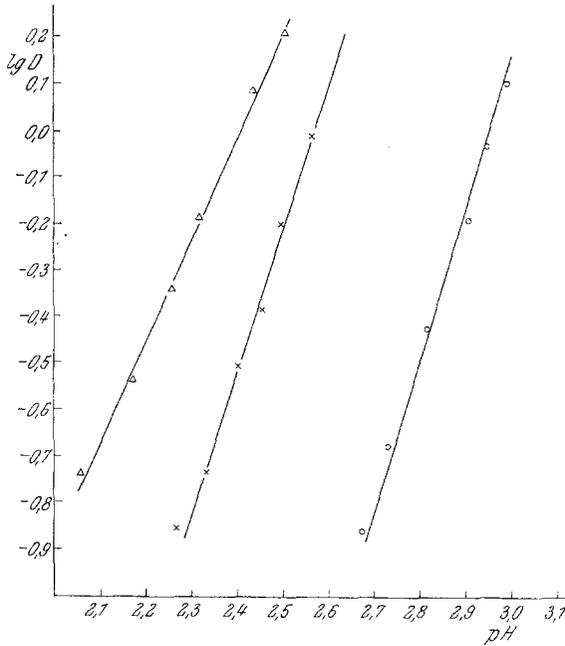


Abb. 3. Beziehung zwischen $\lg D$ und pH , wenn die wäßrige Phase 0,01 Mol/l LiNO_3 enthält. \circ = Pr; \times = Gd; \triangle = Yb

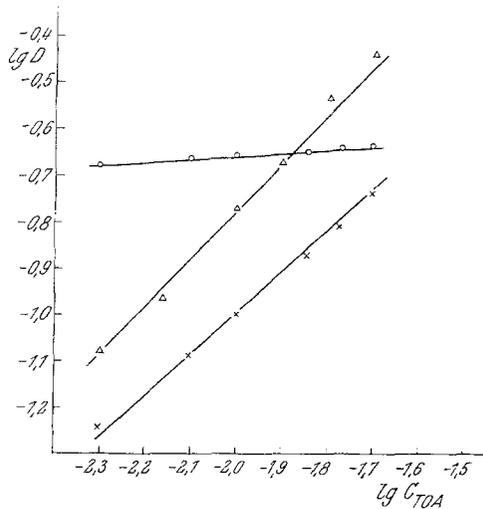


Abb. 4. Beziehung zwischen $\lg D$ und $\lg C_{T0A}$, wenn die wäßrige Phase 0,01 Mol/l LiNO_3 enthält. \circ = Pr bei $\text{pH} = 2,75$; \times = Gd bei $\text{pH} = 2,10$; \triangle = Yb bei $\text{pH} = 2,10$

vernachlässigen kann. Die Gesamtkonzentration des M^{3+} in der wäßrigen Phase ergibt sich aus der Gleichung:

$$C_{\text{wPh}} = [M^{3+}] + [M(\text{NO}_3)^{2+}] + [M(\text{NO}_3)_2^+] + [M(\text{NO}_3)_3] = \\ = (M^{3+}) \left[1 + \sum_1^3 \beta_n (\text{NO}_3)^n \right], \quad (8)$$

worin β_n die Komplexbildungskonstanten der verschiedenen Arten bezeichnen.

Den Verteilungskoeffizienten D_0 erhält man als das Verhältnis zwischen der Konzentration des Metalls in allen seinen Formen in der organischen Phase und seiner Konzentration in allen seinen Formen in der wäßrigen Phase, d. h.

$$D_0 = \frac{\sum C_{\text{oPh}}}{\sum C_{\text{wPh}}}. \quad (9)$$

Da $C_{\text{oPh}} = [MT_3] = K[M^{3+}] \frac{[\text{HT}]^3}{[\text{H}^+]^3}, \quad (10)$

während

$$C_{\text{wPh}} = (M^{3+}) \left[1 + \sum_1^n \beta_n (\text{NO}_3')^n \right], \quad (10a)$$

ist

$$D_0 = \frac{[MT_3]}{(M^{3+}) \left[1 + \sum_1^n \beta_n (\text{NO}_3')^n \right]} = K_0 \frac{[\text{HT}]^3}{[\text{H}^+]^3}, \quad (11)$$

worin

$$K_0 = \frac{K}{1 + \sum_1^n \beta_n (\text{NO}_3')^n}.$$

Bei der Extraktion mit einer Mischung von Extrahenten ist es auch möglich, daß sich in der organischen Phase Produkte der Typen $MT_3 \cdot TOA$, $MT_3 \cdot TOA \cdot \text{HNO}_3$ und $MT_3 \cdot TOA \cdot \text{HT}$ bilden, deren Bildungskonstanten die folgenden sind:

$$K_1' = \frac{[MT_3 \cdot TOA]}{[MT_3][TOA]} \quad (12)$$

$$K_2' = \frac{[MT_3 \cdot TOA \cdot \text{HNO}_3]}{[MT_3][TOA \cdot \text{HNO}_3]} \quad (13)$$

$$K_3' = \frac{[MT_3 \cdot TOA \cdot \text{HT}]}{[MT_3][TOA \cdot \text{HT}]} \quad (14)$$

Die Metallkonzentration in der organischen Phase ist die Summe der Konzentrationen aller vorhandenen Formen:

$$C_{\text{OPh}} = [MT_3] + [MT_3 \cdot TOA] + [MT_3 \cdot TOA \cdot HNO_3] + [MT_3 \cdot TOA \cdot HT]. \quad (15)$$

Der Verteilungskoeffizient wird durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$D = \frac{\sum M_{\text{alle Formen in der org. Phase}}}{\sum M_{\text{alle Formen in der wäBr. Phase}}}$$

oder

$$D = \frac{[MT_3] + [MT_3 \cdot TOA] + [MT_3 \cdot TOA \cdot HNO_3] + [MT_3 \cdot TOA \cdot HT]}{(M^{3+}) \left[1 + \sum_1^n \beta_n (NO_3')^n \right]}. \quad (16)$$

Nach einigen Transformationen erhält man:

$$D = D_0 + [TOA] [K_1' + K_2' \cdot K_{NO_3'}(H^+) (NO_3) + K_3' \cdot K_T(HT)] K_0 \frac{[HT]^3}{[H^+]^3}. \quad (17)$$

Diese Gleichung enthält die Gleichgewichtskonzentration des Amins. Da sie unbekannt ist, ersetzen wir sie durch seine Gesamtkonzentration:

$$[TOA]_{\text{total}} = [TOA]_{\text{fr}} + [TOA \cdot HNO_3] + [TOA \cdot HT] + [MT_3 \cdot TOA] + [MT_3 \cdot TOA \cdot HNO_3] + [MT_3 \cdot TOA \cdot HT]. \quad (18)$$

Wenn man die Konzentration von $MT_3 \cdot TOA$, $MT_3 \cdot TOA \cdot HNO_3$ sowie $MT_3 \cdot TOA \cdot HT$ vernachlässigt, erhält man:

$$TOA_{\text{total}} = (TOA) [1 + K_{NO_3'}(H^+) (NO_3') + K_T(HT)] \quad (19)$$

oder

$$[TOA] = \frac{[TOA]_{\text{total}}}{1 + K_{NO_3'}(H^+) (NO_3') + K_T(HT)}. \quad (20)$$

Wenn man diese Gleichung in Gl. (17) einsetzt, erhält man:

$$D = D_0 + K_0 \frac{K_1' + K_2' \cdot K_{NO_3'}(H^+) (NO_3') + K_3' K_T(HT)}{1 + K_{NO_3'}(H^+) (NO_3') + K_T(HT)} \cdot \frac{(HT)^3}{(H^+)^3} TOA_{\text{total}} \quad (21)$$

und daraus:

$$\frac{D - D_0}{(HT)^3 \cdot TOA_{\text{total}} \cdot K_0} = \frac{K_1' + K_2' K_{NO_3'}(H^+) (NO_3') + K_3' K_T(HT)}{1 + K_{NO_3'}(H^+) (NO_3') + K_T(HT)} \cdot \frac{1}{(H^+)^3}. \quad (22)$$

Die Anwesenheit der Konstanten K_1' , K_2' und K_3' , deren Bestimmung sehr schwierig ist, macht diese Gleichung kompliziert. Wenn diese Konstanten gleichen Wert hätten, so könnte man sie in einer Konstante vereinigen und Gl. (22) in folgender vereinfachter Form erhalten:

$$\lg \frac{D - D_0}{(HT)^3 TOA_{\text{total}} K_0} = A + 3 \cdot \text{pH}. \quad (23)$$

Die Transformation von Gl. (22) für die Fälle, wenn die Abhängigkeit von D von der Aminkonzentration gesucht wird, würde eine Gerade mit Neigung 1 für die Beziehung $\lg D/\lg C_{TOA}$ ergeben. Das Analysieren der experimentellen Daten zeigte, daß bei Pr^{3+} keine der postulierten Typen, d. h. $MT_3 \cdot TOA$, $MT_3 \cdot TOA \cdot \text{HNO}_3$ und $MT_3 \cdot TOA \cdot HT$, in der organischen Phase gebildet werden, da D unabhängig von der Änderung der Aminkonzentration ist. Bei der Gd^{3+} -Extraktion beobachtet man folgende zwei Fälle: wenn die wäßrige Phase 2 Mol/l LiNO_3 enthält, bemerkt man keine Änderung von D mit Änderung der Aminkonzentration; wenn hingegen die wäßrige Phase nur 0,01 Mol/l LiNO_3 enthält, entspricht der Beziehung $\lg D/\lg C_{TOA}$ eine Gerade mit Neigung 1. Im ersteren Falle ist die überwiegende Aminform $TOA \cdot \text{HNO}_3$. Es ist aber schwierig für dieses Produkt, sich mit MT_3 zu $MT_3 \cdot TOA \cdot \text{HNO}_3$ zu verbinden, während im zweiten Falle die Menge TOA_{fr} und $TOA \cdot HT$ bedeutend größer ist; sie verursachen wahrscheinlich eine bedeutende Erhöhung des Verteilungskoeffizienten, wobei sie zusätzlich die extraktionsfähigen Formen $MT_3 \cdot TOA$ und $MT_3 \cdot TOA \cdot HT$, zusammen mit MT_3 , bilden.

Das Verhalten von Yb^{3+} ist davon etwas verschieden. Hier ist die Beziehung $\lg D/\text{pH}$ eine Gerade mit der Neigung 2,50, für beide Zusammensetzungen der wäßrigen Phase, während die Beziehung $\lg D/\lg C_{TOA}$ die Neigung 1 aufweist. Wenn man diese Daten mit den nach Gl. (21) erwarteten Ergebnissen zusammenstellt, kann man gleich die Schlußfolgerung ziehen, daß bei diesem Element die Erhöhung des Verteilungskoeffizienten durch Bildung der extraktionsfähigen Formen $MT_3 \cdot TOA \cdot \text{HNO}_3$, $MT_3 \cdot TOA \cdot HT$ und $MT_3 \cdot TOA$ hervorgerufen wird. Die Neigungsänderung der Abhängigkeit $\lg D$ vs. pH ist der Ungleichheit der Werte der Konstanten K_1' , K_2' und K_3' zuzuschreiben sowie dem Einfluß der entsprechenden Produkte auf das gesamte Gleichgewicht. Zu einer wahrscheinlichen Erklärung der beobachteten Beziehungen kommt man, wenn man von der Auffassung ausgeht, daß das Amin direkt am Atom des komplexbildenden Elementes gebunden wird. Da an Bildung dieser Bindung die freien d-Orbitale des entsprechenden Elements teilnehmen, wird die Bindungsenergie beim Pr kleiner sein als die bei Yb; Gd nimmt eine Mittelstellung ein.