

Synergistische Extraktion von Lanthaniden mit Thenoyltrifluoraceton und Trioctylamin

Von

L. Genov und I. Dukov

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

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Oktober 1972)

Synergistic Extraction of Lanthanides with Thenoyltrifluor- acetone and Trioctylamine

The synergistic extraction of Pr, Gd, and Yb with a mixture of thenoyltrifluoroacetone and trioctylamine has been investigated. The employed solvents were CCl_4 , C_6H_6 , and CHCl_3 . The composition of the extracted complexes was determined, likewise, the extraction constants and the formation constants of the complexes. The assumptions about the coordination number of the lanthanides have been discussed. The investigation of the influence of the solvents showed that the extraction of one and the same element increases in the order $\text{CCl}_4 > \text{C}_6\text{H}_6 > \text{CHCl}_3$.

Es wurde die synergistische Extraktion von Pr, Gd und Yb mit einer Mischung aus Thenoyltrifluoraceton und Trioctylamin untersucht. Als Lösungsmittel wurden CCl_4 , C_6H_6 und CHCl_3 verwendet. Die Zusammensetzung der extrahierten Komplexe wurde bestimmt, ebenso die Extraktionskonstanten und die Bildungskonstanten der Komplexe. Die Annahmen über die Koordinationszahl der Lanthanide werden besprochen. Die Untersuchung über den Einfluß der Lösungsmittel ergab, daß die Extraktion eines bestimmten Elements in der Reihenfolge $\text{CCl}_4 > \text{C}_6\text{H}_6 > \text{CHCl}_3$ erhöht wird.

Die Bezeichnung „synergistische Extraktion“ ist von *Blake*¹ eingeführt worden, um die erhöhte Extraktion des Urans mit einer Mischung aus Dialkylphosphorsäure und einigen neutralen phosphororganischen Verbindungen zu beschreiben. Es ist heute bekannt, daß die synergistischen Effekte sich nicht nur auf den oben zitierten Fall beschränken, sondern sich auch beim Benutzen verschiedenartiger Extraktionsmischungen während der Extraktion verschiedener Metalle offenbaren. Mischungen aus Thenoyltrifluoraceton (HTTA) und phosphororgani-

schen Verbindungen werden oft dazu verwendet²⁻⁶. In der Lit.⁷⁻¹¹ ist die Extraktion mit anderen Extrahentenkombinationen studiert worden. In den zitierten Publikationen wird die synergistische Extraktion von Erdalkalien, Lanthaniden und Aktiniden sowie Uran und Thorium betrachtet. Es wurde auch versucht, die Natur der synergistischen und anti-synergistischen Effekte, wie auch die Zusammensetzung der extrahierten Komplexe festzustellen. Auch der Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf die synergistische Extraktion mancher Metalle ist studiert worden^{4, 7, 12}.

Eine interessante Klassifikation der Extrahentenkombinationen, welche synergistische Extraktion hervorrufen können, ist in Lit.¹³ angeführt worden.

Die vorliegende Arbeit hatte als Ziel die Untersuchung der synergistischen Extraktion von Vertretern der Lanthanide mit einer Mischung aus Thenoyltrifluoraceton (*HTTA*) und Trioctylamin (*TOA*), wie auch eine Untersuchung des Einflusses der Lösungsmittel.

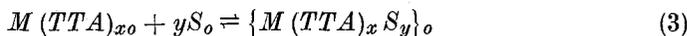
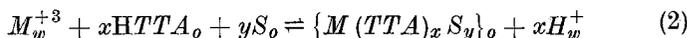
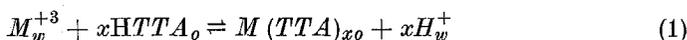
Experimenteller Teil

Chemikalien: Es wurden Pr, Gd und Yb der Firma Koch Light Laboratories (England), Reinheitsgrad 99,9%, und *HTTA*, *TOA* sowie Arsenazo III der Firma Fluka (Basel, Schweiz) benutzt. Als Lösungsmittel wurden CCl_4 , C_6H_6 und CHCl_3 verwendet. Diese wurden vor dem Benutzen destilliert.

Arbeitsweise: Je 20 ml der beiden Phasen wurden miteinander 1 Stde. geschüttelt, um Gleichgewicht zu erzielen. Nach Trennung der Phasen wurde das entsprechende Metall in der wäßrigen Phase mit Arsenazo III bestimmt¹⁴. Die Metallkonzentration in der org. Phase wurde als der Unterschied zwischen der Ausgangsmenge und der in der wäßr. Phase gefundenen Menge berechnet. Die Wasserstoffionenkonzentration wurde mit dem pH-Meter (Glaselektrode) gemessen. In allen Fällen war die Ausgangskonzentration der Metalle gleich $2 \cdot 10^{-4}M$, die Temperatur 25 °C, die Ionenstärke 0,1M (H, Na/NO₃).

Diskussion der Ergebnisse

Die synergistische Extraktion der Lanthanide kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



Aus den Gl. (1) bis (3) kann man Ausdrücke für die Verteilungskoeffizienten und die Extraktionskonstanten erhalten:

$$D_T = \frac{[M(TTA)_x]_o}{[M^{+3}]_w} \quad (4)$$

$$K_T = \frac{[M(TTA)_x]_o [H^+]_w^x}{[M^{+3}]_w [HTTA]_o^x} = D_T \frac{[H^+]_w^x}{[HTTA]_o^x} \quad (5)$$

$$D_{T,s} = \frac{[M(TTA)_x S_y]_o}{[M^{+3}]_w} \quad (6)$$

$$K_{T,s} = \frac{[M(TTA)_x S_y]_o [H^+]_w^x}{[M^{+3}]_w [HTTA]_o^x [S]_o^y} = D_{T,s} \frac{[H^+]_w^x}{[HTTA]_o^x [S]_o^y} \quad (7)$$

$$\beta_{T,s} = \frac{[M(TTA)_x S_y]_o}{[M(TTA)_x]_o [S]_o^y} = \frac{K_{T,s}}{K_T} \quad (8)$$

In den Gl. (1) bis (8) wurden folgende Bezeichnungen benutzt: M : Pr, Gd, Yb; $HTTA$: Thenoyltrifluoracetone; S : synergistische Zugabe: Trioctylamin (TOA) als Aminalsalz mit HNO_3 ; K_T : Extraktionskonstante beim Extrahent $HTTA$; $K_{T,s}$: Extraktionskonstante bei der synergistischen Extraktion; $\beta_{T,s}$: Bildungskonstante des gemischten Komplexes in der organischen Phase; D_T und $D_{T,s}$: Verteilungskoeffizienten; Indices: w : wäßrige und o organische Phase.

Die Zusammensetzung der extrahierten Komplexe kann nach verschiedenen Methoden bestimmt werden. Am häufigsten ermittelt man den Zusammenhang zwischen dem Verteilungskoeffizienten einerseits und den Konzentrationen von $HTTA$, S und den Wasserstoffionen andererseits, wobei in jedem Fall zwei Konzentrationen dieser Veränderlichen konstant gehalten werden. Dann stellen die gesuchten Beziehungen gerade Linien dar, deren Neigung die unbekanntenen Koeffizienten x und y ergibt. Dies ersieht man am besten, wenn die Gl. (5) und (6) in logarithmische Form übergeführt werden:

$$\lg D_T = \lg K_T + x \lg [HTTA] - x \lg [H^+] \quad (9)$$

$$\lg D_{T,s} = \lg K_{T,s} + x \lg [HTTA] + y \lg S - x \lg [H^+] \quad (10)$$

Die oben beschriebene Methode wurde auch in der vorliegenden Arbeit zur Bestimmung der Zusammensetzung der Komplexe $M(TTA)_x$ und $M(TTA)_x(S)_y$ benutzt.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung des Komplexes $M(TTA)_x$ wurde die Abhängigkeit des $\lg D_T$ vom pH bei konstanter $HTTA$ -Konzentration (0,2M) ermittelt. In allen betrachteten Fällen stellte diese Abhängigkeit eine Gerade dar (Neigung = 3); damit ist die Zusammensetzung des Komplexes nach der Formel $M(TTA)_3$ bestimmt.

Die Zusammensetzung des gemischten Komplexes $M(TTA)_x(S)_y$ wurde durch Untersuchung folgender Zusammenhänge bestimmt:

a) Die Abhängigkeit des $\lg D_{T,s}$ vom pH, bei konstanter $HTTA$ - bzw. S -Konzentration wurde in allen Fällen als eine Gerade mit Neigung = 3 bestimmt.

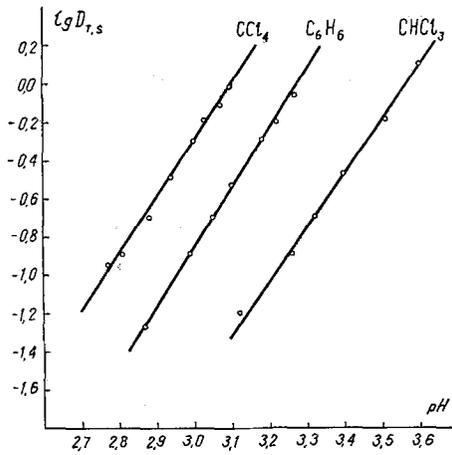


Abb. 1. Abhängigkeit des $\lg D_{T,S}$ von pH für Pr; [HTTA] $8 \cdot 10^{-2}M$; [TOA] $5 \cdot 10^{-3}M$

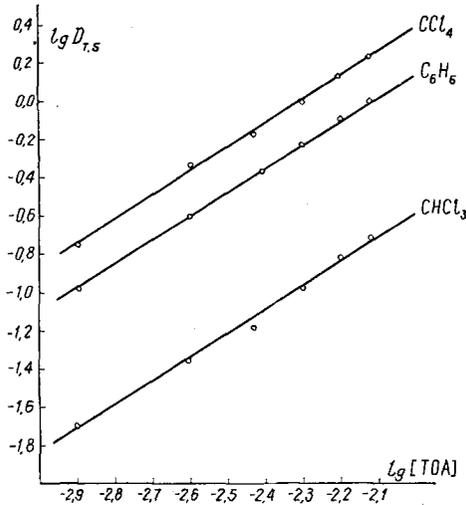


Abb. 2. Abhängigkeit des $\lg D_{T,S}$ von $\lg [TOA]$ für Pr; [HTTA] $8 \cdot 10^{-2}M$; pH 3,10

b) Die Abhängigkeit des $\lg D_{T,S}$ von $\lg [S]$, bei konstanter HTTA- bzw. H^+ -Konzentration wurde in allen Fällen geradlinig mit Neigung = 1 ermittelt.

c) Die Abhängigkeit des $\lg D_{T,S}$ von $\lg [HTTA]$, bei konstanter

Konzentration von H^+ bzw. S , wurde als eine Gerade mit Neigung = 3 ermittelt.

Die oben beschriebenen Abhängigkeiten sind in Abb. 1—3 veranschaulicht, welche die Abhängigkeit des $\lg D_{T,S}$ von $\lg [HTTA]$, $\lg [TOA]$ und pH für die synergistische Extraktion des Pr angeben. Diese Abhängigkeiten weisen für Gd und Yb denselben Gang auf; sie wurden graphisch nicht gezeigt.

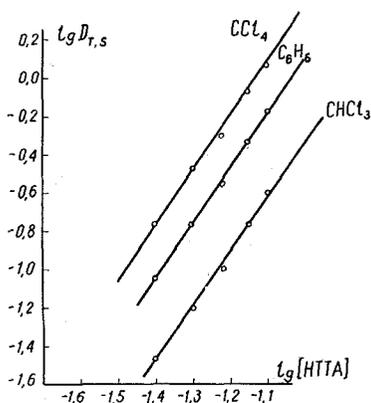


Abb. 3. Abhängigkeit des $\lg D_{T,S}$ von $\lg [HTTA]$ für Pr; $[TOA] 5 \cdot 10^{-3}M$; pH 3,10

Die Werte der Koeffizienten x und y des Komplexes wurden zu 3 bzw. 1 ermittelt, während die Zusammensetzung des gemischten Komplexes sich als $M(TTA)_3S$ erwies.

Um den Einfluß von $HTTA$ und S auf die synergistische Extraktion besser zu klären, wurden Versuche über die Extraktion von Pr mit Lösungen von $HTTA$ und TOA in CCl_4 durchgeführt. Es wurde die Abhängigkeit des $\lg D_{T,S}$ von pH bei konstanter $HTTA$ - bzw. TOA -Konzentration untersucht. Die $HTTA$ -Konzentration betrug $8 \cdot 10^{-2}M$, während die von TOA $7,5 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-3}$ und $2,5 \cdot 10^{-3}M$ war. Die erhaltenen Abhängigkeiten sind in Abb. 4 gezeigt und stellen gerade Linien dar mit einer Neigung = 3. Die Erhöhung der Aminkonzentration führt zur Verschiebung der Geraden in Richtung des saureren Gebiets, während ihre Neigung für alle drei TOA -Konzentrationen immer = 3 ist, was auf eine Konstanz des Verhältnisses $M : TTA = 1 : 3$ im gemischten Komplex hinweist.

Nachdem die Werte der Koeffizienten x und y aus Gl. (5), (7), (8) bestimmt sind, kann man die Konstanten K_T , $K_{T,S}$ und $\beta_{T,S}$ ermitteln. Um in obigen Gleichungen die $HTTA$ - bzw. S -Konzentration deren

Gesamtkonzentration gleichsetzen zu können, ist es notwendig, daß die Konzentration des extrahierten Metalls klein genug ist.

Die Werte der gesuchten Konstanten sind in Tab. 1 enthalten. Aus diesen Daten kann man folgende interessanten Schlußfolgerungen ziehen:

1. Bei der Extraktion von Pr, Gd und Yb mit Mischungen aus den untersuchten Extrahenten beobachtet man einen synergistischen Effekt.

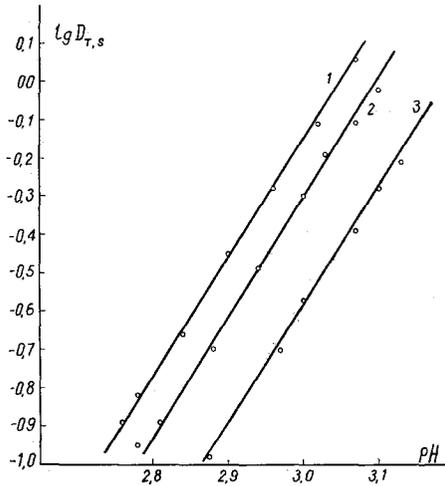


Abb. 4. Abhängigkeit des $\lg D_{T,S}$ von pH für Pr; 1. $[HTTA] 8 \cdot 10^{-2}M$; $[TOA] 7,5 \cdot 10^{-3}M$; 2. $[HTTA] 8 \cdot 10^{-2}M$; $[TOA] 5 \cdot 10^{-3}M$; 3. $[HTTA] 8 \cdot 10^{-2}M$; $[TOA] 2,5 \cdot 10^{-3}M$; Lösungsmittel: CCl_4

2. Der Einfluß der Lösungsmittel ist unbedeutend, wenn *HTTA* allein benutzt wird, etwas größer bei Benutzung von gemischten Extrahenten. Dieser Einfluß erhöht sich in der Reihenfolge: $CCl_4 > C_6H_6 > CHCl_3$. Dieselbe Reihenfolge des Einflusses der Lösungsmittel ist auch für andere Systeme festgestellt worden^{4, 7, 12}. *Healy*⁴ fand, daß die Löslichkeit des Wassers in den entsprechenden Lösungsmitteln sich mit deren zunehmendem Einfluß auf die Extraktion vermindert. Wir nehmen an, daß der Einfluß der Lösungsmittel erklärbar wird, wenn man die Solvation der synergistischen Zugabe durch die Lösungsmittel berücksichtigt. *TOA* extrahiert die Säuren energisch, wobei Aminalsalze, $TOA \cdot HA$, gebildet werden. In der organischen Phase wird dieses Salz von den Lösungsmitteln solvatisiert. Je größer diese Zusammenwirkung, desto mehr wird die Bildung gemischter Komplexe verhindert, welche die synergistische Extraktion bedingen. Unter den benutzten Lösungsmitteln kann $CHCl_3$ am stärksten mit dem Aminsalz zusammenwirken¹⁵,

was zu kleinsten Werten der Extraktionskonstanten, $K_{T,s}$, führt, während die Zusammenwirkung von CCl_4 am schwächsten ist und im höchsten Grade die Extraktion der untersuchten Metalle begünstigt.

3. Die Stabilität der Komplexe für ein und dasselbe Metall und verschiedene Lösungsmittel nimmt gemäß folgender Reihenfolge ab: $\text{CCl}_4 > \text{C}_6\text{H}_6 > \text{CHCl}_3$, wobei unter den untersuchten Metallen Pr die stabilsten Komplexe bildet, gefolgt von Gd und Yb.

Tabelle 1. Werte der $\lg K_T$, $\lg K_{T,s}$ und $\lg \beta_{T,s}$, erhalten für Pr, Gd und Yb bei Extraktion aus Lösungen von *HTTA* bzw. einer Mischung aus *HTTA* und *TOA* in verschiedenen Lösungsmitteln

Metall	Lösungsmittel	$\lg K_T$	$\lg K_{T,s}$	$\lg \beta_{T,s}$
Pr	CCl_4	— 8,82	— 3,75	5,07
	C_6H_6	— 8,84	— 4,25	4,59
	CHCl_3	— 8,92	— 5,06	3,86
Gd	CCl_4	— 7,58	— 2,74	4,84
	C_6H_6	— 7,67	— 3,13	4,54
	CHCl_3	— 7,79	— 4,20	3,59
Yb	CCl_4	— 6,64	— 2,08	4,56
	C_6H_6	— 6,68	— 2,55	4,13
	CHCl_3	— 6,92	— 3,58	3,34

Obwohl die Zusammensetzung der gemischten Komplexe leicht bestimmt werden kann, bleiben oft ihre Koordinationszahl und ihre Struktur unbekannt. Da festgestellt wurde, daß das Verhältnis $M : TTA$ konstant bleibt, ist zu ersehen, daß die Koordinationszahl der extrahierten gemischten Komplexe von der Zahl der Moleküle der synergistischen Zugabe und ihrer Bindungsweise im Komplex abhängt. Es bestehen drei Möglichkeiten¹⁶:

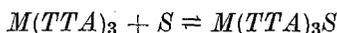
a) Direkte Bindung zwischen S und Metall, ohne Koordinationszahl-Erhöhung, wobei einige *HTTA*-Moleküle monodentat werden.

b) Direkte Bindung zwischen S und Metall, mit oder ohne Koordinationszahl-Erhöhung.

c) Bindung zwischen S und *HTTA* mittels Donor-Elektronen.

Zur Zeit nimmt man an, daß S direkt mit dem Metall verbunden ist und daß die *HTTA*-Moleküle in den gemischten Komplexen bidentat bleiben¹⁷⁻¹⁹. Am wahrscheinlichsten ist die Annahme, daß S direkt mit dem Metall verbunden wird, wobei die Koordinationszahl erhöht wird oder Wassermoleküle aus dem hydratisierten Komplex des Metalls mit *HTTA* ausgetauscht werden³. Angewandt auf die von uns untersuchten

Systeme, können diese Annahmen durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



wobei im ersteren Fall die Koordinationszahl 7 ist, im zweiten 8. Die Koordinationszahl 7 ist für die Lanthanide²⁰ nicht unwahrscheinlich. Jedoch begegnet man der Koordinationszahl 8 bei den schweren Elementen am häufigsten. In den Metall—HTTA-Komplexen befriedigt das Wasser die Koordinationserfordernisse des Metalls²¹. In Anwesenheit der synergistischen Zugabe mit stärker ausgeprägten Donor-Eigenschaften findet eine Verdrängung eines Teils oder aller Wassermoleküle aus dem Komplex statt, wobei der gebildete gemischte Komplex weniger hydrophil ist, was letzten Endes zur Erhöhung der Extraktion führt.

Literatur

- ¹ C. A. Blake, C. F. Baes, K. B. Brown, C. F. Coleman und J. C. White, Proc. Internat. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958; United Nations **28**, 289 (1959).
- ² H. M. Irving und D. N. Edgington, J. Inorg. Nucl. Chem. **20**, 314, 321 (1961).
- ³ H. M. Irving und D. N. Edgington, J. Inorg. Nucl. Chem. **21**, 169 (1961).
- ⁴ T. V. Healy, J. Inorg. Nucl. Chem. **19**, 314, 328 (1961).
- ⁵ T. V. Healy, Nucl. Sci. Eng. **16**, 413 (1963).
- ⁶ T. V. Healy et al., J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 1429, 1449, 1463 (1962).
- ⁷ Yu. Zolotov, J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 3613 (1969).
- ⁸ T. Sekine und D. Dyrssen, J. Inorg. Nucl. Chem. **29**, 1457, 1475, 1481 (1967).
- ⁹ L. Newman und P. Klotz, J. Physic Chem. **67**, 205 (1963).
- ¹⁰ L. Newman und P. Klotz, Inorg. Chem. **5**, 461 (1966).
- ¹¹ A. Al'ibina, D. Dorfman und E. Iwanowa, J. Neorg. khimii **16**, 446 (1971).
- ¹² N. C. Li, S. M. Wang und W. R. Walker, J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 2263 (1965).
- ¹³ S. Siekierski und M. Taube, Nukleonika **6**, 489 (1961).
- ¹⁴ S. B. Sawwin, Arsenazo III. Moskau: Atomisdat. 1966.
- ¹⁵ W. S. Schmidt, Ekstraktzija aminami. Moskau: Atomisdat. 1970.
- ¹⁶ T. V. Healy, Proc. Fifth Internat. Conf. on the Solvent Extraction Chem., Jerusalem, 16. bis 18. Sept. 1968, S. 257.
- ¹⁷ L. Sacconi, G. Lombardo und R. Ciofalo, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4182 (1960).
- ¹⁸ W. Walker und N. C. Li, J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 2255 (1965).
- ¹⁹ E. F. Kassierer und A. S. Kertes, Proc. 3rd Sympos. Coord. Chem., Debrecen, 1970, S. 119.
- ²⁰ F. Cotton und D. Wilkinson, Sovremennaja neorg. khimija, Bd. 1, S. 160. Moskau: Mir-Verlag. 1969.
- ²¹ E. F. Kassierer und A. S. Kertes, J. Inorg. Nucl. Chem. **34**, 778 (1972).