

Extraktion von Lanthaniden aus Rhodanidlösungen mit Aliquat-336-rhodanid in Benzol

Von

L. Genov und W. Pamuktschiewa

Abteilung für Anorganische Chemie, Chemisch-technologisches Institut,
Sofia-Darwenitza, Bulgarien

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 19. September 1975)

Extraction of Lanthanides with Aliquat-336 in Benzene

The extraction of Pr, Eu and Yb from a solution of NH_4SCN at $\text{pH} < 2$ with a solution of Aliquat-336—SCN in benzene has been investigated. The formation of the following kinds of extractable complexes in dependence of NH_4SCN and H_2SO_4 was established: $[\text{Ln}(\text{SCN})_4]^{-1}$, $[\text{Ln}(\text{SCN})_5]^{-2}$, $[\text{Ln}(\text{SCN})_6]^{-3}$.

Über die Extraktion von *SEE* (seltenen Erdenelementen) mit Ammoniumbasen aus Rhodanidlösungen existiert eine geringe Anzahl von Veröffentlichungen. *Moore*¹ zeigte, daß die Trennung der Aktiniden und Lanthaniden aus Rhodanid-Lösungen möglich ist, indem er als Extrahent das technische Produkt Aliquat-336 (als Rhodanid) benutzt; er hebt hervor, daß in Abhängigkeit von der Konzentration des NH_4SCN folgende Arten von Rhodanidkomplexen des Am extrahiert werden: $[\text{Am}(\text{SCN})_4]^{-1}$, $[\text{Am}(\text{SCN})_5]^{-2}$, $[\text{Am}(\text{SCN})_6]^{-3}$.

Die Verfasser stellen die Erhöhung des Verteilungskoeffizienten der Lanthaniden parallel der Vergrößerung ihrer Ordnungszahl fest. *Michajlitschenko* und *Doshdeva*³ untersuchten ausführlich die Extraktion der *SEE* aus Rhodanidlösungen mit reinem Trin-octylmethylammonium-rhodanid (*TOMAR*) bei pH 1 bis 5 und schlagen einen Mechanismus der Extraktion der Rhodanidkomplexe mit *TOMAR* vor.

Interessant war, die Extraktion der Rhodanidkomplexe einiger der Vertreter von *SEE* aus stark saurem Milieu ($\text{pH} < 2$) mit Benzol-lösung von Aliquat-336 Rhodanid zu untersuchen.

Experimenteller Teil

Aliquat-336 (General Mills) wurde gereinigt und, wie beschrieben¹, in die Rhodanidform gebracht; als org. Phase diente eine 20proz. Lösung von Aliquat-336-Rhodanid in Benzol.

Die Konzentration von *SEE* in der Wasserphase war ungefähr 150 g/ml. Die Zeit des Kontaktes der Phasen war 15 Min. und überstieg wesentlich die Zeit für die Einstellung des Gleichgewichts¹. Die Menge des Metalls in den Phasen wurde kolorimetrisch mit Arsenazo III⁴ bestimmt.

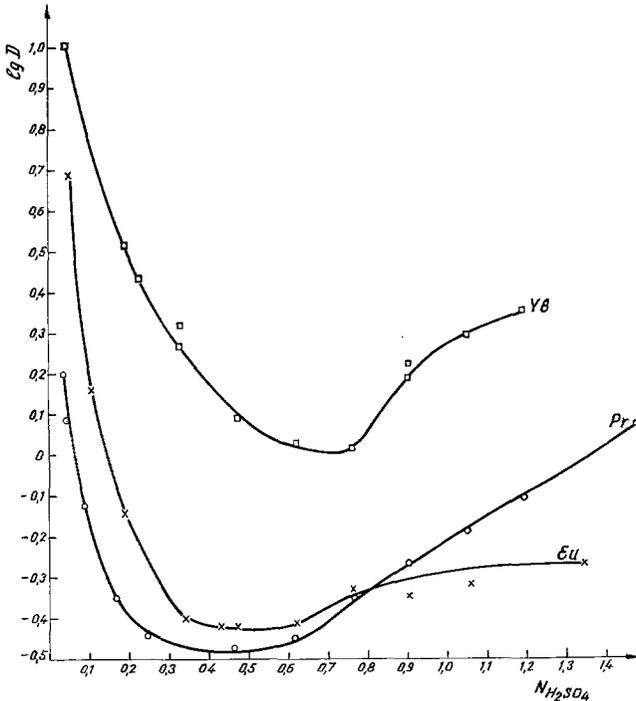


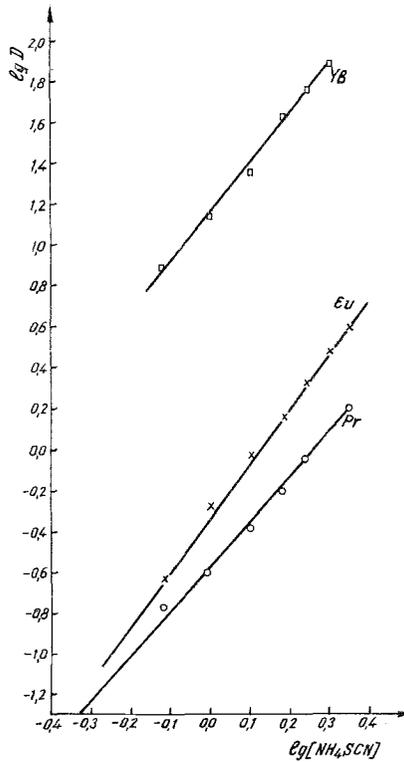
Abb. 1. Abhängigkeit des D von der Konzentration der Schwefelsäure

Ergebnisse und Auswertung

Die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Konzentration des H_2SO_4 zeigt Abb. 1, die Konzentration des H_2SO_4 wurde von 0,01N- bis 1N- verändert. Aus der graphischen Darstellung ist ersichtlich, daß für alle drei Elemente der Koeffizient D mit steigendem Säuregehalt durch ein Minimum geht. Andere Autoren³ haben dies nicht beobachtet³, da in einem Milieu von $pH > 1$ gearbeitet wurde. Das Sinken des Verteilungskoeffizienten ist eine Folge einerseits der Verringerung der Stabilität der Rhodanidkomplexe in saurem Milieu; andererseits wäre Extraktion des $HSCN^3$ möglich, welches die Aktivität

Tabelle 1. Die Abhängigkeit des D von der H_2SO_4 -Konzentration in Abwesenheit von SCN -Ionen

	NH_2SO_4	D
Yb	1	0,23
	2	1,00
	3	1,00
Pr	1	—
	2	0,49
Eu	1	—
	2	0,52


 Abb. 2. Abhängigkeit des D von der NH_4SCN -Konzentration in $0,01M\text{-}H_2SO_4$

des Extrahenten verringert. Die höchsten Werte des Verteilungskoeffizienten werden für Yb, dann für Eu und Pr erhalten, die niedrigsten für Yb bei $0,6\text{--}0,7N\text{-}H_2SO_4$, für Eu bei $0,3\text{--}0,6N\text{-}H_2SO_4$ und für Pr bei $0,2\text{--}0,6N\text{-}H_2SO_4$. Das ist hauptsächlich eine Folge der unterschied-

lichen Stabilität der Rhodanidkomplexe der *SEE*. Am stabilsten sind die Komplexe des Yb, was einerseits seine höhere Extrahierbarkeit und andererseits die Verschiebung des Minimums der Kurve in das Gebiet mit größerem Säuregehalt bewirkt.

Mit der Erhöhung der Säurekonzentration könnte ein Teil des Aliquat-336—SCN in Sulfat umgewandelt und als *SE*-Komplex extra-

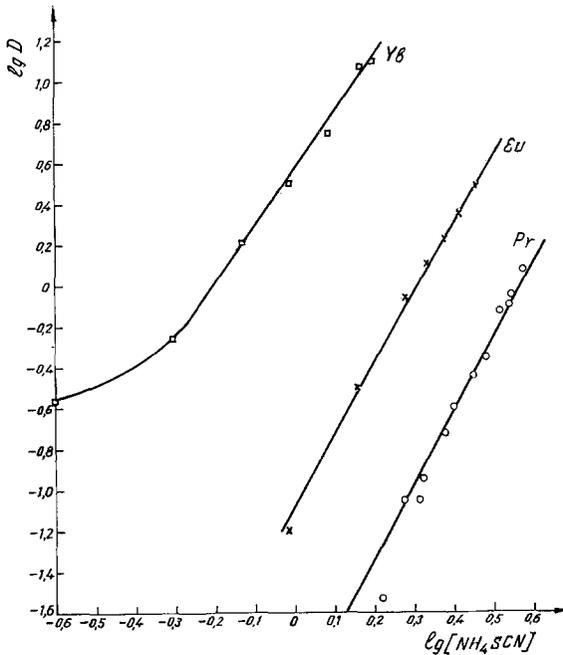


Abb. 3. Abhängigkeit des D von der NH_4SCN -Konzentration in $0,1N-H_2SO_4$

hiert werden. Wir haben deshalb geprüft, ob Yb, Eu und Pr in Abwesenheit von SCN-Ionen mit Aliquat-336—SCN aus stark saurem Milieu, welches 1, 2 und $3N H_2SO_4$ enthält, extrahiert werden, und stellten fest, daß D Werte bis zu 1 annehmen kann (Tab. 1).

Die Abb. 2 bis 5 zeigen die Abhängigkeiten des Verteilungskoeffizienten von der Konzentration des NH_4SCN in $0,01N$ -, $0,1N$ -, $0,3N$ - und $0,59N-H_2SO_4$; wir fanden in $0,01N-H_2SO_4$ (Abb. 2) und in $0,1N-H_2SO_4$ (Abb. 3) lineare Abhängigkeit.

Bei $0,3N-H_2SO_4$ (Abb. 4) hat die Abhängigkeit bei Yb drei Abschnitte: die Neigung ist bei niedrigen Konzentrationen des NH_4SCN = 1,1, bei mittleren = 1,89 und bei hohen = 3,14. Eu und Pr werden nur mehr unbedeutend extrahiert. In $0,59N-H_2SO_4$ (Abb. 5) ist der

Verteilungskoeffizient des Yb von der Konzentration des NH_4SCN nur wenig abhängig, Eu und Pr werden kaum noch extrahiert. Bei der Aufrechterhaltung der Konzentration der SO_4^{-2} -Ionen (0,59N) und

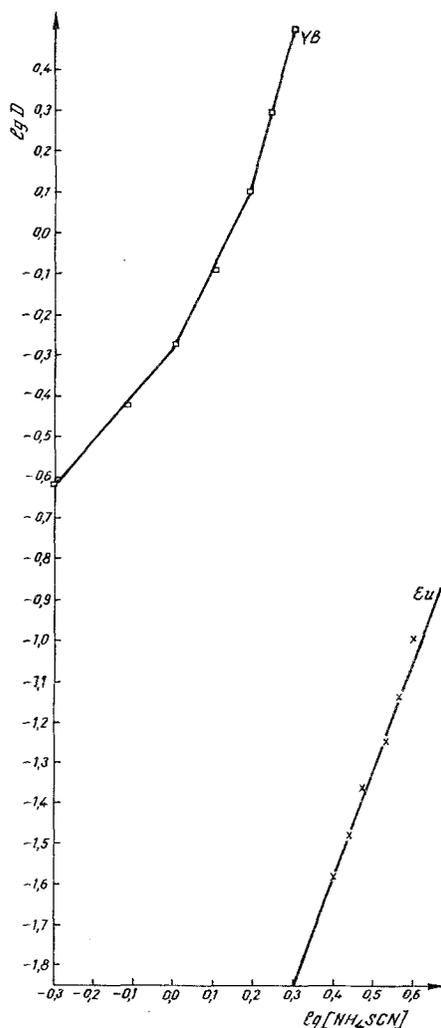


Abb. 4. Abhängigkeit des D von der NH_4SCN -Konzentration in 0,3N- H_2SO_4

$[\text{H}^+] = 0,01\text{N}$ (Abb. 5) tritt eine Gerade mit Neigung 3,3 auf. Die Ursache für die verringerte Extraktion der Rhodanid-Komplexe ist also die Wasserstoff-Ionen-Konzentration.

In allen Fällen änderten wir die Konzentration des NH_4SCN inner-

halb der Grenzen von $0,25M$ bis $4M$, während andere Autoren³ bei $[NH_4SCN] > 4M$ gearbeitet haben.

Die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Konzentration des Aliquat-336—SCN (Abb. 6) stellt eine Gerade mit der Nei-

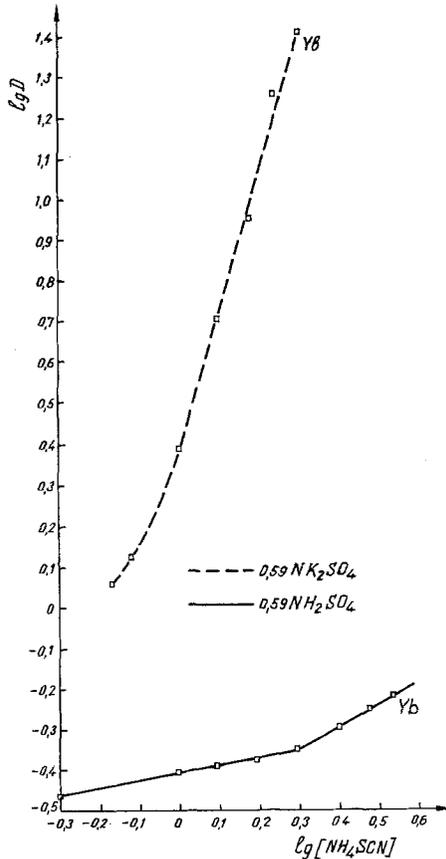
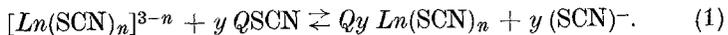


Abb. 5. Abhängigkeit des D von der NH_4SCN -Konzentration in $0,59N-H_2SO_4$

gung 1 dar. Das zeigt, daß an der Extraktion der Rhodanid-Komplexe drei Moleküle Extrahent beteiligt sind. Es kann angenommen werden, daß er in diesem Gebiet der Konzentration trimerisiert ist. Nach Literaturangaben⁵ ist, wenn die Konzentration des Aliquat-336 in Toluol größer ist als $0,05M$, der Assoziationsgrad größer als 2.

Aus unseren Ergebnissen kann man die Extraktion im allgemeinsten Fall folgendermaßen formulieren:



Als Ergebnis unserer Untersuchungen wurde die Existenz von drei zu extrahierenden Komplexen festgestellt, $[Ln(SCN)_4]^{-1}$, $[Ln(SCN)_5]^{-2}$ und $[Ln(SCN)_6]^{-3}$, wobei die ersten zwei bei sehr niedrigen Konzentrationen des NH_4SCN gebildet werden, praktisch genommen bei solchen, bei denen Extraktion von Eu und Pr noch gar nicht beobachtet wird. Wegen der höheren Extrahierbarkeit der Komplexe des Yb ist es möglich, auch bei niedrigeren NH_4SCN -Konzentrationen die Extraktion

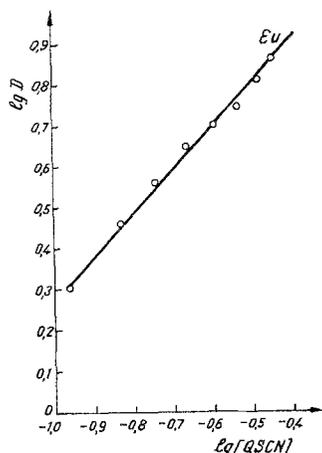


Abb. 6. Abhängigkeit des D von der Konzentration des Aliquat-336—SCN in $0,01N-H_2SO_4$ und $2M-NH_4SCN$ für Eu

dieser Komplexe auszuführen. Bei $0,3N-H_2SO_4$ für Yb war die Extraktion bei NH_4SCN -Konzentrationen von $0,5$ bis $2M$ - bedeutend, während für Pr mit $0,5$ bis $2,25M$ - und für Eu von 2 bis $3,75M$ - keine Extraktion beobachtet wurde.

Mit der Erhöhung des Säuregehaltes sinkt die Extrahierbarkeit der Komplexe. Um eine merkliche Extraktion zu erreichen, muß man die NH_4SCN -Konzentration erhöhen, bei der Komplexe mit größerer Ladung, und zwar $[Ln(SCN)_6]^{-3}$, gebildet werden.

Wenn die Koeffizienten der Verteilung für die drei Elemente miteinander verglichen werden, ist deutlich, daß die praktische Trennung des Yb von Eu und Pr wesentlich leichter stattfindet als die des Eu von Pr.

Literatur

- ¹ F. L. Moore, Anal. Chem. **36**, 2158 (1964).
- ² P. T. Gerontopoulos, L. Rigali und P. G. Barbano, Radiochim. Acta **4**, 75 (1965).

- ³ *A. I. Michajlitschenko* und *N. D. Dodshewa*, Sammelband: Kompleksobrasowanie i Ekstrakcia aktinoidov i lantanoidov (Komplexbildung und Extraktion von Aktiniden und Lanthaniden). Moskau: Nauka. 1974.
- ⁴ *S. B. Savvin*, *Arsenazo III*. Moskau: Atomisdat. 1966.
- ⁵ *M. L. Good* und *S. C. Srivastava*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 2429 (1965).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. L. Genov
Abteilung für Anorganische Chemie
Chem.-Technol. Institut
BG-1156 Sofia-Darwenitza
Bulgarien