

Extraktion der Seltenen Erden mit Tributylphosphat aus einer Nitrat—Perchlorat-Lösung

Von

L. Genov und M. Sachariewa

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 6. März 1972)

Extraction of Rare Earths with Tributyl Phosphate from a Nitrate—Perchlorate Medium

The extraction of Pr and Yb with *TBP* from a nitrate—perchlorate medium at an ionic strength of 3.5M and constant concentration of the extraction agent has been investigated. It was found that in the organic phase, besides the simple tri- and hexa-solvates, the mixed nitrate—perchlorate solvates of the following compositions are also formed: $Ln(NO_3)_2(ClO_4) \cdot 3 TBP$; $Ln(NO_3)(ClO_4)_2 \cdot 3 TBP$; $Ln(NO_3) \cdot (ClO_4)_2 \cdot 6 TBP$; $Ln(NO_3)_2(ClO_4) \cdot 6 TBP$. The activity coefficients of the extracted salts, at a constant ionic strength remain unchanged, irrespective of the change of ratio between their anions.

Bei der Extraktion von Pr und Yb mit *TBP* aus Nitrat—Perchlorat-Lösung (Ionenstärke 3,5M, konstante Konzentration des Extraktionsmittels) bilden sich in der organischen Phase — außer den einfachen Tri- und Hexasolvaten — auch gemischte Nitrat—Perchlorat-Solvate folgender Zusammensetzung: $Ln(NO_3)_2(ClO_4) \cdot 3 TBP$; $Ln(NO_3)(ClO_4)_2 \cdot 3 TBP$; $Ln(NO_3) \cdot (ClO_4)_2 \cdot 6 TBP$; $Ln(NO_3)_2(ClO_4) \cdot 6 TBP$. Die Aktivitätskoeffizienten der extrahierten Salze bleiben bei konstanter Ionenstärke unverändert, unabhängig von der Änderung des Verhältnisses ihrer Anionen.

Die Extraktion der Seltenen Erden mit Tributylphosphat (*TBP*) aus Nitratlösung ist ein gut erforschter Prozeß. Bei $p \leq 7$ verläuft die Extraktion gemäß folgender Gleichung:



Es wird dabei angenommen, daß das Nitration die innere Koordinationssphäre des Komplexes einnimmt.

Die Extraktion der Seltenen Erden mit *TBP* aus Perchloratlösung ist wegen des spezifischen Verhaltens des ClO_4^- von besonderem Interesse. Obwohl darüber weniger Untersuchungen vorliegen¹⁻³, kann man annehmen, daß bei niedriger Acidität der Prozeß nach folgender Gleichung stattfindet:

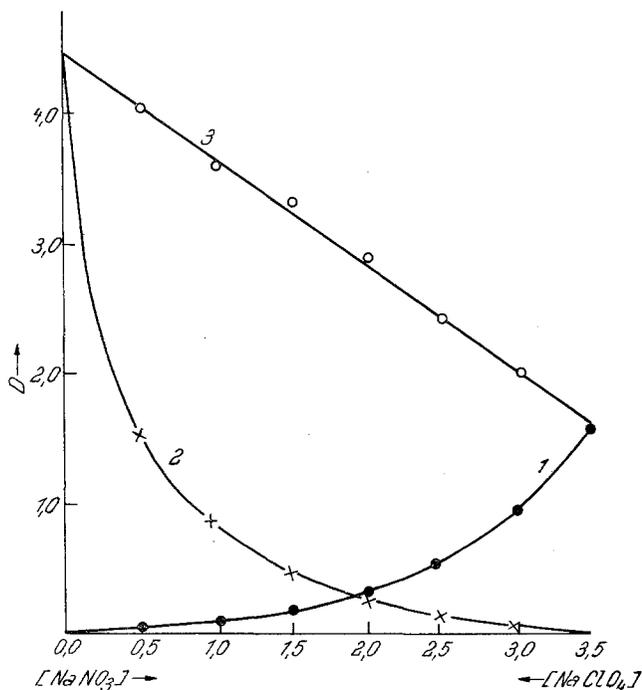


Abb. 1. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von Pr^{3+} von der Konzentration der Salze: NaNO_3 = Kurve 1, NaClO_4 = Kurve 2, $\text{NaNO}_3 + \text{NaClO}_4$ = Kurve 3

In der Literatur wird angenommen, daß das Perchloration die äußere Koordinationssphäre des Komplexes einnimmt.

Es gibt eine große Anzahl von Arbeiten, in welchen die Komplexbildung in der wäßrigen bzw. in der organischen Phase nach Daten der Extraktionsmethode untersucht wird. Dabei wird die Ionenstärke der wäßrigen Phase mit HClO_4 , NaClO_4 oder einer Mischung aus HClO_4 und HNO_3 ^{4, 5} konstant gehalten. Die Bildung von Perchloratassoziaten in der wäßrigen Phase kann mit Recht vernachlässigt werden, weil das Perchloration wenig zur Komplexbildung befähigt ist. Es schien interessant zu erforschen, ob die Extraktion

der Perchloratsolvate auch aus einer gemischten Nitrat—Perchlorat-Lösung vernachlässigt werden könnte.

Wir stellten uns als Aufgabe, den Einfluß des Perchlorations auf den Extraktionsprozeß zu untersuchen. Zu diesem Zweck studierten w

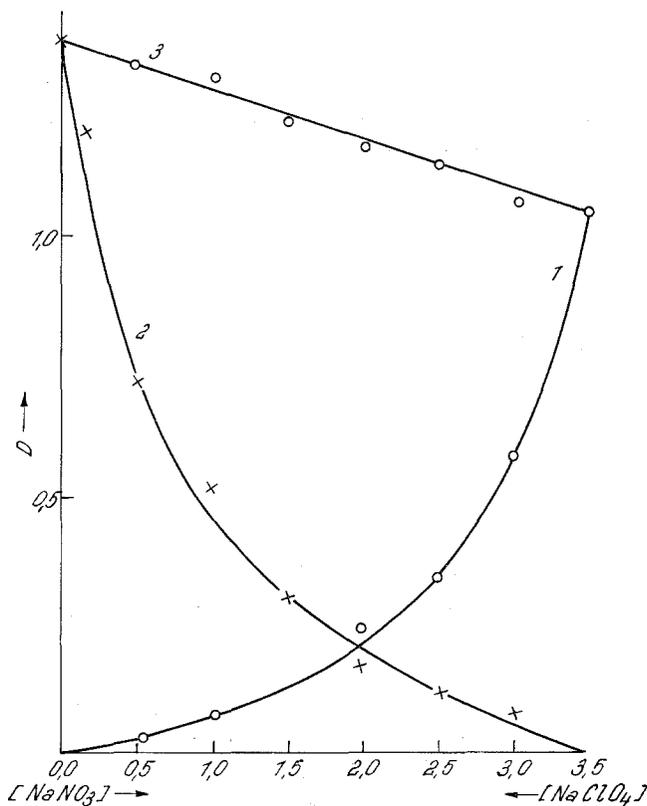


Abb. 2. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von Yb^{3+} von der Konzentration der Salze: NaNO_3 = Kurve 1, NaClO_4 = Kurve 2, $\text{NaNO}_3 + \text{NaClO}_4$ = Kurve 3

Extraktion von Pr und Yb — als Vertreter der Cerium- und Yttrium-Untergruppen — mit *TBP* aus Nitrat—Perchlorat-Lösung, bei konstanter Ionenstärke, 3,5 Mol/l, und Konzentration des Extraktionsmittels *TBP* in der organischen Phase (2 Mol/l).

Die Konzentration des Metalls in beiden Phasen bestimmten wir mit Arsenazo-III⁶. Die konstante Ionenstärke wurde mittels NaNO_3 und NaClO_4 eingestellt, während die wäßr. Phase schwach sauer, pH 2, gehalten wurde,

genug, um die Hydrolyse der Seltenen Erden zu verhüten. Man sieht aus den Daten auf Abb. 1 und 2, daß die Extraktion des Perchlorats nicht nur keinesfalls vernachlässigt werden kann, sondern auch, daß sie für die gegebenen Bedingungen größer ist als die Nitratextraktion — sowohl für Praseodym als auch für Ytterbium.

Eine weitere interessante Tatsache ist der lineare Verlauf der Beziehung zwischen dem Gesamtverteilungskoeffizienten und der NO_3^- -Konzentration. Der Gesamtverteilungskoeffizient kann in folgender Weise ausgedrückt werden:

$$D = xD_1 + (1 - x) D_2, \quad (3)$$

worin

$$x = \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_3^-] + [\text{ClO}_4^-]}; \quad (1 - x) = \frac{[\text{ClO}_4^-]}{[\text{NO}_3^-] + [\text{ClO}_4^-]}$$

bedeuten.

D_1 ist der Verteilungskoeffizient des $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ in einer 3,5M-NaNO₃-Lösung.

D_2 ist der Verteilungskoeffizient des $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$ in einer 3,5M-NaClO₄-Lösung.

Zur Klärung des linearen Verlaufs des Gesamtverteilungskoeffizienten kann man annehmen, daß sich die Aktivitätskoeffizienten der extrahierten Substanzen in der wäßrigen Phase ändern, wobei sich in der organischen Phase nur $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{ TBP}$ und $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6 \text{ TBP}$ bilden. Man kommt aber dann zur Schlußfolgerung, daß die Aktivitätskoeffizienten des $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$ sich mit Änderung des Verhältnisses zwischen NO_3^- und ClO_4^- von einem endlichen Wert bis Unendlich verändern sollten, was keine physikalische Bedeutung hat.

Eine andere Deutung des linearen Verlaufs von D wäre, daß sich bei der Extraktion aus einer Nitrat—Perchlorat-Lösung — zusammen mit den einfachen Solvaten — auch gemischte Nitrat—Perchlorat-Solvate $\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5 \text{ TBP}$ und $\text{Ln}(\text{NO}_3)_2(\text{ClO}_4) \cdot 4 \text{ TBP}$ bilden, unter der Voraussetzung, daß NO_3^- die innere Koordinationssphäre und ClO_4^- die äußere Koordinationssphäre des Komplexes einnehmen. Bei konstanter Zusammensetzung der wäßrigen Phase bekommt der Ausdruck für den Gesamtverteilungskoeffizienten folgende Form:

$$\frac{D}{[\text{TBP}]^3} = K'_{3,0} + K_{2,1}[\text{TBP}] + K_{1,2}[\text{TBP}]^2 + K''_{0,3}[\text{TBP}]^3, \quad (4)$$

d. h. die Beziehung wird durch eine Parabel dritten Grades ausgedrückt.

$K'_{3,0}$ und $K''_{0,3}$ sind entsprechend die Gleichgewichts-Extraktionskonstanten für das Nitrat und das Perchlorat, während $K_{2,1}$ und $K_{1,2}$ die Konstanten für die gemischten Nitrat—Perchlorat-Solvate bezeichnen.

Um die Wahrscheinlichkeit der Existenz von ähnlichen gemischten Solvaten zu prüfen, untersuchten wir die Extraktion von Pr^{3+} aus Nitrat—Perchlorat-Lösung in Abhängigkeit von der *TBP*-Konzentration, bei konstanter Zusammensetzung der wäßrigen Phase — NaClO_4 : $\text{NaNO}_3 = 2 : 1$. Es stellte sich heraus, daß die Abhängigkeit von

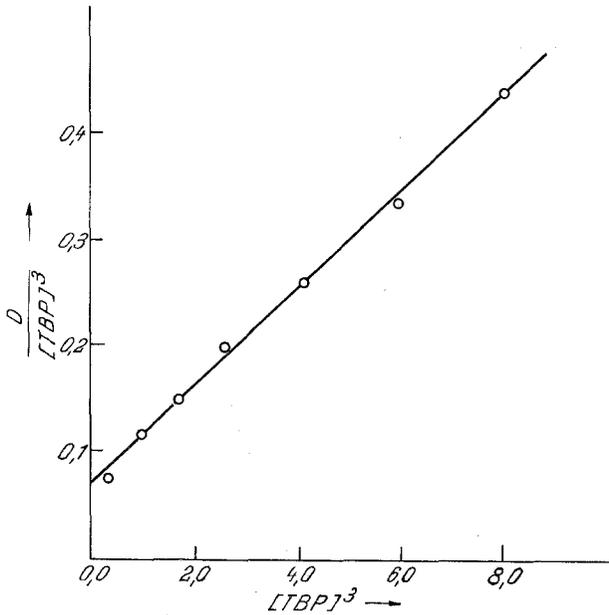


Abb. 3. Abhängigkeit des $\frac{D}{[TBP]^3}$ von $[TBP]^3$

$D/[TBP]^3$ gegen $[TBP]^3$ eine Gerade darstellt (Abb. 3), welche durch folgende Gleichung charakterisiert wird:

$$D = A [TBP]^3 + B [TBP]^6, \quad (5)$$

worin A und B Konstanten sind, entsprechend $K'_{0,3}$ und $K''_{0,3}$.

So wurde festgestellt, daß bei konstantem Verhältnis zwischen $[\text{NO}_3^-]$ und $[\text{ClO}_4^-]$ und veränderlicher Konzentration des Extraktionsmittels in die organische Phase nur Drei- und Sechs-Solvate übergehen; d. h. aber, daß Solvate mit der oben angenommenen Zusammensetzung nicht gebildet werden.

Es bleibt dann als Erklärung für den geradlinigen Verlauf des Gesamtverteilungskoeffizienten nur die Annahme übrig, daß sich in der

organischen Phase außer den einfachen Nitrat- bzw. Perchloratsolvaten auch gemischte Nitrat—Perchlorat-Drei- und -Sechs-Solvate bilden. Die von uns durchgeführten statistisch-thermodynamischen Berechnungen bezüglich der Wechselwirkungen in der organischen Phase zeigten, daß die Bildung von gemischten Drei- und Sechs-Solvaten folgender Zusammensetzungen:



energetisch wahrscheinlich ist, während die Bildung von Solvaten $Ln(ClO_4)_3 \cdot 3 TBP$ und $Ln(NO_3)_3 \cdot 6 TBP$ wenig wahrscheinlich ist.

Bei der Extraktion aus Nitrat—Perchlorat-Lösung sind in der wäßrigen Phase die Ionen Ln^{3+} , NO_3^- und ClO_4^- anwesend und die Aktivität der Komponenten der wäßrigen Phase wird zweifellos einen Einfluß auf den Extraktionsprozeß ausüben. Unter diesen Bedingungen kann der lineare Verlauf von D nur dann erklärt werden, wenn die Aktivitätskoeffizienten des $Ln(NO_3)_3$ und $Ln(ClO_4)_3$ gleich sind und bei konstanter Ionenstärke konstant bleiben. Um die Berechtigung dieser Schlußfolgerung zu prüfen, haben wir die Aktivitätskoeffizienten von $Pr(NO_3)_3$ und $Pr(ClO_4)_3$ in Anwesenheit von $NaNO_3$ und $NaClO_4$ nach der isopiestic Methode untersucht. Da in der Literatur Daten über die Aktivitätskoeffizienten des $Pr(ClO_4)_3$ in binären Systemen $Pr(ClO_4)_3-H_2O$ fehlen, mußten letztere auch bestimmt werden. Die Aktivitätskoeffizienten der beiden Salze mit gemeinsamen Ion haben wir nach der von *McKay* und *Perring*^{7, 8} angegebenen und weiter ergänzten⁹⁻¹¹ Methode berechnet.

Die durchgeführten isopiestic Bestimmungen zeigten, daß die molaren Aktivitätskoeffizienten des $Pr(NO_3)_3$ und $Pr(ClO_4)_3$ in Anwesenheit des entsprechenden Salzes $NaNO_3$ bzw. $NaClO_4$ bei gegebener Ionenstärke gleich sind. Zum Beispiel, bei $I = 3,5$ Mol/l

$$J_{Pr(NO_3)_3} = J_{Pr(ClO_4)_3} \approx 0,190.$$

Aus diesen Betrachtungen geht aber hervor, daß die molaren Aktivitätskoeffizienten des $Pr(NO_3)_3$ und $Pr(ClO_4)_3$ von dem Verhältnis zwischen $[NO_3^-]$ und $[ClO_4^-]$ in der gemischten Nitrat—Perchlorat-Lösung unabhängig sein werden.

Zusammenfassend kann man über die Extraktion von Seltenen Erden aus Nitrat—Perchlorat-Lösung sagen, daß sich in der organischen Phase gemischte Nitrat—Perchlorat-Drei- und -Sechs-Solvate bilden, während in der wäßrigen Phase die Aktivitätskoeffizienten der extrahierten Salze bei konstanter Ionenstärke konstant bleiben, d. h. von dem Verhältnis zwischen den Anionen der Salze unabhängig sind.

Literatur

- ¹ *S. Siekierski*, J. Inorg. Nucl. Chem. **12**, 129 (1959).
- ² *H. Yoshida*, J. Inorg. Nucl. Chem. **26**, 619 (1964).
- ³ *M. M. Golub*, *M. I. Olewinski* und *E. F. Luzenko*, Ukr. Chem. J. [UdSSR] **30**, 1274 (1964) [Russ.].
- ⁴ *W. W. Fomin*, *R. E. Kartuschowa* und *T. I. Rudenko*, J. Neorg. Chem. [UdSSR] **3**, 2117 (1958) [Russ.].
- ⁵ *S. A. Scheka* und *E. E. Kriss*, Radiokhim. [UdSSR] **4**, 312 (1962), [Russ.].
- ⁶ *S. B. Savvin*, Arsenazo-III, Moskau 1966 (Russ.).
- ⁷ *H. A. C. McKay* und *J. K. Perring*, Trans. Faraday Soc. **49**, 163 (1953).
- ⁸ *H. A. C. McKay*, Trans. Faraday Soc. **49**, 237 (1953).
- ⁹ *G. I. Mikulin*, Bd. Vopros'i fisitscheskoi khimii rastworow elektrolitow. Leningrad: Verlag Himija. 1968 [Russ.].
- ¹⁰ *W. M. Wdowenko* und *M. A. Rjasanov*, Radiohimija [UdSSR] **7**, 39 (1967) [Russ.].
- ¹¹ *A. N. Kirginzew* und *A. W. Luk'janov*, Dokl. Akad. Nauk UdSSR **153**, 136 (1963).