

Extraktion von Lanthaniden aus einer Lösung des Dinatriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure mit Benzollösung des Methyl-tri-*n*-octylammoniumchlorids

Von

L. Genov und W. Pamuktschiewa

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

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Mai 1975)

*Extraction of Lanthanides from a Solution of Disodium ethylene-
diaminetetraacetate with Methyl-tri-*n*-octylammonium chloride in
Benzene*

The extraction of Pr, Eu and Yb from a solution of Komplexon III (a disodium salt of ethylenediamine-tetraacetic acid) at constant ionic strength with a solution of Aliquat-336 (tri-*n*-octyl-methylammonium chloride) in benzene has been investigated. The dependence of the distribution coefficient on the pH of the aqueous phase was studied. The formation of the following kinds of extractable complexes was established: for Eu and Yb: $LnY(OH)^{2-}$, for Pr: $LnY(OH)_2^{3-}$ at pH = ca. 9 and LnY^- at pH lower than 7.

Die Verwendung höhermolekularer Amine als Extraktionsmittel für die Anionenkomplexe verschiedener Lanthanide und Actinide aus wäßrigen Lösungen organischer Säuren hat große praktische Bedeutung sowohl für die Trennung dieser Elemente voneinander als auch innerhalb der Gruppen. Demzufolge besteht ein großes Interesse für die Untersuchung dieser Systeme.

Moore beschrieb¹ eingehend die Extraktion einiger Lanthanide und Actinide aus wäßrigen Lösungen der Citronen-, Wein-, Oxalsäure, Äthylendiamintetraessigsäure, α -Hydroxy-isobuttersäure und Essigsäure mit verschiedenen primären, sekundären, tertiären und quartären Aminen. Er unterstreicht den hohen Koeffizienten dieser chemischen Trennung bei der Extraktion von Äthylendiamintetraessigsäure-Komplexen. Außer den Äthylendiamintetraessigsäure-(*EDTA*-)Komplexen hat Moore auch die Extraktion von Eu und Am² aus wäßrigen Lösungen der

Hydroxy-äthylendiamintriessigsäure und Diäthylentriaminpentaessigsäure mit Lösungen des Tri-*n*-octyl-methylammoniumchlorids (Aliquat-336) in Xylol untersucht. Es besteht eine ausgeprägte Ähnlichkeit im Extraktionsverhalten der Komplexe von Am und Eu bei Verwendung von verschiedenen Komplexonen.

Zolotov u. a.³ beschreiben die Extraktion von Eisen und Thorium aus *EDTA*-enthaltenden Lösungen mit Tetraphenylarsoniumchlorid oder Diphenylguanidiniumchlorid.

Die Verwendung einer Aliquat-336-Lösung in verschiedenen Lösungsmitteln als Extrahent der *EDTA*-Komplexe des Cr(III) wurde von Irving⁴ beschrieben. Eingehender beschreibt dieser Autor den Typ der extrahierbaren *EDTA*-Komplexe des Cr(III) bei der Untersuchung der Extraktion der letzteren mit einer Lösung des *n*-Hexyl-ammoniumchlorids in 1,2-Dichloräthan.

Wir untersuchten die Extraktion einiger Vertreter der Lanthanide — Pr, Eu und Yb — aus wäßriger Lösung des Komplexon III (= Y; Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure) mit einer Lösung des Aliquat-336 in Benzol. Es wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, wobei die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten (*D*) vom pH der Gleichgewichts-wäßrigen Phase und von der Chloridionenkonzentration in der wäßrigen Phase bestimmt wurde.

Experimenteller Teil

Die org. Phase enthielt eine 20proz. Lösung des Tri-*n*-octyl-methylammoniumchlorids (Aliquat-336) in Benzol. Aliquat-336 (Fa. General Mills) wurde zuvor gereinigt.

Der Komplexon-III-gehalt der wäßr. Phase wurde von 10% Überschuß bis zu 5% Unterschluß variiert; die Ionenstärke wurde mit 0,204*M*-KCl konstant gehalten. Die Änderung des pH der wäßr. Phase wurde durch Zugabe von 1*N*-NaOH und einer Universal-Puffermischung bewirkt.

Extrahiert wurde durch 15 Min. Schütteln verschiedener Volumina der wäßr. und der org. Phasen. Nach Phasentrennung wurde der pH-Wert der wäßr. Phase mit einem pH-Meter Typ SP 2 bestimmt, während die Metallmenge kolorimetrisch mit Arsenazo III⁵ ermittelt wurde; in der wäßr. Phase nach Zersetzung der Komplexe, in der org. Phase nach erneuter Extraktion der Komplexe mit 0,1*M*-HNO₃ und deren nachfolgender Zersetzung.

Die Zersetzung der Komplexe geschah durch Abdampfen der wäßr. bzw. der wiederextrahierten org. Phase mit H₂O₂ und konz. HNO₃ bis zur Trockne.

Ergebnisse

Die Extraktion der Lanthanidenkomplexe mit Aliquat-366 (*Q*⁺Cl⁻) kann durch folgende Gl. (1)⁶ dargestellt werden:



Die Art der gebildeten Komplexe hängt vor allem vom pH der wäßr. Phase ab. Die Äthylendiamintetraessigsäure ist eine vierbasische Säure, deren wäßr. Lösung folgende Anionenarten enthalten kann: H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} und Y^{4-} (in Abhängigkeit von pH), sowie das

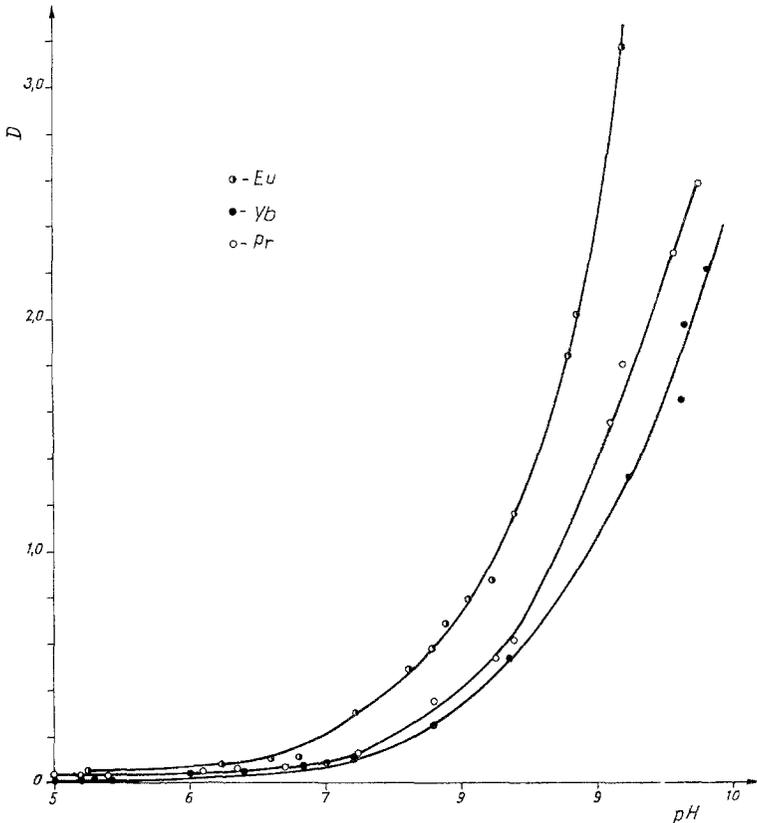


Abb. 1*. Abhängigkeit des D vom pH der wäßr. Phase bei der Extraktion aus einer 10% Überschuß an Komplexon III enthaltenden Lösung

* In der Abszissenbeschriftung lese man den pH-Wert über 7 als 8 (nicht 9)

neutrale Molekel H_4Y ; in stark saurer Lösung auch die Kationen H_5Y^+ und H_6Y^{2+} . Eingehend ist die Extraktion der verschiedenen Ionenformen der $EDTA$ in Abhängigkeit des pH des Mediums, mit einer Aliquat-336-Lösung in Dichloräthan in der Arbeit von Irving et al.⁶ untersucht worden.

Die pH-Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten für Pr, Yb und Eu bei der Extraktion von $EDTA$ -Komplexen mit der 20proz. Lösung des Aliquat-336 in Benzol zeigt Abb. 1. Das pH der Gleichgewichts-wäßrigen Phase ändert sich von 5 bis 9,5. Offensichtlich ist die Extraktion

in saurem Medium unbedeutend und nimmt mit Zunahme der Basizität der wäßr. Phase zu. Die höchsten Werte des Verteilungskoeffizienten D erhält man bei pH 9—10. In stark basischem Medium nimmt die Extrahierbarkeit der Komplexe ab, vermutlich wegen Zunahme der konkurrierenden Bildung von Lanthanidenhydroxiden.

Die Werte des Verteilungskoeffizienten bei der Extraktion der Komplexe nehmen in folgender Reihung ab: $\text{Eu} > \text{Pr} > \text{Yb}$. Eine analoge

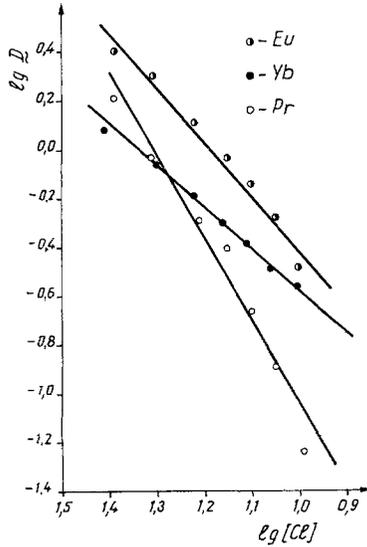


Abb. 2*. Abhängigkeit des D von der Chloridionenkonzentration bei der Extraktion aus einer 10% Überschuß an Komplexon III enthaltenden Lösung bei pH > 8,5

* Alle $\lg[\text{Cl}]$ -Werte (Abszisse) haben das Vorzeichen Minus.

Gesetzmäßigkeit wurde von Moore¹ bei der Extraktion von Lanthanidenkomplexen mit verschiedenen organischen Liganden mit hochmolekularen Aminen beobachtet: $\text{Eu} > \text{Sm} > \text{Pm} > \text{Ce} > \text{Y} > \text{Tm}$.

Wenn alle Parameter (pH, Aminkonzentration in der organischen Phase, Metallkonzentration in der wäßr. Phase) konstant gehalten werden, während die Chloridionenkonzentration verändert wird, ergibt sich eine Abhängigkeit, die in logarithmischer Form durch eine Gerade mit der Neigung m dargestellt werden kann²:

$$\lg D = \lg K'_{\text{ex}} - m \lg [\text{Cl}]. \quad (2)$$

Experimentell erhielten wir folgende Werte für m : $m_{\text{Pr}} = 2,8$ (pH 9), $m_{\text{Eu}} = 2,09$ (pH 9), $m_{\text{Yb}} = 1,75$ (pH 8,6) (Abb. 2). Wenn man die m -Werte in Betracht zieht, sowie die Tatsache, daß bei pH um 9 die

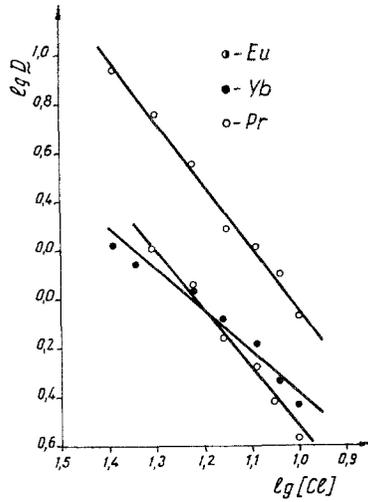


Abb. 3*. Abhängigkeit des D von der Chloridionenkonzentration bei der Extraktion aus einer Lösung mit 5% Unterschub Komplexon III und $\text{pH} > 8,5$

* Alle $\lg[\text{Cl}]$ -Werte (Abszisse) haben das Vorzeichen Minus, ebenso die die untersten drei Werte von $\lg D$. In der Ordinatenleiter heißt der erste positive Wert 0,2 (nicht nochmals 0,0).

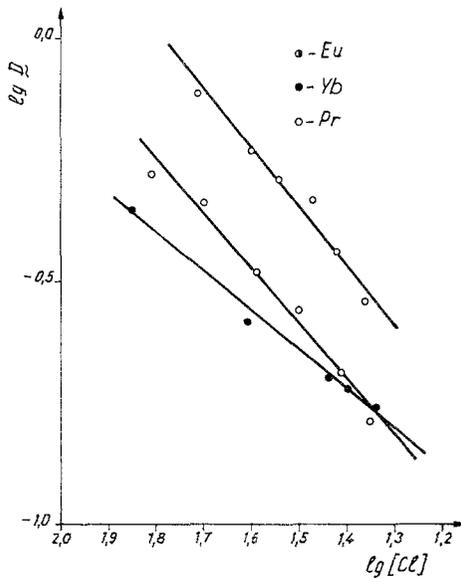


Abb. 4*. Abhängigkeit des D von der Chloridkonzentration bei der Extraktion aus einer Lösung mit 5% Unterschub Komplexon III und $\text{pH} < 7$

* Alle $\lg[\text{Cl}]$ -Werte (Abszisse) haben das Vorzeichen Minus.

Extraktion der Pr-, Eu- und Yb-Komplexe bedeutend ist, muß man annehmen, daß die extrahierbaren Komplexe in diesem pH-Gebiet die Formeln $[\text{PrY}(\text{OH})_2]^{3-}$, $[\text{EuY}(\text{OH})]^{2-}$, $[\text{YbY}(\text{OH})]^{2-}$ haben.

Ähnliche Werte für m ($m_{\text{Pr}} = 2,73$, pH 9; $m_{\text{Eu}} = 2,19$, pH 8,5; $m_{\text{Yb}} = 2,14$, pH 9) werden bei der Extraktion bei 5% Unterschuß an Komplexon III erhalten (Abb. 3).

Im pH-Gebiet < 7 und bei Unterschuß an Komplexon werden folgende Werte erhalten: $m_{\text{Pr}} = 1,22$ (pH 6,85), $m_{\text{Eu}} = 1,14$ (pH 6,9), $m_{\text{Yb}} = 0,85$ (pH 6,9) (Abb. 4). Dementsprechend haben die extrahierbaren Komplexe bei diesen pH-Werten für die drei Elemente die Zusammensetzung LnY^- . Die Übereinstimmung der Ergebnisse bei Überschuß und bei ungenügender Menge an Komplexon III bestätigt, daß Lanthanid und Komplexon im molaren Verhältnis 1:1 miteinander reagieren.

Die von uns erhaltenen Ergebnisse können in folgender Weise gedeutet werden: Man muß einerseits in Betracht ziehen, daß die extrahierbaren Komplexe Ionenpaare darstellen, welche durch elektrostatische Anziehung gebildet werden, deren Stärke vom Verhältnis E/r (E = Ladung des Kations, r = dessen Radius) bestimmt wird, und andererseits müssen auch die sterischen Hinderungen betrachtet werden, welche eine ganz besonders große Bedeutung bei der Koordination von voluminösen Carboxylgruppen um Metallionen mit kleinem Ionenradius — wie die schweren Lanthanide — haben. Diese zwei Faktoren führen dann zur Änderung der Koordinationszahl bei dem Übergang von der Gruppe der schweren zu der Gruppe der leichten Lanthanide^{7, 8, 9}.

Aus den oben angeführten Betrachtungen wird klar, daß der Unterschied zwischen der Art der extrahierbaren Komplexe von Pr einerseits und von Eu und Yb andererseits auf die unterschiedliche Koordinationszahl zurückzuführen ist. Praseodym, das zur Gruppe der leichten Lanthanide gehört, hat eine höhere Koordinationszahl als Europium und Ytterbium, und da die Zähigkeit des *EDTA*-Ligandin konstant ist, werden offensichtlich die unbesetzten Stellen im Koordinationsraum des Praseodyms von Hydroxyl-Gruppen eingenommen, was zur Bildung von Komplexen mit höherer Ladung führt. Demzufolge wird die Hydrophilität der Praseodymkomplexe erhöht und ihre Extrahierbarkeit im Vergleich zu Europium herabgesetzt. Die Verminderung des Ionenradius vom Praseodym zum Europium führt zu einer Erhöhung der Stärke der elektrostatischen Anziehung und entsprechender Zunahme der Extraktion für Europium. Für Ytterbium ist offensichtlich die Koordinationszahl dieselbe wie für Europium, infolgedessen auch die Art der extrahierbaren Komplexe dieselbe. Da Ytterbium einen viel kleineren Radius hat als Europium und Praseodym, ist hier der sterische Faktor maßgebend. Der Zugang der voluminösen Carboxylgruppen zu den

Metallionen ist erschwert; folglich ist die Stabilität der Metallkomplexe vermindert.

Aus Abb. 1 ersieht man, daß bei pH 8,8 der Verteilungskoeffizient D folgende Werte aufweist: $D_{Eu} = 1,8$; $D_{Pr} = 1,0$; $D_{Yb} = 0,8$. Dies deutet darauf hin, daß die angeführte Methode zur Trennung der Lanthanide untereinander verwendet werden kann.

Literatur

- ¹ *F. L. Moore*, Anal. Chem. **37**, 1235 (1965).
- ² *F. L. Moore*, Anal. Chem. **38**, 905 (1966).
- ³ *Ju. A. Zolotov, O. M. Petruhin* und *I. P. Alimarin*, J. analit. Khim. (UdSSR) **20**, 347 (1965).
- ⁴ *H. M. N. H. Irving* und *R. H. Al-Jarrah*, Anal. Chim. Acta **63**, 79 (1973).
- ⁵ *S. B. Sawwin*, Arsenazo III. Moskau: Atomisdat. 1966.
- ⁶ *H. M. N. H. Irving* und *R. H. Al-Jarrah*, Anal. Chim. Acta **65**, 77 (1973).
- ⁷ *J. L. Mackey* und *D. E. Goddney*, J. Inorg. Nucl. Chem. **33**, 3699 (1971).
- ⁸ *J. L. Mackey, J. E. Powell* und *F. H. Spedding*, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 2047 (1962).
- ⁹ *J. L. Hoard, Byung Kook Lee* und *M. D. Lind*, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 1611 (1965).

Korrespondenz und Sonderdrucke:
Doz. Dr. L. Genov
Abteilung für Anorganische Chemie
Chemisch-Technologisches Institut
BG-1156 Sofia-Darwenitza
Bulgarien