

Synergistische Extraktion von Praseodym mit Mischungen aus Tributylphosphat und quaternärem Ammoniumsalz

I. Dukov*, G. Kassabov und L. Genov

Abteilung für Anorganische Chemie, Hochschule für chemische Technologie,
1156 Sofia, Bulgarien

(Eingegangen 29. Mai 1978. Angenommen 28. August 1978)

Synergic Extraction of Praseodymium by Mixtures of Tributylphosphate and Quaternary Ammonium Salt

The synergic extraction of praseodymium by mixtures of tributylphosphate and Aliquat-336 (nitrate, thiocyanate and perchlorate forms) has been investigated. The composition of the extracted complexes has been determined. The influence of the employed solvents and the different forms of the quaternary ammonium salt are discussed.

(Keywords: Aliquat-336; Tributylphosphate; Praseodymium, extraction of; Synergic extraction)

Einleitung

Auf dem Gebiet der synergistischen Extraktion werden die Kombinationen aus phosphororganischen Extraktionsmitteln und quaternären Ammoniumsalzen immer noch wenig angewandt; sie sind im Rahmen einer begrenzten Zahl von Forschungsarbeiten studiert worden¹⁻³. Abgesehen davon weist ein Teil der Ergebnisse³ darauf hin, daß einige Mischungen (Ammoniumtrialkylbenzylnitrat) die Verteilungskoeffizienten von Nd und Y bedeutend vergrößern. Dies begründet die Annahme, daß sich auch andere Kombinationen aus Tributylphosphat und quaternären Ammoniumsalzen ebenso effektiv bei der Extraktion von Lanthaniden verhalten könnten.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, über die synergistische Extraktion von Praseodym mit Mischungen aus Tributylphosphat (*TBP*) und quaternärem Ammoniumsalz Aliquat 336 Informationen zu gewinnen, wobei der Einfluß des Salzanions und des organischen Lösungsmittels näher untersucht wird.

Experimenteller Teil

Chemikalien

Als Extraktionsmittel wurden *TBP* (Fluka, puriss. p. a.) und Tricaprylmethylammoniumchlorid, Aliquat 336 (General Mills, USA) benutzt. Die Chemikalien wurden einer zusätzlichen Reinigung unterworfen^{4,5}. Die Nitrat-, Perchlorat- und Rhodanidform des quaternären Ammoniumsalzes (*QA*, $A = \text{NO}_3^-$, ClO_4^- , SCN^-) wurden durch dreifache Sättigung der Chloridform mit 1*M*-Lösungen von NaNO_3 bzw. NaClO_4 und NH_4SCN bereitet. Zur Herstellung der Praseodymsalzlösungen wurde Pr_6O_{11} (Fluka, puriss. 99,9%) benutzt.

Alle Lösungsmittel (Hexan, Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Chloroform) wurden vor dem Gebrauch destilliert. Die sonst verwendeten Chemikalien waren von p. a. Qualität.

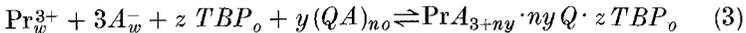
Arbeitstechnik

Je 10 ml der wäßr. und der org. Phase wurden innerhalb 1 h zusammengeschüttelt. Nach Trennung der Phasen wurde die Metallkonzentration mit Arsenazo III⁶ spektrofotometrisch bestimmt. Der pH-Gleichgewichtswert wurde auf etwa 3 und die Ionenstärke gleich 2*M*-(Na , H_2NO_3 , ClO_4) gehalten. Die Ionenstärke der Rhodanidlösungen wurde mit NH_4SCN reguliert und die notwendige Wasserstoffionenkonzentration durch Zugabe von HCl hergestellt².

Die Praseodym-Anfangskonzentration der wäßrigen Phase war immer gleich $2,5 \cdot 10^{-4}M$.

Ergebnisse und Diskussion

Die Extraktion von Praseodym mit den einzelnen Lösungsmitteln sowie mit deren Mischungen kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



worin $A = \text{NO}_3^-$, ClO_4^- oder SCN^- ist und n den mittleren Assoziationsgrad bedeutet. Die Indices w und o bezeichnen die wäßrige bzw. die organische Phase.

Wenn das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten der sich beteiligten Komponenten relativ gleichbleibend ist, dann lassen sich die Gleichgewichtskonstanten K_{TBP} für Gl. (1), K_{QA} für Gl. (2) und $K_{\text{TBP,QA}}$ für Gl. (3) durch folgende Ausdrücke wiedergeben:

$$K_{\text{TBP}} = [\text{Pr}A_3 \cdot x \text{TBP}]_o [\text{Pr}^{3+}]_w^{-1} [A^-]_w^{-3} [\text{TBP}]_o^{-x} \quad (4)$$

$$K_{\text{QA}} = [\text{Pr}A_{3+np} \cdot np Q]_o [\text{Pr}^{3+}]_w^{-1} [A^-]_w^{-3} [(QA)_n]_o^p \quad (5)$$

$$K_{\text{TBP,QA}} = [\text{Pr}A_{3+ny} \cdot ny Q \cdot z \text{TBP}]_o [\text{Pr}^{3+}]_w^{-1} [A^-]_w^{-3} [\text{TBP}]_o^{-z} [(QA)_n]_o^y \quad (6)$$

Die Konzentration der Assoziat (QA)_n kann offensichtlich durch die als monomer ausgedrückte Konzentration $[QA]/n$ angegeben werden.

Die Einführung des Verteilungskoeffizienten (D) und die gleichzeitige Überführung der Gleichungen (4—6) in logarithmische Form führt zu folgenden Gleichungen:

$$\lg D_{TBP} = \lg K_{TBP} + 3 \lg [A^-]_w + x \lg [TBP]_o \quad (7)$$

$$\lg D_{QA} = \lg K_{QA} + 3 \lg [A^-]_w + p \lg 1/n + p \lg [QA]_o \quad (8)$$

$$\lg D_{syn} = \lg K_{TBP,QA} + 3 \lg [A^-]_w + y \lg 1/n + y \lg [QA]_o + z \lg [TBP]_o \quad (9)$$

worin D_{TBP} und D_{QA} die Verteilungskoeffizienten von Praseodym bei seiner synergistischen Extraktion mit TBP und QA gesondert bezeichnen und D_{syn} denjenigen Teil des gesamten Verteilungskoeffizienten D bedeutet, der der Extraktion von gemischten Komplexen entspricht und durch den Ausdruck $D_{syn} = D - D_{QA} - D_{TBP}$ bestimmt wird.

In diesem Fall wird aus den Ausdrücken (7—9) klar, daß — bei Richtigkeit obiger Annahmen und Gleichbleiben des mittleren Assoziationsgrades des quaternären Ammoniumsalzes im angegebenen Konzentrationsbereich — die Funktionen $\lg D_{TBP} = f(\lg [TBP])$; $\lg D_{QA} = f \lg [QA]$; $\lg D_{syn} = f(\lg [TBP])$ bei $[QA] = \text{const.}$ und $\lg D_{syn} = f(\lg [QA])$ bei $[TBP] = \text{const.}$ geradlinig verlaufen; die unbekannt Koeffizienten x , y , z und p in Gl. (1—3) könnten dann aus der Neigung der Geraden bestimmt werden (Abb. 1—4). Es wurden außerdem Versuche mit Mischungen aus TBP und $QClO_4$ in Benzol sowie mit Mischungen aus TBP und QNO_3 in Chloroform durchgeführt. In den beiden Fällen wurde bei den Bedingungen der sonst durchgeführten Experimenten kein Synergismus beobachtet.

Die Versuche zum Erhalten von Lösungen von QNO_3 in Hexan und in Cyclohexan sowie von $QClO_4$ in Tetrachlormethan führten zur Ausbildung von je zwei organischen Phasen, was die Durchführung von Experimenten mit diesen Lösungsmitteln nicht erlaubte.

Es ist aus den Abb. 1—4 zu ersehen, daß die Funktionen genügend geradlinig verlaufen, so daß die Annahme über die Konstanz des mittleren Assoziationsgrads des quaternären Ammoniumsalzes und die Konstanz des Verhältnisses zwischen den Aktivitätskoeffizienten der angeführten Komponenten erfüllt ist. Die aus der Neigung der Geraden ermittelten Werte für die Koeffizienten x , y , z und p sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die Werte dieser Koeffizienten zeigen, daß die Zahl der TBP -Moleküle in den gemischten Komplexen kleiner als diese in

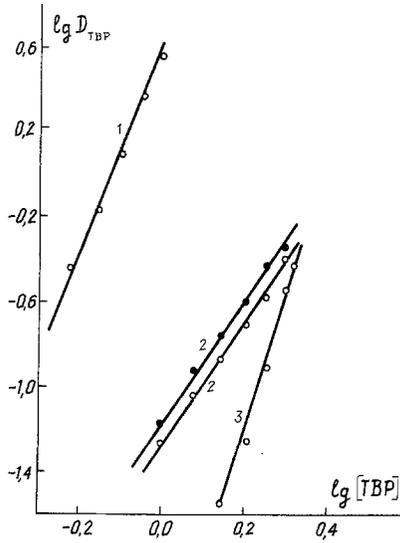


Abb. 1 Abhängigkeit des $\lg D_{TBP}$ von $\lg [TBP]$ bei der Extraktion von Praseodym mit Lösungen aus TBP in C_6H_6 und CCl_4 aus wässriger Phase, die NH_4SCN , $NaNO_3$ und $NaClO_4$ enthält. 1 NH_4SCN ; 2 $NaNO_3$; 3 $NaClO_4$.
o = C_6H_6 ; ● = CCl_4

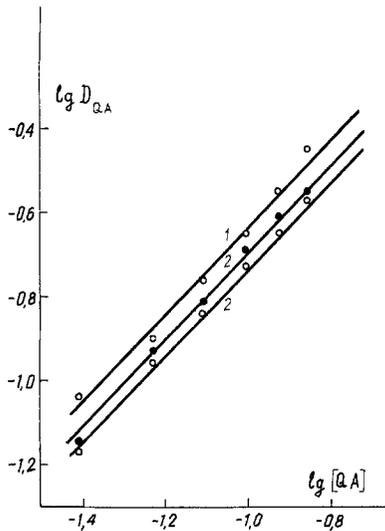


Abb. 2 Abhängigkeit des $\lg D_{QA}$ von $\lg [QA]$ bei der Extraktion von Praseodym mit Lösungen aus QA in C_6H_6 und CCl_4 aus wässriger Phase, die NH_4SCN und $NaNO_3$ enthält. 1 $QSCN$; 2 QNO_3 . o = C_6H_6 ; ● = CCl_4

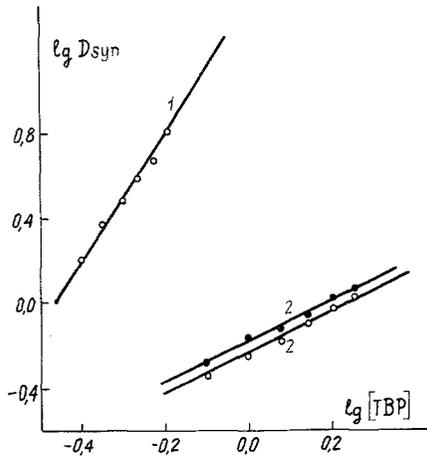


Abb. 3. Abhängigkeit des $\lg D_{syn}$ von $\lg [TBP]$ bei der Extraktion von Praseodym mit Mischungen aus TBP und QA in C_6H_6 und CCl_4 . $[QA] = 0,0392 M$. 1 $QSCN$; 2 QNO_3 . $\circ = C_6H_6$; $\bullet = CCl_4$

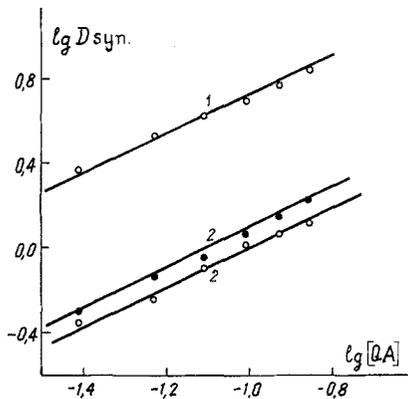


Abb. 4. Abhängigkeit des $\lg D_{syn}$ von $\lg [QA]$ bei der Extraktion von Praseodym mit Mischungen aus TBP und QA in C_6H_6 und CCl_4 . 1 $QSCN$, $[TBP] = 0,45 M$; 2 QNO_3 , $[TBP] = 0,8 M$. $\circ = C_6H_6$; $\bullet = CCl_4$

den nur mit TBP extrahierten Komplexen ist. Dies gestattet die Annahme (wie auch in^{1,2} angenommen wurde), daß sich die Ausbildung von synergistischen Addukten durch Ersatz von TBP -Moleküle nach folgender Gleichung vollzieht:

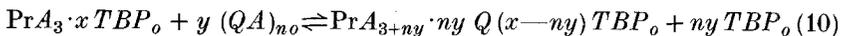


Tabelle 1. Werte der Koeffizienten x, y, z, p und Zusammensetzungen der extrahierten Komplexe von Praseodym mit TBP, QA und Mischungen

Lösungs- mittel	x	TBP	p	QA	y	z	$TBP + QA$
C_6H_6	5	$Pr(SCN)_3 \cdot 5 TBP$	1	$Pr(SCN)_5 \cdot 2 Q$	1	3	$Pr(SCN)_5 \cdot 2 Q \cdot 3 TBP$
	3	$Pr(NO_3)_3 \cdot 3 TBP$	1	$Pr(NO_3)_5 \cdot 2 Q$	1	1	$Pr(NO_3)_5 \cdot 2 Q \cdot TBP$
	6	$Pr(ClO_4)_3 \cdot 6 TBP$	—	—	—	—	—
CCl_4	3	$Pr(NO_3)_3 \cdot 3 TBP$	1	$Pr(NO_3)_5 \cdot 2 Q$	1	1	$Pr(NO_3)_5 \cdot 2 Q \cdot TBP$

Tabelle 2. Werte der Gleichgewichtskonstanten $K_{TBP}, K_{QA}, K_{TBP,QA}$ und β

Lösungs- mittel	Wäßrige Phase	$\lg K_{TBP}$	$\lg K_{QA}$	bei TBP - Änderung	$\lg K_{TBP,QA}$ bei QA - Änderung	Mittel- wert	$\lg \beta$
C_6H_6	$2M-NH_4SCN$	-0,30	-0,23	2,20	2,18	2,19	2,49
	$2M-NaNO_3$	-2,20	-0,33	0,57	0,51	0,54	2,74
	$2M-NaClO_4$	-3,33	—	—	—	—	—
CCl_4	$2M-NaNO_3$	-2,10	-0,30	0,61	0,59	0,60	2,70

Offensichtlich ist in dieser Gleichung $x - ny = z$, was die Ermittlung von n möglich macht. Da die Werte von x, y und z bekannt sind, läßt sich für $n = 2$ ausrechnen, d. h. das quaternäre Ammoniumsalz liegt bei den gegebenen Bedingungen dimerisiert vor. Dieses Ergebnis stimmt gut mit den von anderen Autoren^{7,8} erhaltenen Angaben über die Assoziation von quaternären Ammoniumsalzen überein.

Nachdem auch der mittlere Assoziationsgrad bekannt ist, ist die Zusammensetzung der extrahierten Komplexe völlig definiert (Tab. 1).

Aus der Gl. (10) läßt sich auch die Stabilitätskonstante β der in der organischen Phase gebildeten gemischten Komplexe ermitteln:

$$\beta = [PrA_{3+ny} \cdot ny Q \cdot (x - ny) TBP]_o [TBP]_o^{ny} [PrA_3 \cdot x TBP]_o^{-1} [(QA)_n]_o^{-y} \quad (11)$$

Unter Berücksichtigung von Gl. (4) und (6) läßt sich leicht zeigen, daß $\beta = K_{TBP,QA} / K_{TBP}$ ist. Die aus den experimentellen Angaben ermittelten Werte der Gleichgewichtskonstanten $K_{TBP}, K_{QA}, K_{TBP,QA}$ und β sind in der Tab. 2 zusammengefaßt.

Die in der Tabelle angeführten Daten für die Zusammensetzungen der mit TBP extrahierten Komplexe von Praseodym stimmen gut mit

den in^{3,9,10} zitierten Angaben überein. Die Behauptung, daß die Molekülzahl von *TBP* in dem bei der Extraktion von Europium mit *TBP* aus der wäßrigen Nitratphase extrahierten Komplex größer als 3 ist¹¹ hat sich wenigstens für die Praseodymextraktion nicht bestätigt. Die bei der Anwendung von Mischungen aus *TBP* und *QA* erhaltenen experimentellen Ergebnisse bestätigen die in¹⁻³ diskutierten Mechanismen, nach denen sich die *TBP*-Moleküle in der inneren Koordinationsphäre und das Kation des quaternären Ammoniumsalzes in der äußeren Koordinationssphäre befinden.

Zweifellos spielt das Anion des quaternären Ammoniumsalzes (A^-) sowie die Festigkeit der Q^+/A^- -Bindung für die Bildung der gemischten Komplexe eine wesentliche Rolle. Die Konstantenwerte des Anionenaustausches^{12,13} steigen in der Reihe $\text{NO}_3^- < \text{SCN}^- < \text{ClO}_4^-$, d. h. das quaternäre Ammoniumperchlorat ist stabiler als das Rhodanid und das Nitrat. Es folgt also, daß das Fehlen von Synergismus bei der Benutzung von Mischungen aus *TBP* und QClO_4 auf den Einfluß von zwei Faktoren zurückzuführen ist. Einerseits läßt sich die Kation/Anion-Bindung in QClO_4 sehr schwer aufspalten und andererseits sind die ClO_4^- -Ionen wegen ihrer schwachen Koordinationsfähigkeit nicht in der Lage, die *TBP*-Moleküle in der inneren Koordinationsphäre zu ersetzen.

Die erhaltenen experimentellen Ergebnisse weisen auch darauf hin, daß bei dem Übergang von einem zu anderem stärker polaren Lösungsmittel, eine Abnahme des synergistischen Effekts hervorgerufen werden kann. So führt bei den gegebenen experimentellen Bedingungen der Ersatz von C_6H_6 und CCl_4 durch das stärker polare CHCl_3 nicht nur zum Verschwinden des Synergismus, sondern die Extraktion vom Praseodym wird praktisch unterbunden. Diese Tatsache kann durch die Wechselwirkung des Lösungsmittels sowohl mit dem *TBP* als auch mit dem quaternären Ammoniumsalz¹⁴ erklärt werden, was auch die Ausbildung von gemischten Komplexen verhindert.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß die Verwendung von quaternären Ammoniumsalz mit gewissen Beschränkungen bezüglich der Auswahl des Lösungsmittel und der Salzform verbunden ist. Es ist klar, daß bei dem Austausch des Chloranions gegen NO_3^- , SCN^- oder ClO_4^- die Löslichkeit des Salzes herabgesetzt wird, d. h. von der Löslichkeit her betrachtet, erweist sich die Chloridform des Aliquat-336 am besten geeignet. Andererseits zeigten aber die Versuche über die Extraktion von Praseodym mit Lösungen aus *TBP* und *QCl* (getrennt oder als Mischungen), daß die Verteilungskoeffizienten bei sonst vergleichbaren Bedingungen ziemlich kleine Werte besitzen. Es sind Angaben bekannt¹⁵, nach denen sich die Extraktion von Lanthaniden

mit *TBP* effektiv vollzieht, wenn die Chlorionenkonzentration groß genug ist. Dies führt zum Schluß, daß die Extraktionsbedingungen in jedem konkreten Fall nicht nur durch die geeignete Auswahl des Lösungsmittels und der Form des quaternären Ammoniumsalzes, sondern noch durch die Ionenstärke optimiert werden sollen.

Literatur

- 1 Z. Kolařík, R. G. Puzic und Z. B. Maksimovič, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 2485 (1969).
- 2 P. K. Khopkar und P. Narayanankytty, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 3233 (1972).
- 3 E. B. Michlin, A. M. Rozen, T. M. Norina, V. N. Nikonov, T. V. Afonina und A. V. Tumanov, *Radiochimija (UdSSR)* **19**, 294 (1977).
- 4 A. K. De, S. M. Khopkar und R. A. Chalmers, *Solvent Extraction of Metals*, S. 172. London: Van Nostrand Reinhold Company. 1970.
- 5 T. Goto, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 1111 (1969).
- 6 S. B. Sawwin, *Arsenazo III*. S. 177. Moskau: Atomisdat.
- 7 M. Good und S. Srivastava, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 2429 (1965).
- 8 J. van Ooyen, *Solvent Extraction Chemistry*, S. 485. Amsterdam: North Holland. 1967.
- 9 P. K. Khopkar und P. Narayanankytty, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 2617 (1972).
- 10 H. Yoshida, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 619 (1964).
- 11 Z. Kolařík, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36**, 409 (1974).
- 12 I. M. Iwanov, L. M. Gindin und G. N. Tschitschagova, *Izw. Sib. Otd. ANUdSSR, Ser. Chim. Nauk*, N 7, wip. 3, 100 (1967).
- 13 E. A. Alfiorov, A. S. Babenko und K. I. Todowska, *Visnik Kharkiv. Politechn. in-tu (UdSSR)*, N 92, wip. 6, 20 (1974).
- 14 S. Nishimura, C. H. Ke und N. C. Li, *J. Phys. Chem.* **72**, 1297 (1968).
- 15 Iu. A. Zolotov, B. Z. Ioffa und L. K. Tschutschalin, *Extraktzija galogenidnich kompleksow metallow*, S. 223. Moskau: Nauka. 1973.