

Extraktion von Lanthaniden mit Mischungen aus Thenoyl-trifluoracetone und 2-Methylpyridin

Von

B. Kuźnik*, L. Genov und G. Georgiev

Aus dem Chemisch-technologischen Institut, Abteilung für Anorganische
Chemie, Sofia, Bulgarien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Mai 1974)

Extraction of Lanthanides with Mixtures of Thenoyl-trifluoro- acetone and 2-Methylpyridine

The extraction of some lanthanides from an aqueous phase with ionic strength of $\mu = 0.05$ by a mixture of thenoyl-trifluoroacetone (HTTA) and 2-methylpyridine (α -picoline) in CCl_4 has been investigated. The possibility has been shown for the formation of mixed tetra- β -diketonate complexes and no difference has been observed in the behaviour of the lanthanides of the two sub-groups.

Mischungen aus β -Diketonen und „neutralen“ Zusatzstoffen werden zur Extraktion von Metallionen viel verwendet. Die Zusätze sind organische Substanzen, welche O- oder N-Atome als Donator enthalten. Aus der letzteren Gruppe sind sowohl Alkyl-amine¹ als auch heterocyclische Basen²⁻⁵ untersucht worden. Die Bildung von gemischten Komplexen, welche zur erhöhten Extraktion führen, wurde bei einigen zweiwertigen Metallen², aber auch bei Lanthaniden³⁻⁵ festgestellt. In diesem Fall wurden Komplexe des Typs LnX_3C , LnX_4CH oder LnX_3C_2 gefunden, worin X das Anion des β -Diketons und C ein Molekül der heterocyclischen Base bezeichnen. Die Bildung solcher Komplexe wird in der fluorometrischen und spektrophotometrischen Bestimmung verschiedener Elemente benutzt, was auch das große Interesse für solche Systeme erklärt.

Die Bildung gemischter Komplexe des einen oder des anderen Typs hängt von den Extraktionsbedingungen und der Natur des verwendeten

* Tätig an der Politechnika Łódzka, Instytut Chemii Ogólnej, Łódź, Polen.

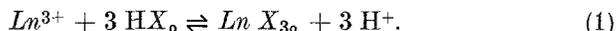
Extraktionsmittels ab. Um die Kenntnisse in diesem Gebiet erweitern zu können, haben wir die Extraktion von Vertretern der Lanthanide — Pr, Gd, Yb — mit einer Mischung der Extraktionsmittel Thenoyltrifluoracetone (*HTTA*) und 2-Methylpyridin (α -Picolin) untersucht. An einer Reihe von Experimenten studierten wir die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten D von verschiedenen Faktoren, wie Metallkonzentration, pH, Konzentration des Chelatbildners.

Experimenteller Teil

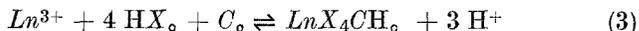
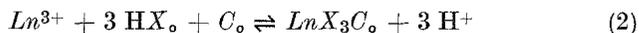
Die Extraktion der Lanthanide wurde durch 1stdg. Schütteln gleicher Volumina der wäßrigen und der org. Phasen vorgenommen. Die wäßr. Ausgangsphase hatte eine Ionenstärke von $\mu = 0,05$, die mittels NaNO_3 , HNO_3 oder NH_4OH konstant gehalten wurde. Die pH-Änderung der wäßr. Gleichgewichtsphase wurde durch Änderung des Verhältnisses $\text{NaNO}_3 : \text{HNO}_3$ erzielt. Nach Trennung der Phasen wurde die Metallmenge in der wäßr. Phase kolorimetrisch mit Arsenazo III⁶, das pH mit einem SP-2 pH-Meter bestimmt. Der Metallgehalt in der org. Phase wurde aus dem Unterschied zwischen der Ausgangs- und der wäßr. Gleichgewichtsphase gefunden. Die α -Picolin-Verteilung zwischen CCl_4 und der wäßr. Phase bei $\mu = 0,05$ wurde durch Titration in nicht-wäßr. Medium⁷ bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Extraktion von Lanthaniden mit *HTTA* verläuft nach folgender Gleichung:



Bei Anwesenheit einer heterocyclischen Base tritt synergistische Extraktionserhöhung infolge der Bildung von gemischten Komplexen ein, die leicht in der org. Phase löslich sind, nach einer der folgenden Gleichungen³⁻⁵:



Der Verlauf des Extraktionsprozesses gemäß Gl. (4) ist nur bei Verwendung von bidentaten, N-enthaltenden Basen⁵ nachgewiesen worden.

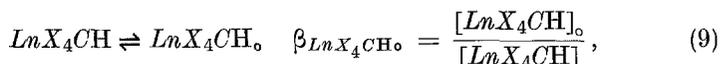
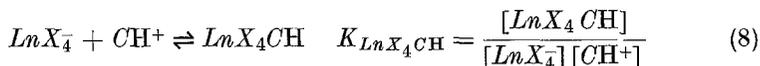
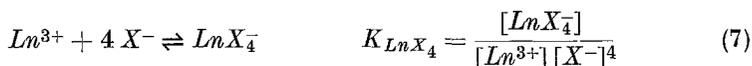
In Anwesenheit von α -Picolin als synergistische Zugabe findet die Lanthanidenextraktion bei niedrigen pH-Werten statt, so daß wir bei den Berechnungen den Verteilungskoeffizienten D_o [als Resultat von Reaktion (1)] vernachlässigen konnten. Wenn man annimmt, daß nur Mischkomplexe extrahiert werden und die Komplexbildung mit den

Metallionen in der wäbr. Phase vernachlässigt, wird der Verteilungskoeffizient D durch folgende Beziehungen bestimmt:

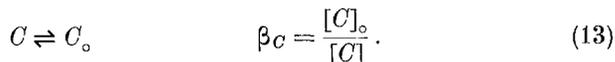
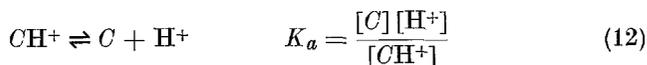
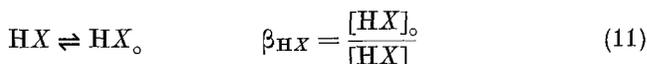
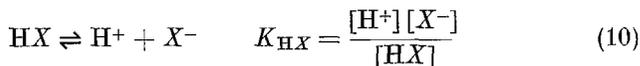
$$D = \frac{[LnX_3 C]_o}{[Ln^{3+}]} \quad (5)$$

$$\text{oder } D = \frac{[LnX_4 C]H_o}{[Ln^{3+}]} \quad (6)$$

Die Bildung von Tetra- β -diketonatkomplexen nach Gl. (3) ist unter bestimmten Bedingungen möglich⁴. Bei der Extraktion nach diesem Mechanismus müssen folgende Gleichgewichtsreaktionen berücksichtigt werden:



ferner die Dissoziation bzw. Verteilung des Extraktionsmittels:



Für Thenoyl-trifluoraceton haben K_{HX} und β_{HX} die Werte $5,89 \cdot 10^{-7}$ bzw. 40^8 , für α -Picolin⁹ $1,08 \cdot 10^{-6}$ bzw. $\beta_C = 7$. Zusammen mit den Ausdrücken (7)—(13) und (6), erhält man die Abhängigkeiten, welche den Wert D mit der Konzentration des H^+ , $HTTA$ und α -Picolins in der org. Phase korrelieren:

$$D = K \frac{[HX]_o^4 [C]_o}{[H^+]^3} \quad (14)$$

oder mit den Gleichgewichtskonzentrationen von TTA^- und C in der wäbr. Phase:

$$D = K' \cdot [X^-]^4 \cdot [C] \cdot [H^+], \quad (15)$$

Die Gleichgewichtskonzentrationen der Liganden können aus ihren Gesamtkonzentrationen:

$$[\text{HX}]_{\text{tot}} = [\text{HX}]_o + [\text{HX}] + [\text{X}^-] \quad (16)$$

$$[\text{C}]_{\text{tot}} = [\text{C}]_o + [\text{C}] + [\text{CH}^+] \quad (17)$$

(ohne Berücksichtigung der Anteile in den extrahierten Komplexen). Es gibt auch keine Daten über die Reaktion zwischen *HTTA* und der Base.

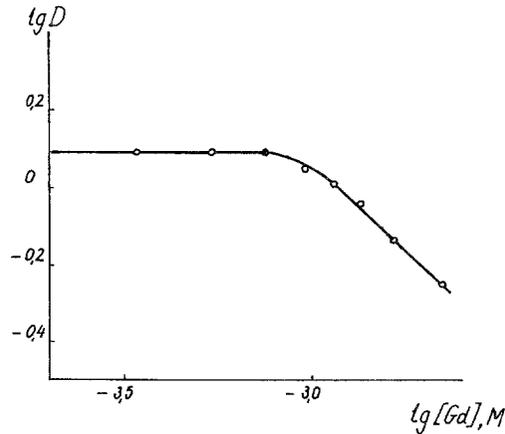


Abb. 1. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten des Gd von der Konzentration desselben: $[\text{HTTA}]_{\text{tot}} = 0,1 \text{ Mol/l}$; $[\alpha\text{-Picolin}] = 0,0125 \text{ Mol/l}$; $\text{pH} = 3,31$; Lösungsmittel: CCl_4

Für die Gleichgewichtskonzentrationen der Liganden erhält man:

$$[\text{HX}]_o = \frac{[\text{HX}]_{\text{tot}}}{1 + \frac{1}{\beta_{\text{HX}}} \left[1 + \frac{K_{\text{HX}}}{[\text{H}^+]} \right]} \quad (18)$$

$$[\text{X}^-] = \frac{[\text{HX}]_{\text{tot}}}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HX}}} \left[1 + \beta_{\text{HX}} \right]} \quad (19)$$

$$[\text{C}]_o = \frac{[\text{C}]_{\text{tot}}}{1 + \frac{1}{\beta_c} \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right]} \quad (20)$$

$$[\text{C}] = \frac{[\text{C}]_{\text{tot}}}{1 + \beta_c + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}} \quad (21)$$

Die Ausdrücke (14) und (15) wurden dazu verwendet, den Mechanismus, nach welchem die Lanthanidenextraktion abläuft, zu prüfen. Zunächst untersuchten wir die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Konzentration des Lanthanids (Gd) bei konstantem pH,

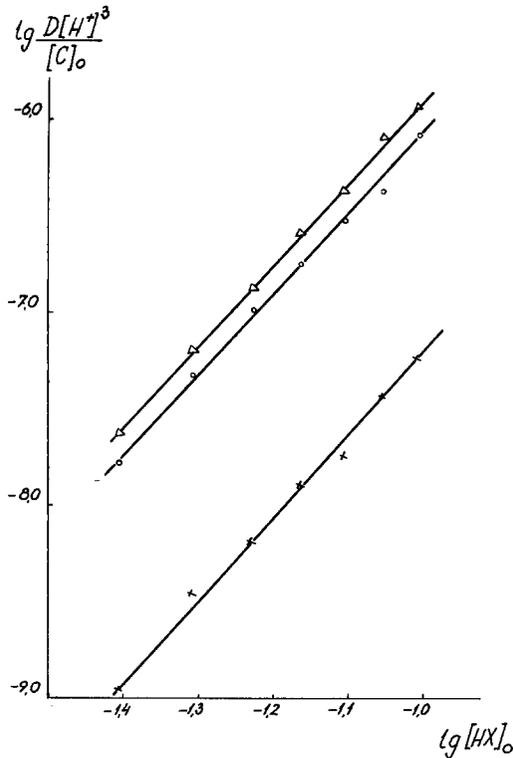


Abb. 2. Beziehung zwischen $\lg \frac{D[H^+]^3}{[C]_0}$ und $\lg [HX]_0$ bei der Extraktion der Seltenen Erden aus wäbr. Lösungen ($\mu = 0,05$); $[RE_{\text{Ausg.}}] = 50 \mu\text{g/cm}^3$; $[\alpha\text{-Picolin}]_{\text{tot}} = 0,0125 \text{ Mol/l}$; für Pr, pH = 3,70; für Gd und Yb, pH = 3,40
 $\times = \text{Pr}$; $\circ = \text{Gd}$; $\triangle = \text{Yb}$

[HTTA] und $[\alpha\text{-Picolin}]$ (Abb. 1). Man ersieht aus der Abbildung, daß bei Konzentrationen höher als $110 \mu\text{g/cm}^3$ ($0,7 \cdot 10^{-3} \text{ gIon/l}$) $\lg D$ abnimmt, was vermutlich durch Polymerisation der Komplexe in der wäbr. Phase verursacht ist. Weitere Experimente wurden unter der Bedingung durchgeführt, daß die wäbr. Phase weniger als $100 \mu\text{g/cm}^3$ des Lanthanids enthielt.

Unabhängig vom Mechanismus [(2) oder (3)], nach welchem die Extraktion abläuft, erhält man die Funktion

$$\lg \frac{D [\text{H}^+]^3}{[\text{C}]_0} \lg [\text{HX}]_0.$$

Diese Abhängigkeit ergab für Pr, Gd und Yb bei konstanten $[\text{H}^+]$ und

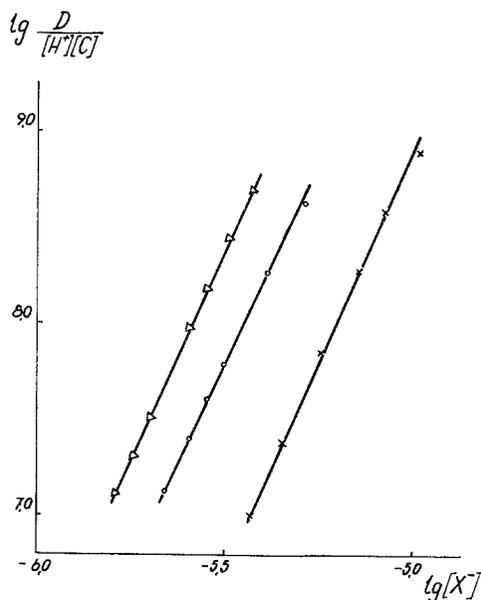


Abb. 3. Beziehung zwischen $\lg \frac{D}{[\text{H}^+][\text{C}]}$ und $\lg [\text{X}^-]$: $[\text{HTTA}]_{\text{tot}} = 0,1 \text{ Mol/l}$;
 $[\alpha\text{-Picolin}]_{\text{tot}} = 0,0125 \text{ Mol/l}$; $\mu = 0,05$; pH: variiert

$[\text{C}]_0$. Gerade mit einer Neigung gleich 4 (Abb. 2), was darauf hinweist, daß 4 HTTA-Moleküle an dem extrahierten Komplex teilhaben. Die Anzahl der Teilchen des Chelatbildners kann auch aus Gl. (15) ermittelt werden. Wieder sind die Funktionen

$$\lg \frac{D}{[\text{H}^+][\text{C}]} / [\text{X}^-] /$$

Gerade mit einer Neigung gleich 4 (Abb. 3).

Abb. 4 zeigt die Abhängigkeit des

$$\lg \frac{D}{[\text{HX}]_0^4 [\text{C}]_0}$$

vom pH; die erhaltenen Geraden haben eine Neigung gleich 3. Aus der

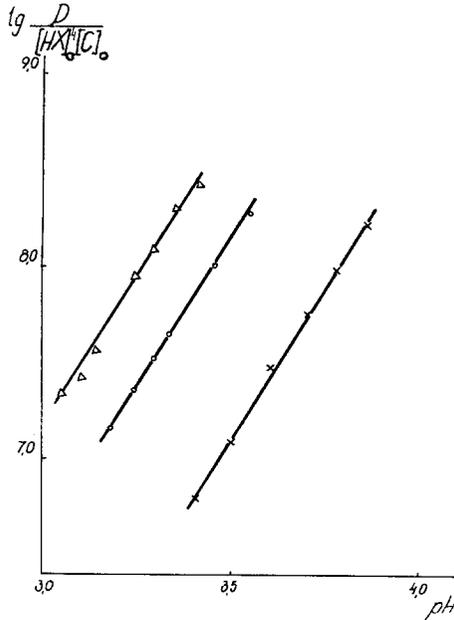


Abb. 4. Beziehung zwischen $\lg \frac{D}{[\text{HX}]_0^4 [\text{C}]_0}$ und pH.
Extraktionsbedingungen wie bei Abb. 3

Beziehung

$$\lg \frac{D}{[\text{H}^+] [\text{X}^-]^4} - \lg [\text{C}]$$

(Abb. 5) kann man die Anzahl der α -Picolinmoleküle ermitteln, welche an der Zusammensetzung des Mischkomplexes teilnehmen. Bei den drei untersuchten Elementen war diese Zahl 1. Bei diesen Untersuchungen wurde die α -Picolin-Konzentration geändert: $2,5 \cdot 10^{-2}$, $1,25 \cdot 10^{-2}$ bzw. $6,25 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, während die *HTTA*-Konzentration mit 0,1 Mol/l konstant gehalten wurde.

Die experimentellen Ergebnisse über die Extraktion einiger Lanthanide mit einer Mischung aus *HTTA* und α -Picolin führten zur

Schlußfolgerung, daß der Prozeß nach Gl. (3) abläuft. Die mit Teilnahme eines protonierten α -Picolin-Moleküls gebildeten Tetra- β -diketonat-Komplexe sind in CCl_4 leicht löslich, woraus sich ein bedeutender synergistischer Effekt ergibt. In diesen Komplexen haben die Lanthanide beider Untergruppen die Koordinationszahl 8, was im allgemeinen für die synergistische Extraktion dieser Elemente charakteristisch ist. Die

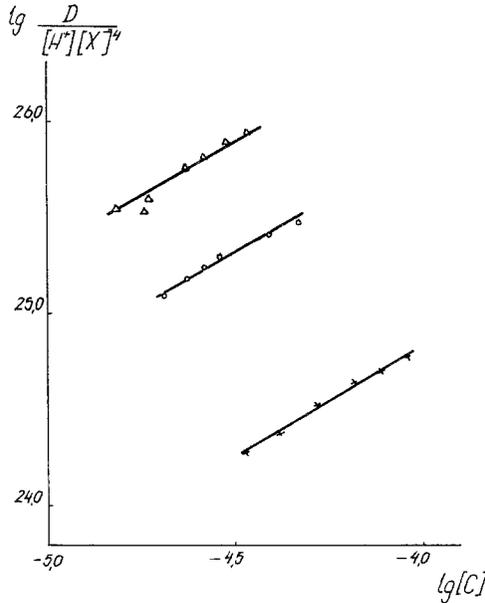
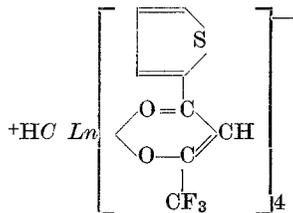


Abb. 5. Abhängigkeit des $\lg \frac{D}{[H^+][X^-]^4}$ von $\lg[C]$; Bedingungen analog zu Abb. 3 und 4

Koordinationszahl 8 wird beibehalten, wenn man annimmt, daß die vier Thenoyltrifluoraceton-Anionen, TTA^- , bezüglich Wertigkeit und Koordination das entsprechende Lanthanid sättigen. Die gebildeten Komplexe können folgenderweise dargestellt werden:



Bei der Untersuchung von synthetisierten Komplexen dieses Typs wurde festgestellt¹⁰, daß sie geometrische Isomerie aufweisen und daß die vier *TTA*⁻ äquivalent sind. Die kryoskopische Untersuchung zeigte, daß dieser Komplexotyp nicht dissoziiert. Die Synthese dieser Komplexe ist direkt mit der Stärke der verwendeten β -Diketone und Basen verbunden. Dasselbe könnte man bei deren Bildung in Lösungen während des Extraktionsprozesses erwarten.

Literatur

- ¹ *L. Genov, G. Georgiev*, Mh. Chem. **100**, 1892 (1969); *L. Genov und I. Dukov*, Mh. Chem. **104**, 750 (1973); *L. Newman und P. Klotz*, J. Phys. Chem. **67**, 205 (1963); Inorg. Chem. **5**, 461 (1966).
- ² *H. Irving*, Proc. of the Intern. Conf. Gothenburg, Sweden, 1966. Amsterdam: North-Holland Publ. Comp. 1967; *H. Irving und N. S. Al-niaimi*, J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 2263 (1965); *E. Kassierer und A. S. Kertes*, J. Inorg. Nucl. Chem. **34**, 3209 (1972); *T. Shigematsu*, Bull. Chem. Soc. Japan **48**, 2656 (1968).
- ³ *L. I. Kononenko und R. A. Witkun*, J. Neorg. Chim. [UdSSR] **13**, 1715 (1968).
- ⁴ *L. I. Kononenko und R. A. Witkun*, J. Neorg. Chim. [UdSSR] **15**, 1345 (1970); *L. I. Kononenko, R. A. Witkun und L. M. Burtneko*, Chimija protzessov ekstraktzii, S. 249. Moskau: Nauka. 1972.
- ⁵ *E. F. Kassierer*, und *A. S. Kertes*, Proc. of the 3rd Symposium on Co-ord. Chem., Debrecen, Hungary, 1970, S. 119. Budapest: 1970.
- ⁶ *S. B. Sawin*, Arsenazo III. Moskau: Atomisdat. 1966.
- ⁷ *I. Denesch*, Titrowanie w newodn'ich sredach. Moskau: Mir. 1971.
- ⁸ *I. Star'vi*, Ekstraktzija chelatov. Moskau: Mir. 1966.
- ⁹ Sprawotschnik chimika, 2. Aufl., Moskau: Chimija, Bd. 3.
- ¹⁰ *L. R. Melby, N. Rose, E. Abramson und J. C. Caris*, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 5117 (1964); *H. Bauer und J. Blanc, D. L. Ross*, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 5125 (1964).

Dr. L. Genov
Chem.-Technol. Institut
Abteilung für Anorganische Chemie
Sofia 56
Bulgarien