

Extraktion von Seltenen Erden mit Tri-*n*-butylphosphinoxid

Von

L. Genov und M. Zaharieva

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

(Eingegangen am 9. November 1970)

*Extraction of Rare Earths with Tri-*n*-butyl Phosphin Oxides*

The extraction of Pr, Gd, and Yb with tri-*n*-butylphosphine-oxide in nitric acid and perchloric acid medium has been investigated. The nitrates of Pr, Gd, and Yb form trisolvates in the organic phase, whereas the perchlorates of Pr and Gd give pentasolvates. Besides the pentasolvate, Yb perchlorate forms presumably a tetrasolvate as well. The results obtained are interpreted by the inclusion of one or two perchlorate ions in the inner coordination sphere.

Die Extraktion von Pr, Gd und Yb mit Tri-*n*-butylphosphinoxid in salpetersaurem bzw. perchlorsaurem Medium wurde untersucht. Die Nitrate von Pr, Gd und Yb bilden in der organischen Phase Trisolvate, die Perchlorate von Pr und Gd dagegen Pentasolvate. Beim Perchlorat des Yb wird wahrscheinlich außer dem Pentasolvat auch ein Tetrasolvat gebildet. Die erhaltenen Ergebnisse werden durch Einschluß von einem oder zwei Perchlorationen in die innere Koordinationssphäre gedeutet.

Die neutralen phosphororganischen Verbindungen werden als Extraktionsmittel zur Lösung von verschiedenen analytischen sowie technologischen Problemen bei der Extraktion und Trennung der Seltenen Erden (*SE*) vielfach verwendet.

Unter ihnen ist das Tributylphosphat als Extraktionsmittel am besten studiert worden, da es die verschiedenen Ionen gut zu extrahieren vermag, aber nur aus salpetersaurem Medium. Die restlichen neutralen phosphororganischen Verbindungen — Phosphonate, Phosphinate und Phosphinoxide — sind als Extraktionsmittel viel wirksamer, infolgedessen werden sie nicht nur in salpetersaurer Lösung zur Extraktion verwendet, sind also für die Technologie der *SE* sehr wertvoll.

Wenige Untersuchungen sind der Extraktion der *SE* mit Trialkylphosphinoxiden aus salpetersaurer Lösung gewidmet worden und die Ergebnisse und Schlußfolgerungen widerspruchsvoll.

So haben z. B. *Blake* und Mitarb.¹ die Verteilung der *SE* zwischen dem Trioctylphosphinoxid (*TOPO*) und dem Tributylphosphinoxid (*TBPO*) in 0.2*N*-HNO₃ untersucht, ohne dabei den Mechanismus zu studieren. Nach der Sättigung der organischen Phase schließen sie auf Bildung eines Tetrasolvats. Die Bildung eines Trisolvats mit *TOPO* ist für Eu² und für Ce³ bestätigt worden. *Popkov* und Mitarb.^{4, 5} untersuchten die Extraktion der *SE* mit Trialkylphosphinoxiden (*TAPO*, mit organischen Radikalen C₇—C₉) und kamen zu der Schlußfolgerung, daß beim Übergang vom Tributylphosphat zum *TAPO* die Solvatzahl von 3 auf 1 geändert wird.

Die Extraktion der *SE* mit *TAPO* aus Perchloratmedium ist praktisch noch nicht studiert worden, obwohl sie von besonderem Interesse ist wegen des spezifischen Verhaltens der Perchlorsäure in der organischen Phase, d. h. ihres hohen Ionisationsgrades sowie der kleineren Komplexbildungsfähigkeit des Perchlorations.

Wir stellten uns als Aufgabe, die Extraktion des Praseodyms (als Vertreter der Cer-Untergruppe), des Ytterbiums (Vertreter der Yttrium-Untergruppe), sowie die Extraktion des Gadoliniums aus Nitrat- bzw. Perchloratmedium zu untersuchen, um auf Grund der erhaltenen Ergebnisse Schlußfolgerungen über den Mechanismus des Extraktionsprozesses ziehen zu können.

Zu den Versuchen lösten wir *TBPO* der Firma Schuchardt (München) ohne weitere Reinigung in redestilliertem CCl₄. Die ursprüngliche wäßr. Phase enthielt 200 mg/cm³ der *SE*. Die Säurekonzentration in der wäßr. Phase wurde titrimetrisch gegen Methylorange bestimmt, während die Metallkonzentration in der organischen Phase kolorimetrisch, mit Arsenazo III, nach *Savin*⁶ ermittelt wurde. Zur Bestimmung der Solvatzahl des extrahierten Komplexes benutzten wir die Methode der Neigung. Der Neigungswinkel wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt. Eine notwendige Bedingung war dabei die Erhaltung einer konstanten Zusammensetzung der wäßr. Phase. Dementsprechend arbeiteten wir bei der Untersuchung der Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten (*D*) von der Konzentration des Extraktionsmittels mit einer niedrigen Acidität der wäßr. Phase — 0.01*M* — und konstanter Ionenstärke des entsprechenden Salzes (0.2*M* NaNO₃ oder 0.5*M*-NaClO₄). Trotz der niedrigen Ausgangskonzentration des Extraktionsmittels wurde beim Bestimmen seiner Gleichgewichtskonzentration sowohl die Extraktion des Metalls als auch die der entsprechenden Säure untersucht.

¹ *C. A. Blake, Jr., C. F. Baes, Jr., und K. B. Brown*, Ind. Engng. Chem. **50**, 1763 (1958).

² *P. G. Manning*, Canad. J. Chem. **40**, 1684 (1962).

³ *A. Alian und Z. Moustapha*, Indian J. Chem. **3**, 390 (1965).

⁴ *I. N. Popkov, I. N. Zelik, L. P. Tschernega, T. A. Pentkovskaja und T. J. Burova*, Dokl. Akad. Nauk UdSSR **173**, 1351 (1967).

⁵ *I. N. Popkov, I. N. Zelik, T. A. Pentkovskaja und J. D. Sokolova*, Ukr. Chem. J. **34**, 1066 (1968).

⁶ *S. B. Savin*, „Arsenazo III“, Atomisdat, Moskau, 1966.

Die Ergebnisse für die Extraktion aus salpetersaurem Medium sind in Tab. 1, die aus perchlorsaurem Medium in Tab. 2 zusammengestellt. Die graphische Darstellung $\lg D$ gegen $\lg [TBPO]_{glgw.}$ ergibt Gerade.

Tabelle 1. Verteilung der *SE* zwischen Nitratlösungen und *TBPO*

<i>SE</i>	$[TBPO]_{ausg.}$ Mol/l	$[HNO_3]_{o.Ph.}$ Mol/l	$[TBPO]_{glgw.}$ Mol/l	<i>D</i>
Pr	0.10	$3.97 \cdot 10^{-4}$	0.0988	0.3709
	0.15	$8.10 \cdot 10^{-4}$	0.1476	1.2260
	0.20	$10.80 \cdot 10^{-4}$	0.1968	2.7636
	0.25	$12.40 \cdot 10^{-4}$	0.2463	3.4680
	0.30	$13.20 \cdot 10^{-4}$	0.2960	8.8570
Gd	0.10	$3.50 \cdot 10^{-4}$	0.0990	0.3819
	0.15	$5.80 \cdot 10^{-4}$	0.1483	1.1868
	0.20	$8.80 \cdot 10^{-4}$	0.1974	2.4310
	0.25	$10.60 \cdot 10^{-4}$	0.2468	5.2160
	0.30	$11.30 \cdot 10^{-4}$	0.2966	8.4760
Yb	0.10	$2.02 \cdot 10^{-4}$	0.1000	0.1892
	0.15	$4.16 \cdot 10^{-4}$	0.1488	0.5217
	0.20	$5.84 \cdot 10^{-4}$	0.1983	0.9266
	0.25	$7.98 \cdot 10^{-4}$	0.2476	1.9167
	0.30	$9.36 \cdot 10^{-4}$	0.2972	3.3750

Tabelle 2. Verteilung der *SE* zwischen Perchloratlösungen und *TBPO*

<i>SE</i>	$[TBPO]_{ausg.}$ Mol/l	$[HNO_3]_{o.Ph.}$ Mol/l	$[TBPO]_{glgw.}$ Mol/l	<i>D</i>
Pr	0.06	$1.49 \cdot 10^{-4}$	0.0593	0.1216
	0.08	$3.68 \cdot 10^{-4}$	0.0782	0.3667
	0.10	$7.73 \cdot 10^{-4}$	0.0961	1.2640
	0.12	$10.40 \cdot 10^{-4}$	0.1148	3.0470
	0.14	$12.00 \cdot 10^{-4}$	0.1340	6.6620
	0.16	$12.80 \cdot 10^{-4}$	0.1536	13.8200
Gd	0.06	$1.12 \cdot 10^{-4}$	0.0594	0.1321
	0.08	$4.02 \cdot 10^{-4}$	0.0780	0.4737
	0.10	$7.07 \cdot 10^{-4}$	0.0965	1.2760
	0.12	$9.35 \cdot 10^{-4}$	0.1153	3.0000
	0.14	$11.00 \cdot 10^{-4}$	0.1345	7.5220
	0.16	$16.37 \cdot 10^{-4}$	0.1584	14.0770
Yb	0.04	$0.92 \cdot 10^{-4}$	0.0395	0.0855
	0.06	$3.58 \cdot 10^{-4}$	0.0582	0.4397
	0.08	$7.26 \cdot 10^{-4}$	0.0764	1.6364
	0.10	$9.42 \cdot 10^{-4}$	0.0953	4.0750
	0.12	$10.40 \cdot 10^{-4}$	0.1148	7.8260
	0.16	$11.50 \cdot 10^{-4}$	0.1542	49.7500

Das Extraktionsgleichgewicht kann durch folgende allgemeine Gleichung ausgedrückt werden:



worin Ln^{3+} das *SE*-Ion, A^- das Anion (NO_3^- bzw. ClO_4^-) und m die Solvatzahl bedeuten. Beim Verwenden der Neigungsmethode erhielten wir für m bei der Extraktion aus salpetersaurem Medium den Wert 3. Den extrahierten Komplex kann man folgenderweise schreiben: $Ln(NO_3)_3 \cdot 3 TBPO$. Unser Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit den von *Blake*¹ angegebenen Daten, der die Bildung von Tetrasolvat angenommen hat, sowie mit den Daten von *Popkov*, welcher eine Monosolvatbildung annimmt. Wie schon erwähnt, schätzte *Blake* die Solvatzusammensetzung in der organischen Phase nach der Sättigung der letzteren, während *Popkov* und Mitarb. ihre Untersuchungen bei sehr hohen *SE*-Konzentrationen (0.3 bis 1 g Ion/l) durchgeführt haben. Unsere Ergebnisse stimmen mit denen aus² überein. Da Trisolvate auch bei der Extraktion der *SE* mit Tributylphosphat erhalten werden, besteht Analogie zwischen diesen Extraktionsmitteln. Dies erklärt sich dadurch, daß die beiden Extrahenten gleiche funktionelle Gruppen besitzen, und daß die Nitrationen verhältnismäßig hohe Komplexbildungsfähigkeit besitzen. Man muß auch bedenken, daß die Koordinationszahl der *SE*-Ionen meistens 6 beträgt.

Auf Grund unserer experimentellen Ergebnisse für die Extraktion aus perchlorsaurem Medium erhält man für Pr und Gd eine Solvatzahl gleich 5, während sie für Yb 4·6 ist. Das bedeutet, daß die ersten zwei Elemente hauptsächlich als Pentasolvate extrahiert werden, während das Ytterbium außer als Pentasolvat vermutlich auch als Tetrasolvat extrahiert wird. Wenn man in Betracht zieht, daß eine Koordinationszahl kleiner als 6 für die dreiwertigen Ionen der *SE* wenig wahrscheinlich ist, gelangt man zu folgender Struktur für die für Pr- und Gd-Komplexe: $[Ln(TBPO)_5ClO_4](ClO_4)_2$, während beim Ytterbium auch noch $[Ln(TBPO)_4(ClO_4)_2]ClO_4$ existiert.

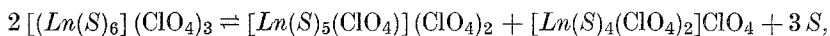
Bis vor kurzem glaubte man, daß das Perchloration wegen seines kleineren Komplexbildungsvermögens und der größeren Dimensionen (im Vergleich mit NO_3^- und Cl^-) nur die äußere Koordinationssphäre einnehmen könnte. In der letzten Zeit haben aber *Karayannis* und Mitarb.^{7, 8} Tetrasolvate der *SE* mit Tributyl- bzw. Triphenylphosphin-oxiden synthetisiert und mit Hilfe der IR-Spektren bewiesen, daß zwei

⁷ N. M. Karayannis, C. M. Mikulski, L. L. Pytewski und M. M. Labes, Inorg. Chem. **9**, 582 (1970).

⁸ N. M. Karayannis, C. M. Mikulski, M. J. Strocko, L. L. Pytewski und M. M. Labes, J. Inorg. Nucl. Chem. **32**, 2629 (1970).

Perchloratgruppen sich in der inneren Koordinationssphäre befinden. Dementsprechend haben wir die Existenz der Penta- bzw. Tetrasolvate bei der Extraktion der *SE* mit Tributylphosphinoxid als reell angenommen. Dabei nimmt mit Vergrößerung der Ordnungszahl der *SE* der Ionenradius ab, was die Wahrscheinlichkeit zur Koordination einer weiteren Perchloratgruppe in der inneren Koordinationssphäre vergrößert. Dies soll auch die niedrigere Solvatzahl beim Ytterbium — verglichen mit der von Gadolinium und Praseodym — erklären.

Es scheint zuerst, daß *TBPO* und *TBP* auf unterschiedliche Weise die Perchlorate der *SE* extrahieren, da schon bewiesen ist, daß mit *TBP*-Hexasolvate gebildet werden⁹. *Karayannis* erklärt die Bildung der *SE*-Tetrasolvate mit *TBPO* und *TPPO* durch sterische Anforderungen der großen Liganden. Dies kann aber kaum die Ursache sein, da die *TBP*-Moleküle — deren Größe ungefähr dieselben ist — 6 Koordinationsstellen der *SE* einnehmen. Unserer Meinung nach ist die Existenz eines Hexasolvats auch beim *TBPO* nicht ausgeschlossen. Das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Solvaten wird folgendermaßen aussehen:



worin *S* das Molekül des Extraktionsmittels (*TBP* bzw. *TBPO*) bezeichnet.

Das Komplexbildungsvermögen des *TPPO* ist kleiner als das des *TBPO*, demzufolge müssen bei der Extraktion konzentriertere Lösungen des Extraktionsmittels verwendet werden. So ist praktisch immer ein gewisser Überschuß des *TBP* vorhanden, welcher das Gleichgewicht in Richtung zur Hexasolvatbildung verschiebt.

TBPO wird in niedriger Konzentration als Extraktionsmittel verwendet, um das vollständige Extrahieren des *SE*-Elementes zu verhindern, was in der Praxis zur Bildung von Solvateen mit niedrigerer Solvatzahl führt. Dementsprechend sollte die schlechte Übereinstimmung der Ergebnisse nicht mit dem unterschiedlichen Mechanismus der Extraktion der *SE*-Perchlorate mit *TBP* bzw. *TBPO* erklärt werden, sondern mit den verschiedenen Extraktionsbedingungen.

Aus dem bisher Gesagten kann man den Schluß ziehen, daß die Extraktion der *SE* mit *TBP* und *TBPO* nach dem gleichen Mechanismus abläuft, welcher aber verschieden ist für die Nitrate und Perchlorate der *SE*.

⁹ *H. Yoshida*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 619 (1964).