

Extraktion von Lanthaniden mit Mischungen aus Thenoyl-trifluoraceton und Pyridinbasen

Von

Božena Kužnik*, Limon Genov und Georgi Georgiev

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

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Mai 1975)

Extraction of Lanthanides with Mixtures of Thenoyltrifluoroacetone and Pyridine Bases

The extraction of some lanthanides from the aqueous phase of ionic strength $\mu = 0.05$ by mixtures of thenoyl-trifluoroacetone and pyridine bases such as 3- and 4-methylpyridine, 2,6-dimethylpyridine, 2,4,6-trimethylpyridine and piperidine in CCl_4 has been investigated. The synergic effect observed is explained in terms of the formation of mixed tetra- β -diketonate complexes of the type LnX_4CH .

Bei der Extraktion von zwei- und dreiwertigen Metallionen mit einer Mischung aus β -Diketonen und N-enthaltenden organischen Basen ist ein bedeutender synergistischer Effekt festgestellt worden¹⁻³. Die Bildung von Addukten vom Typ MX_nC_m (X bezeichnet das Anion des entsprechenden β -Diketons, C die organische Base, n die Wertigkeit des Metalls und $m = 1$ oder 2) erklärt manchmal befriedigend die Vergrößerung der Verteilungskoeffizienten, verglichen mit den auf Grund der Additivität beider Extrahenten berechneten. Andererseits ist in der Literatur auch die Bildung von Komplexen der Art MX_{n+1}CH beschrieben worden, was auch zur Erhöhung der Verteilung führt. Die Möglichkeit zur Bildung solcher Komplexe steht in direktem Zusammenhang mit der Protonisierbarkeit der Basen und den Bedingungen im Extraktionssystem.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war es, die Rolle der Pyridinbasen und des Piperidins bei der Bildung von gemischten Komplexen der Seltenen Erden mit Thenoyl-trifluoraceton zu klären.

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

Arbeitsweise

Das verwendete 2-Thenoyl-trifluoraceton (HTTA) (Fluka AG., p. a.) wurde keiner zusätzlichen Reinigung unterworfen. Von 3- und 4-Methylpyridin, 2,6-Dimethylpyridin, 2,4,6-Trimethylpyridin (ebenfalls Fluka) wurden die ersten drei durch Trocknen über KOH und nachfolgende Vakuumdestillation gereinigt, 2,4,6-Trimethylpyridin (p. a.) ohne weitere Reinigung verwendet. In derselben Weise benutzten wir auch Piperidin p. a. (E. Merck). Die Lösungen der Extrahenten erhielten wir durch Auflösung gewogener Mengen in CCl_4 . Die Ausgangslösungen der Lanthanide wurden durch Auflösung der entsprechenden Oxide (Koch-Light Lab. Ltd., Reinheitsgrad 99,9%) in konz. HNO_3 zubereitet. Die wäbr. Ausgangslösungen enthielten etwa $50 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ des Lanthanids; die Ionenstärke $\mu = 0,05$ wurde mit NaNO_3 , HNO_3 und NH_4OH eingestellt. Wir verfolgten die Abhängigkeit der Metallverteilung vom pH der wäbr. Gleichgewichtsphase, das durch Änderung des Verhältnisses $\text{NaNO}_3:\text{HNO}_3$ eingestellt wurde. Die Extraktion wurde durch 1stdg. Schütteln von gleichen Volumina der wäbr. und der org. Phase bei Zimmertemp. vorgenommen. Nach Phasentrennung wurde die wäbr. Phase nach der bekannten Methode² analysiert, während der Metallgehalt in der org. Phase als Unterschied zwischen der Ausgangs- und der wäbr. Gleichgewichtsphase bestimmt wurde. Durch Titration in nicht-wäbr. Medium⁴ wurde die Verteilung der benutzten org. Basen zwischen CCl_4 und der wäbr. Phase mit Ionenstärke $\mu = 0,05$ ($0,1M\text{-NaNO}_3$) bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion

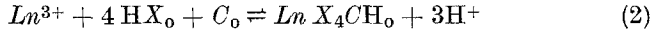
In einer früheren Arbeit² haben wir gezeigt, daß unter bestimmten Bedingungen bei der Extraktion von Lanthaniden mit einer Mischung aus 2-Thenoyl-trifluoraceton und 2-Methylpyridin (α -Picolin) gemischte Tetra- β -diketonat-Komplexe, LnX_4CH , gebildet werden. Unter den Extraktionsbedingungen kann man die Gesamtkonzentration des Metalls in der organ. Phase durch Gl. (1) ausdrücken:

$$[\text{Ln}]_{\text{org}} = \text{LnX}_3 + \text{LnX}_4\text{CH}, \quad (1)$$

wobei wegen der verhältnismäßig hohen Acidität während der Extraktion $[\text{LnX}_3]$ vernachlässigt werden kann, so daß man weiterhin $[\text{Ln}]_{\text{org}} = \text{LnX}_4\text{CH}$ annehmen kann.

Das in der wäbr. Phase anwesende Lanthanid kann in der Form von Komplexen mit den Lösungskomponenten existieren: $\text{Ln}(\text{NH}_3)_x \cdot (\text{OH}^-)_y \cdot (\text{NO}_3^-)_z$. Die Literaturdaten⁵ deuten darauf hin, daß die Hydrolyse unter den Versuchsbedingungen vernachlässigt werden kann, wie auch die Bildung von verschiedenen Lanthanid-Nitrat-Kationen-Komplexen. (Die NO_3^- -Konzentration schließt die Möglichkeit der Bildung von Lanthanid-Nitrat-Anionen-Komplexen aus.) Man könnte auch erwarten, daß in der wäbr. Phase Lanthanidkomplexe mit den Extrahenten gebildet werden, wobei am wahrscheinlichsten die Bildung von gemischten Komplexen $\text{LnX}_i\text{C}_j^{2-i}$ ist. Ihre Menge wäre aber ver-

nachlässigbar klein, verglichen mit der Menge der freien Ln^{3+} -Ionen, infolge der Tatsache, daß in der organischen Phase unter den Extraktionsbedingungen nur gemischte Komplexe gebildet werden und die gemischte Extraktions-Gleichgewichtskonstante K_{ex} des summarischen Prozesses,



$$K_{ex} = \frac{[LnX_4CH]_o [H^+]^3}{[Ln^{3+}] [HX]_o^4 [C]_o} \quad (2')$$

ziemlich hoch sein wird, wenn $[Ln^{3+}] \gg [LnX_4C_j^{2-j}]$. Der Verteilungskoeffizient — definiert durch das Verhältnis

$$D = \frac{[Ln]_{Org. Ph.}^{Ges.}}{[Ln]_{w. Ph.}^{Ges.}} \quad (3)$$

wird praktisch vom Verhältnis

$$D = \frac{[LnX_4CH]_o}{[Ln^{3+}]} \quad (4)$$

bestimmt, wobei auch die Möglichkeit zur Polymerisierung der Komplexe in der organ. Phase durch Wählen von geeigneter Lanthanidenkonzentration in der wäßr. Ausgangsphase vernachlässigt wird. Die Versuche zeigten², daß es notwendig ist, wäßr. Ausgangslösungen zu verwenden, in denen $[Ln^{3+}] < 100 \mu g/cm^3$ ist.

Zur Klärung des Mechanismus, nach welchem die Extraktion von Lanthaniden mit Mischungen aus 2-Thenoyl-trifluoraceton und verschiedenen organischen N-enthaltenden Basen zustande kommt, können die Abhängigkeiten der Verteilungskoeffizienten D von der Ligandenkonzentration benutzt werden. Es wurde gezeigt², daß D zur Konzentration der Liganden in der organischen Phase und H^+ in folgender Beziehung steht:

$$D = K \frac{[HX]_o^4 [C]_o}{[H^+]^3} \quad (5)$$

und mit der Konzentration der Liganden in der wäßr. Phase und $[H^+]$ in der Beziehung

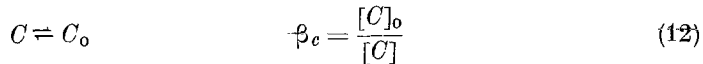
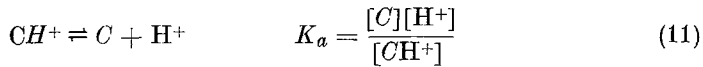
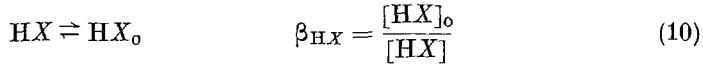
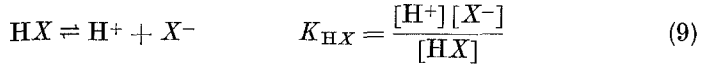
$$D = K' [X^-]^4 [C] [H^+]. \quad (6)$$

Die Gleichgewichtskonzentration der Liganden kann aus den Ausdrücken für ihre Gesamtkonzentrationen bestimmt werden:

$$[HX]_{Ges} = [HX]_o + [HX] + [X^-] \quad (7)$$

$$[C]_{Ges} = [C]_o + [C] + [CH^+], \quad (8)$$

wobei die Mengen der an der Bildung der Komplexe in der organ. Phase teilnehmenden Extrahenten vernachlässigt worden sind. Man muß dabei die Dissoziation und die Ligandenverteilung folgender Gleichgewichtsreaktionen berücksichtigen:



Tab. 1 enthält die Werte der benutzten Konstanten.

Tabelle 1

	HTTA	3-Methyl- pyridin	4-Methyl- pyridin	2,6-Di- methyl- pyridin	2,4,6-Tri- methyl- pyridin	Piperidin
K	$5,89 \cdot 10^{-7}*$	$2,09 \cdot 10^{-6}**$	$9,55 \cdot 10^{-7}$	$2,40 \cdot 10^{-7}$	$3,55 \cdot 10^{-8}$	$7,59 \cdot 10^{-12}$
β	40,0*	7,60	5,20	22,25	79,00	1,064

* Lit. 6.

** Lit. 7.

Gl. (5) und (6) verwendeten wir zur Deutung des Mechanismus des ablaufenden Extraktionsprozesses. Dementsprechend ist die Abhängigkeit von

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

vs. pH eine Gerade mit der Neigung = 3 (Abb. 1). Die Anzahl der an der Bildung des gemischten Komplexes teilnehmenden Moleküle des Chelatbildners kann aus der Abhängigkeit von

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

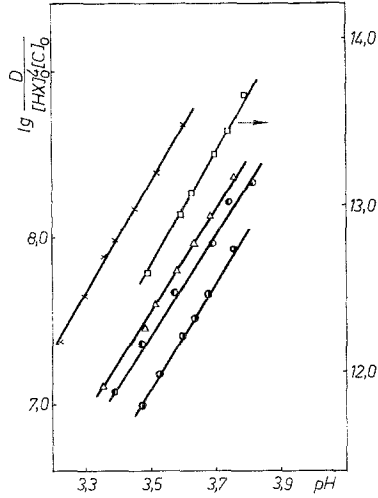


Abb. 1. Abhängigkeit zwischen $\lg \frac{D}{[HX]_o^4 [C]_o}$ und pH bei der Extraktion von Pr aus der wäbr. Phase mit $\mu = 0,05$ und $[Pr]_{Anf} = 50 \mu\text{g}/\text{cm}^3$. Organische Phase: $[HX]_{Ges} = 0,1 \text{ Mol/l}$, $[C]_{Ges} = 0,0125 \text{ Mol/l}$ in CCl_4 . ● 3-Methylpyridin; ● 4-Methylpyridin; △ 2,6-Dimethylpyridin; × 2,4,6-Tri-methylpyridin; □ Piperidin

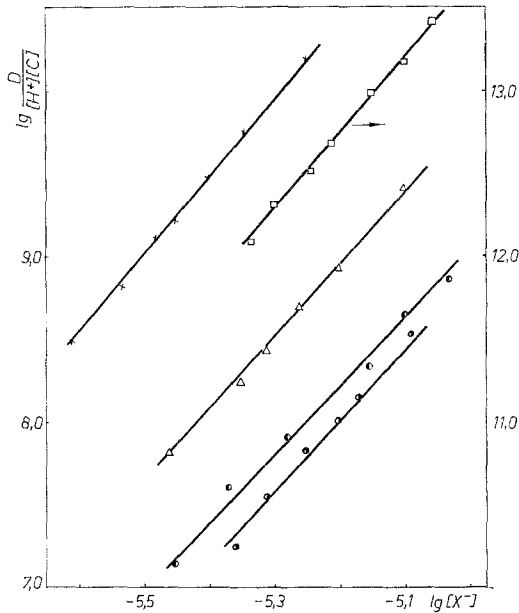


Abb. 2. Abhängigkeit zwischen $\lg \frac{D}{[H^+] [C]}$ und $\lg [X]^-$ bei H^+ -Änderung der wäbr. Gleichgewichtsphase. $[HX]_{Ges} = 0,1 \text{ Mol/l}$; $[C]_{Ges} = 0,0125 \text{ Mol/l}$

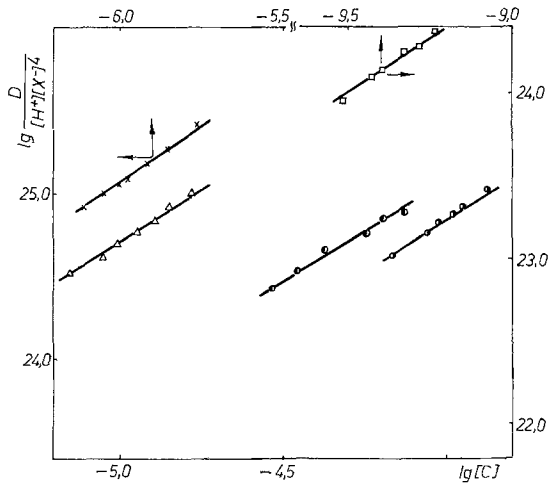


Abb. 3. Abhängigkeit zwischen $\lg \frac{D}{[H^+][X^-]^4}$ und $\lg [C]$; Bedingungen wie auf Abb. 1 und 2

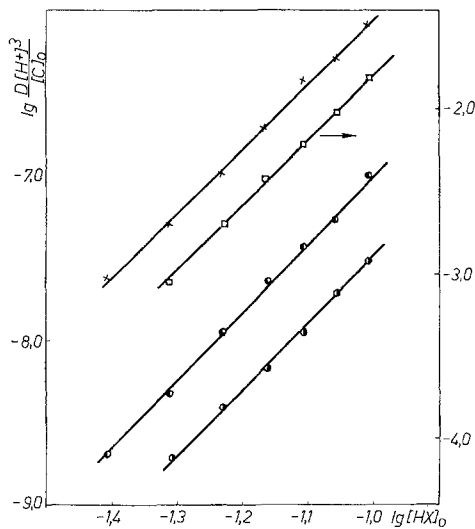


Abb. 4. Abhängigkeit zwischen $\lg \frac{D [H^+]^3}{[C]_0}$ und $\lg [HX]_0$ bei konstantem pH der wäbr. Gleichgewichtsphase. $[C]_{Ges} = 0,0125 \text{ Mol/l}$; $\mu = 0,05$. \odot bei pH = 3,63; \bullet bei pH = 3,70 \times bei pH = 3,66; \square bei pH = 3,70

bestimmt werden (Abb. 2). Die erhaltenen Geraden haben eine Neigung = 4. Aus der Beziehung

$$\lg \left(\frac{D}{[\text{H}^+][\text{X}^-]^4} / [C] \right)$$

bestimmt man die Anzahl der Basenmoleküle, die an der Bildung der gemischten Komplexe teilnehmen: Die erhaltenen Geraden zeigen eine Neigung = 1 (Abb. 3). Diese Ergebnisse bestätigen die unbedeutende Komplexbildung zwischen dem Metall und den Basen in der wäßr. Phase. Die erhaltenen Abhängigkeiten gelten für Systeme, in denen die Gesamtkonzentration des 2-Thenoyl-trifluoracetons immer 1×10^{-1} Mol/l betrug, während die Gesamtkonzentration der Basen $2,5 \times 10^{-2}$, $1,25 \times 10^{-2}$ oder $6,25 \times 10^{-3}$ Mol/l war. Wenn in einem Extraktionssystem die Konzentration von H^+ und C konstant gehalten wird (in diesem Fall sind auch $[C]$ und $[C]_0$ konstant), kann man die Abhängigkeit

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

ermitteln. Abb. 4 zeigt einige Abhängigkeiten dieser Art, woraus zu ersehen ist, daß die Neigung der Geraden = 4 ist; dies bestätigt, daß unter solchen Bedingungen der Extraktion vier Moleküle des Chelatbildners an den gebildeten gemischten Komplexen teilnehmen. Aus den experimentellen Ergebnissen wurden auch die Konzentrations-Gleichgewichtskonstanten des Prozesses nach Gl. (2) und (2') berechnet (Tab. 2). Ihre Werte erhöhen sich mit Zunahme der Basizität der verwendeten organischen Basen in der Reihenfolge: 3-Methylpyridin < 4-Methylpyridin < 2,6-Dimethylpyridin < 2,4,6-Trimethylpyridin < Piperidin.

Tabelle 2

Ln/C	3-Methylpyridin	4-Methylpyridin	2,6-Dimethylpyridin	2,4,6-Trimethylpyridin	Piperidin
Pr	$4,52 \cdot 10^{-4}$	$9,50 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$6,34 \cdot 10^{-3}$	$1,45 \cdot 10^2$
Gd	$1,80 \cdot 10^{-3}$	$4,02 \cdot 10^{-3}$	—	$3,20 \cdot 10^{-2}$	—
Yb	$1,44 \cdot 10^{-2}$	$1,70 \cdot 10^{-2}$	—	$8,04 \cdot 10^{-2}$	—

Die Bildung der LnX_4CH -Komplexe ist durch Synthese von vielen Autoren⁸ bestätigt worden. Wir synthetisierten ein festes Produkt aus Gadolinium, *HTTA* und 4-Methylpyridin, wobei sich bei der organischen Elementar-Analyse erwies, daß der Prozentgehalt der einzelnen Ele-

mente einer Verbindung der Art $Gd(TTA)_4 \cdot CH$ entspricht. Es wurden auch die IR-Spektren des Produkts aufgenommen, wobei keine Bindung zwischen dem Lanthanid und dem Stickstoffatom der 4-Methylpyridinbase festgestellt wurde.

Die Bildung von Produkten LnX_4CH steht in direktem Zusammenhang mit der Stärke der verwendeten β -Diketone und der organischen Basen. Bei der Extraktion der Lanthanide mit β -Diketonen und N-enthaltenden Basen wurde gezeigt, daß die Bildung von Addukten LnX_3C und $LnX_3 \cdot 2C$ möglich ist³. Die Bildung der Tetra- β -diketonat-Komplexe steht in direktem Zusammenhang sowohl mit der Stärke der Basen als auch mit den Bedingungen im Extraktionssystem. In dem betrachteten Fall wurde die Extraktion in Anwesenheit von bedeutendem $HTTA$ -Überschuß durchgeführt ($Ln : HTTA = 1 : 300$), sowie bei bedeutender Acidität der wäßrigen Gleichgewichtsphase. Es ist bekannt, daß die Koordinationsfähigkeit der verschiedenen Donoratome gegenüber den Seltenen Erden in der Reihenfolge $O > N > S$ abnimmt. Unter diesen Bedingungen wird offensichtlich eine günstigere Möglichkeit zur Komplexbildung realisiert, wobei dem komplexbildenden Metall nur Sauerstoffatome aus dem $HTTA$ koordiniert werden. Die sich bildenden LnX_4CH -Komplexe sind gut in der organischen Phase löslich, was zu einem synergistischen Effekt führt. Die Bindung in solchen Komplexen ist ionogenen Charakters, obwohl kryoskopische Untersuchungen gezeigt haben, daß Verbindungen dieses Typs nicht dissoziieren.

Literatur

- ¹ T. Senine und D. Dyessen, J. Inorg. Nucl. Chem. **26**, 1727 (1964). H. M. N. H. Irving und N. S. Al-Nioimi, l. c. **27**, 2731 (1965). N. C. Li, S. M. Wang und W. K. Walker, l. c. **27**, 2763 (1965). R. J. Casey und W. R. Walker, l. c. **29**, 1301 (1967). H. Akaiwa und H. Kawamoto, l. c. **29**, 1345 (1967). H. Kawamoto und H. Akaiwa, l. c. **30**, 3065 (1968). H. Kawamoto und H. Akaiwa, l. c. **31**, 1141 (1969). H. M. N. H. Irving, Solvent Extraction Chemistry, S. 91. Amsterdam: North Holland. 1967. T. Shigematsu, Bull. Chem. Soc. Japan **48**, 2656 (1968). L. I. Komonenko und R. H. Witkun, J. Neorg. Khim. [UdSSR] **13**, 1715 (1968). L. I. Komonenko, R. A. Witkun und L. M. Burtneko, Chimija protsessov ekstraktzii, S. 249. Moskau: Nauka. 1972.
- ² B. Kužnik, L. Genov und G. Georgiev, Mh. Chem. **105**, 1190 (1974).
- ³ E. Kassierer und A. S. Kertes, J. Inorg. Nucl. Chem. **34**, 3209 (1972). Yoshiko Yano, Noako Kono, Yoko Kondo und Kozo Nagash'ima, Nippon Kagaku Kaishi Nr. 2, 291 (1974); Chem. Abstr. **80**, 113219 y.
- ⁴ I. Denesch, Titrowanie w newodn'ich sredach. Moskau: Mir. 1971.
- ⁵ Chimija kompleksn'ich soedinenii redkozemel'n'ich elementov, Pod red. I. A. Scheka. Kiev: Naukova dumka. 1966.
- ⁶ I. Star'i, Extraktzija chelatov. Moskau: Mir. 1966.

- ⁷ Sprawotschnik chimika, 2. Aufl., Bd. 3. Moskau: Chimija. 1964.
- ⁸ *L. R. Melby, N. Rose, E. Abramson und J. O. Caris*, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 5117 (1964). *H. Bauer, J. Blanc und D. L. Ross*, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 5125 (1964). *H. Akaiwa, H. Kawamoto und M. Abe*, J. Inorg. Nucl. Chem. **34**, 1763 (1972). *Krishna C. Joshi und Vijai N. Pathak*, l. c. **35**, 3161 (1973).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. L. Genov

Chem.-Technol. Institut

Abteilung für Anorganische Chemie

Sofia 56

Bulgarien