

## EXTRAKTION VON SELTENERDELEMENTEN MIT IMIDODIPHOSPHORSÄURETETAPHENYLESTER

Eckhard HERRMANN<sup>a</sup>, Oldřich NAVRÁTIL<sup>b</sup>, Hoang ba NANG<sup>a</sup>, Jiří SMOLA<sup>b</sup>,  
Joachim FRIEDRICH<sup>a</sup>, Jiří PŘÍHODA<sup>b</sup>, Rolf DREYER<sup>a</sup>, Vladimir Alexeevič CHALKIN<sup>c</sup>  
und Siegfried KULPE<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Technische Universität Dresden, Sektion Chemie, 8027 Dresden DDR

<sup>b</sup> J. E. Purkyně-Universität Brno,

Institut für Anorganische Chemie, ČSSR

<sup>c</sup> Vereinigtes Institut für Kernforschung,

Laboratorium für Kernprobleme, Dubna, UdSSR und

<sup>d</sup> Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR,

Bereich physikalische Methoden der analytischen Chemie, 1199 Berlin, DDR

Eingegangen am 16. Dezember 1982

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Habil. H. A Lehmann zum 65. Geburtstag gewidmet.

Der Tetraphenylester der Imidodiphosphorsäure ist eine einprotonige Säure (HA), die in Benzene dimer vorliegt. Der Exponent der Dimerisationskonstanten beträgt  $\log K_d = 3,3(5)$ , die Verteilungskonstante des Monomeren zwischen Benzene und 0,1M Chloridlösungen = 13(2). Die Extraktion von schweren Seltenerdelementen (Ln) erfolgt aus salpetersalz und perchlorsauren Lösungen bei  $c_{H^+} \leq 4 \text{ mol l}^{-1}$  mit benzenischen Lösungen von HA unter Bildung der Chelatkomplexe  $\text{LnA}_3$ , wobei  $\text{A}^-$  als bidentater Ligand wirkt. Bei der Extraktion von  $\text{La}^{3+}$  erfolgt eine zusätzliche Koordination von HA. Ist die  $\text{HClO}_4$ -Konzentration größer als  $6 \text{ mol l}^{-1}$ , dominiert ein Solvatmechanismus. Bestimmt wurden außerdem die Trennfaktoren für die Lanthanoide.

Der Imidodiphosphorsäuretetraphenylester,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})(\text{NH})(\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2)_2$ , (HA), ist eine einprotonige Säure, die mit Seltenerdionen ( $\text{Ln}^{3+}$ ) unter Bildung von Komplexen der Zusammensetzung:  $\text{Ln}[\text{N}(\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2)_2]_3$  reagiert<sup>1</sup>. Wie eine Röntgenstrukturanalyse des Yttrebiumpkomplexes ergab, erfolgt die Bindung des Metallions chelatartig über die Sauerstoffatome der beiden Phosphorylgruppen im Liganden<sup>2,3</sup>. In vorläufigen Mitteilungen<sup>4,5</sup> hatten wir gezeigt, daß Lösungen von HA in Benzene geeignet sind, Lanthanoid-Ionen aus wäßrigen Lösungen zu extrahieren. In der vorliegenden Arbeit soll über ausführliche Untersuchungen zur Extraktion von Seltenerd-Ionen mit Imidodiphosphorsäuretetraphenylester berichtet werden.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Die Verteilungsexperimente wurden mit benzenischen HA-Lösungen im Konzentrationsbereich von  $5 \cdot 10^{-6}$  bis  $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$  durchgeführt. Die wäßrigen Phasen waren salpetersalz- oder perchlorsaure Lösungen trägerfreier oderträgerarmer radioaktiver Nuklide der entsprechenden Lanthanoiden. Zur Aufrechterhaltung einer konstanten Ionenstärke und Anionenkonzentration enthielten die Lösungen außerdem  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  bzw.  $\text{NaClO}_4$ .

HA wurde nach in der Literatur beschriebenen Vorschriften<sup>6,7</sup> hergestellt und aus Benzen oder Tetrachlormethan umkristallisiert. Es bildet farblose Kristalle, die einen Schmelzpunkt von  $111\text{--}112^\circ\text{C}$  aufweisen.

Dieträgerfreien Radionuklide wurden in der Regel aus einem Gemisch von Spallationsprodukten isoliert, das bei Bestrahlung von Tantaltargets mit Protonen einer Energie von 630 MeV am Synchrocyclotron des VIK Dubna entsteht<sup>8</sup>. Auf gleiche Weise konnte  $^{172}\text{Hf}$  ( $T_{1/2} = 1,87 \text{ a}$ ) erhalten werden, das als Mutternuklid für einen  $^{172}\text{Lu}$ -Generator ( $T_{1/2} = 6,7 \text{ d}$ ) diente. Außerdem wurden  $^{152}/^{154}\text{Eu}$  ( $T_{1/2} = 12,4 \text{ a}$  bzw.  $8,5 \text{ a}$ ) und aus  $^{140}\text{Ba}$  gewonnenes  $^{140}\text{La}$  ( $T_{1/2} = 40,2 \text{ h}$ ) verwendet.

Für die Extraktion gab man die wäßrige und organische Phase in Volumenverhältnissen von 2 : 1 bis 1 : 2, in der Regel 1 : 1, in Reagenzgläser mit Schliffstopfen. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgte in einer Überkopfschüttelmaschine bei 298 K. Obwohl das Gleichgewicht nach spätestens 5 min eingestellt ist, wurde in der Regel eine Schütteldauer von 50 min gewählt. Nach sorgfältiger Phasentrennung erfolgte die Ermittlung der Verteilungsverhältnisse radiometrisch.

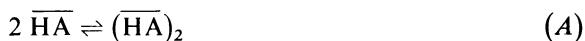
Zur Bestimmung von Trennfaktoren wurden Seltenerdgemische eingesetzt, wobei die Verteilungsverhältnisse für einzelne Nuklide  $\gamma$ -spektrometrisch (Ge/Li) durch Auswertung charakteristischer  $\gamma$ -Linien bestimmt werden konnten.

Die Bestimmung der Verteilungsverhältnisse für das reine Extraktionsmittel erfolgte IR-spektroskopisch oder radiometrisch. Dazu wurde eine Rückextraktion des HA aus den wäßrigen Phasen mit Benzen bei  $\text{pH} < 1$  vorgenommen. Die Bestimmung des HA-Gehaltes der Benzenphasen gelang bei höheren Konzentrationen durch Auswertung der  $\nu_{\text{P}-\text{O}-\text{C}}$  bei 1190 und 965  $\text{cm}^{-1}$ , bei kleineren Konzentrationen durch Verteilungsmessungen von Hf, für das vorher sorgfältig die Abhängigkeit des Verteilungsverhältnisses von der Extraktionsmittelkonzentration aufgenommen wurde<sup>9</sup>.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### *Verteilung des Imidodiphosphorsäuretetraphenylesters*

Der Imidodiphosphorsäuretetraphenylester liegt in Benzen, wie dampfdruckosmometrische Messungen ergaben, dimer vor, in Alkohol dagegen monomer. Es muß also in Benzen ein Dimerisationsgleichgewicht gemäß Gleichung (A) mit der Dimerisationskonstanten  $K_d$  (Gl. 1) angenommen werden:



$$K_d = [(\overline{\text{HA}})_2]/[\overline{\text{HA}}]^2, \quad (1)$$

Bestimmt man das Verteilungsverhältnis des HA,  $D_{\text{HA}}$ , zwischen Benzen und einem

0,1M Citronensäurepuffer vom pH = 4,0 IR-spektroskopisch und trägt  $\log D_{\text{HA}}$  gegen  $\log c_{\text{org}}$  auf ( $c_{\text{org}}$  – Gleichgewichtskonzentration des Extraktionsmittels in der organischen Phase), erhält man im Konzentrationsbereich des HA von 0,06 bis 0,1 mol l<sup>-1</sup> eine Gerade mit einem Anstieg von 0,56(3).\*

In Darstellungen  $\log D_{\text{HA}}$  als Funktion des pH der wäßrigen Phase bei einer konstanten Chloridionenkonzentration von 0,1 mol l<sup>-1</sup> und verschiedener Ausgangskonzentration von HA in der organischen Phase ( $c(\text{HA})_{\text{org,Aus}}$ ) ergeben sich, wie Abb. 1 zeigt, Geraden mit einem Anstieg von -1. Die Verteilungsverhältnisse wurden in diesem Fall nach der Extraktionsmethode bestimmt.

Wie in anderen Fällen<sup>9</sup>, so ist auch hier anzunehmen, daß das Verteilungsverhältnis durch Gl. (2)

$$D_{\text{HA}} = \frac{c_{\text{org}}}{c_{\text{aq}}} = \frac{2 [(\overline{\text{HA}})_2] + [\overline{\text{HA}}]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} \quad (2)$$

beschrieben werden kann. Dabei sind  $c_{\text{org}}$  und  $c_{\text{aq}}$  die Total-Gleichgewichtskonzentrationen des Extraktionsmittels in der organischen bzw. wäßrigen Phase. Die überstrichenen Species befinden sich in der organischen, die nicht überstrichenen in der wäßrigen Phase. Die Konzentrationen anderer Formen des Extraktionsmittels in beiden Phasen sollen vernachlässigt werden.

Erfolgen die Extraktionsexperimente unter solchen Bedingungen, daß  $[(\overline{\text{HA}})_2] \gg [\overline{\text{HA}}]$  ist, erhält man Gl. (3)

$$D_{\text{HA}} = \frac{K_D (2K_d \cdot c_{\text{org}})^{0.5}}{\varphi} \quad (3)$$

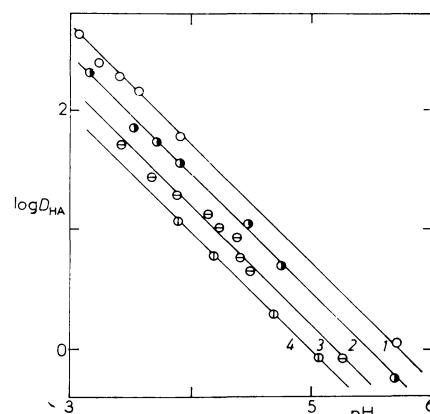


ABB. 1

Abhängigkeit des Verteilungsverhältnisses für HA vom pH der wäßrigen Phase. Organische Phase: Benzen, wäßrige Phase: HCl/NaCl,  $I = 0,1$ ;  $c(\text{HA})_{\text{org,Aus}}/\text{mol l}^{-1}$ : 1  $2 \cdot 10^{-2}$ ,  $2.5 \cdot 10^{-3}$ ,  $3.1 \cdot 10^{-3}$ ,  $4.5 \cdot 10^{-5}$

\* In Klammern: Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

Dabei ist  $K_D$  die Verteilungskonstante des monomeren HA entsprechend Gleichung (4)

$$K_D = [\overline{\text{HA}}]/[\text{HA}] \quad (4)$$

und  $\varphi$  gegeben durch Gl. (5):

$$\varphi = 1 + (K_a/[\text{H}^+]). \quad (5)$$

Die darin enthaltene Säureprotolysekonstante  $K_a$  wurde bereits früher bestimmt<sup>1</sup>.

$$\text{p}K_a = 4,11(8) - 0,61(12) \sqrt{I} .^* \quad (6)$$

Aus Gleichung (3) folgt, daß bei konstantem pH eine Gerade mit einem Anstieg von 0,5 erhalten werden müßte, wenn man  $\log D_{\text{HA}}$  gegen  $\log c_{\text{org}}$  aufträgt. Das wurde auch experimentell annähernd (0,56 (3)) gefunden.

Hält man die Konzentration des Extraktionsmittels in der organischen Phase konstant und trägt  $\log D_{\text{HA}}$  gegen den pH-Wert auf, sind zwei Grenzfälle zu unterscheiden. Gemäß Gl. (3) und (5) sollte bei  $\text{pH} \ll \text{p}K_a$  das Verteilungsverhältnis unabhängig vom pH-Wert sein; bei  $\text{pH} \gg \text{p}K_a$  sollten dagegen Geraden mit einem Anstieg von -1 erhalten werden. Diese Geraden wurden, wie Abb. 1 zeigt, erhalten. Ein Übergang in einen horizontalen Kurvenast bei etwa  $\text{pH} < 3$  konnte jedoch trotz sorgfältiger Untersuchung nicht beobachtet werden. Eine Erklärung für diesen Sachverhalt können wir z. Z. nicht geben. Trotz dieses Widerspruchs was es möglich, aus den in Abb. 1 dargestellten Verteilungsmessungen im pH-Bereich von 4,7 bis 5,5 durch Auftragen von  $D_{\text{HA}}$  gegen die Gleichgewichtskonzentration des HA in der wäßrigen Phase die Dimerisationskonstante  $K_d$  (Gl. 1) sowie die Verteilungskonstante des monomeren HA (Gl. 4) zu ermitteln.

Entsprechend Gl. (7)

$$D_{\text{HA}} = \frac{K_D}{\varphi} + 2K_d \left( \frac{K_D}{\varphi} \right)^2 \cdot c_{\text{aq}} \quad (7)$$

kann man  $K_D$  aus dem Ordinatenabschnitt und  $K_d$  aus dem Anstieg der durch die experimentellen Punkte gelegten Geraden erhalten.

Gefunden wurden folgende Werte:

$$K_D = 13(2) \quad \text{und} \quad \log K_d = 3,3(5).$$

Mit Hilfe dieser Konstanten läßt sich die Gleichgewichtskonzentration des HA

\* Diese empirische Beziehung für die Säureprotolysekonstante wurde für  $0,1 \leq I \leq 1$  bestimmt. Streng genommen ist eine Extrapolation nicht möglich. In Ermangelung experimenteller Werte für hohe Ionenstärken haben wir dennoch extrapolierte Werte verwendet.

in der wäßrigen Phase nach Gl. (8) berechnen:

$$c_{\text{aq}} = \frac{[(a + b)^2 + 8a^2 \cdot c(\text{HA})_{\text{org}, \text{Aus}}]^{0.5} - (a + b)}{4a^2 K_d} \quad (8)$$

( $a = K_D/\varphi$ ;  $b = V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$ ).

Neben den bereits erklärten Symbolen bedeuten dabei  $c(\text{HA})_{\text{org}, \text{Aus}}$  die Ausgangstotalkonzentration an HA in der organischen Phase sowie  $V_{\text{aq}}$  und  $V_{\text{org}}$  das Volumen der wäßrigen bzw. organischen Phase. Die Gleichgewichtskonzentration der einzelnen Formen des HA in beiden Phasen sind nach Gl. (9)–(12) aus  $c_{\text{aq}}$  leicht zugänglich:

$$[\text{A}^-] = c_{\text{aq}}(1 + [\text{H}^+]/K_a)^{-1} \quad (9)$$

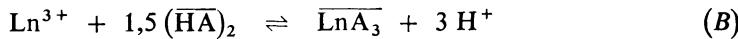
$$[\text{HA}] = c_{\text{aq}} \cdot \varphi^{-1} \quad (10)$$

$$[\overline{\text{HA}}] = c_{\text{aq}} \cdot K_D \cdot \varphi^{-1} \quad (11)$$

$$[(\overline{\text{HA}})_2] = c_{\text{aq}}^2 \cdot K_D^2 \cdot \varphi^{-2} \cdot K_d \quad (12)$$

### Seltenerdionen

Mit der Kenntnis, daß HA in Benzene dimerisiert und Seltenerdkomplexe vom Typ  $\text{LnA}_3$  bildet<sup>1</sup>, wäre zu erwarten, daß die Extraktion von dreiwertigen Lanthanoid-Ionen aus wäßrigem, mineralsaurem Milieu mit Lösungen von HA in Benzene nach folgender Bruttoreaktionsgleichung verlaufen sollte:



Die Extraktionskonstante ist unter Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten gegeben durch Gl. (13)

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\overline{\text{LnA}}_3] \cdot [\text{H}^+]^3}{[\text{Ln}^{3+}] \cdot [(\overline{\text{HA}})_2]^{1.5}} \quad (13)$$

Befinden sich in beiden Phasen keine anderen Seltenerdverbindungen als die in Gl. (B) aufgeführten, ergibt sich für das Verteilungsverhältnis des Lanthanoid-Ions:

$$D_{\text{Ln}} = \frac{\bar{c}_{\text{Ln}}}{c_{\text{Ln}}} = K_{\text{ex}} \cdot \frac{[(\overline{\text{HA}})_2]^{1.5}}{[\text{H}^+]^3} \quad (14)$$

wobei  $c$  die Totalgleichgewichtskonzentration in der jeweiligen Phase darstellt. Tritt eine zusätzliche Komplexbildung der Lanthanoid-Ionen mit den Anionen  $X^-$  der

Mineralsäure in der wäßrigen Phase auf, gilt:

$$D_{Ln} = \frac{K_{ex}}{\alpha} \cdot \frac{[(\text{HA})_2]^{1.5}}{[\text{H}^+]^3} \quad (15)$$

mit

$$\alpha = 1 + \beta'_1[\text{X}^-] + \beta'_2[\text{X}^-]^2 + \dots + \beta'_n[\text{X}^-]^n, \quad (16)$$

wobei  $\beta'_u$  die konditionellen Bruttostabilitätskonstanten dieser Komplexe sind. Bestimmt man die Verteilungsverhältnisse für Lanthanoid-Ionen bei sonst konstanten Konzentrationen in Abhängigkeit von der Mineralsäurekonzentration in der wäßrigen Phase oder der Extraktionsmittelkonzentration in der organischen Phase, sind gemäß Gl. (15) beim Auftragen von  $\log D_{Ln}$  gegen  $\log [\text{H}^+]$  oder  $\log [(\text{HA})_2]$  Geraden mit einem Anstieg von  $-3$  bzw.  $+1,5$  zu erwarten.

Bei der Extraktion von  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  und  $\text{Lu}^{3+}$ -Ionen aus salpeter-, salz- und perchlorsauren Lösungen werden, wie aus Tabelle I zu entnehmen ist, in Abhängigkeit von der Mineralsäurekonzentration bis heraus zu etwa  $[\text{H}^+] = 5 \text{ mol l}^{-1}$  und bei HA-Konzentrationen  $> 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  tatsächlich Geraden mit Anstiegen von annähernd  $-3$  erhalten. Die Korrelationskoeffizienten sind bei in der Regel 10 Freiheitsgraden besser als 0,999. Zur Demonstration ist in Abb. 2  $D_{Lu}$  bei der Extraktion aus salpetersauren Lösungen, unterschiedlichen HA-Konzentrationen und bei verschiedenen Ionenstärken dargestellt. Aus Abb. 2 ist ferner zu entnehmen, daß durch Nitratkomplexbildung in der wäßrigen Phase  $D_{Lu}$  mit steigender Nitratkonzentration abnimmt.

Werden zur Extraktion Lösungen mit HA-Konzentrationen  $< 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  eingesetzt, verlaufen die Geraden flacher. Die Änderung des Anstieges der Geraden, ( $d \log D_{Lu} / d \log [\text{HNO}_3]$ ), ist für die Ionenstärke  $I = 1,0$  in Abb. 3 in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration an Extraktionsmittel in der organischen Phase (berechnet als Monomer HA) dargestellt. Die Änderung des Anstieges wird hier durch einen pH-abhängigen Extraktionsmittelverlust infolge Löslichkeit von HA in der wäßrigen Phase hervorgerufen.

Arbeitet man in perchlorsaurem Milieu, beobachtet man bei  $\text{HClO}_4$ -Konzentrationen größer als  $6 \text{ mol l}^{-1}$  ein Ansteigen der Verteilungsverhältnisse. Das ist für Eu in Abb. 4 gezeigt. Analog zu Dialkylphosphorsäuren oder anderen Systemen<sup>10</sup> geht hier der durch Gl. (B) beschriebene Ionenaustauschmechanismus in einen Solvatmechanismus über. Für salz- und salpetersaure Lösungen konnte diese Erscheinung nicht nachgewiesen werden. Die im folgenden diskutierten Ergebnisse beziehen sich ausschließlich auf Experimente mit einer Mineralsäurekonzentration  $\leq 5 \text{ mol l}^{-1}$ .

Bestimmt man die Verteilungsverhältnisse für Seltenerdionen in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration des Extraktionsmittels in der Benzophase und trägt  $\log D_{Ln}$  gegen  $\log c(\text{HA})_{org, \text{Aus}}$  auf, erhält man Geraden. Ihr Anstieg wächst

mit sinkender Mineralsäurekonzentration in der wäßrigen Phase von 1,5 auf etwa 3,0 an. Das ist auch aus Tabelle II und Abb. 5 ersichtlich.

Die für die Lutetiumextraktion beobachteten Anstiege ( $d \log D_{\text{Lu}}/d \log c(\text{HA})_{\text{org, Aus}}$ ) sind in Abb. 6 für Lösungen mit einer Nitrationenkonzentration von  $1,0 \text{ mol l}^{-1}$  bzw. Chloridionenkonzentration von  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$  gegen die Wasserstoffionenkonzentration in der wäßrigen Phase aufgetragen. Eine Erhöhung der Ionenstärke hat nur

TABELLE I  
Anstieg der Geraden  $\log D_{\text{Ln}} = f(\log [\text{H}^+])$

HX	$I^b$ $\text{mol l}^{-1}$	$10^3 \cdot c(\text{HA})_{\text{org, Aus}}$ $\text{mol l}^{-1}$	$[\text{H}^+]$ $\text{mol l}^{-1}$	$d \log D_{\text{Ln}}$ $d \log [\text{H}^+]$
Lutetium				
$\text{HNO}_3$	5,0	100	0,8 — 5,0	-3,35 (4) <sup>a</sup>
$\text{HNO}_3$	2,0	10	0,6 — 2,0	-3,02 (3)
$\text{HNO}_3$	1,0	10	0,16 — 1,0	-2,97 (4)
$\text{HNO}_3$	1,0	1	0,005 — 0,1	-2,94 (6)
$\text{HNO}_3$	1,0	0,5	0,004 — 0,05	-2,91 (7)
$\text{HNO}_3$	1,0	0,2	0,002 — 0,02	-2,79 (7)
$\text{HNO}_3$	1,0	0,1	0,001 — 0,01	-2,56 (8)
$\text{HNO}_3$	1,0	0,05	0,001 — 0,008	-2,39 (13)
$\text{HNO}_3$	1,0	0,02	0,001 — 0,005	-2,04 (11)
$\text{HNO}_3$	0,5	10	0,16 — 0,50	-3,01 (6)
$\text{HNO}_3$	0,5	0,5	0,08 — 0,50	-2,93 (3)
HCl	0,1	0,1	0,01 — 0,05	-2,90 (3)
Ytterbium				
HCl	0,1	0,2	0,005 — 0,1	-3,16 (9)
Europium				
$\text{HNO}_3$	0,1	1	0,016 — 0,08	-2,82 (6)
HCl	0,1	1	0,008 — 0,10	-3,12 (5)
$\text{HClO}_4$	0,1	1	0,013 — 0,065	-3,10 (5)
Lanthan				
$\text{HNO}_3$	1,0	100	0,16 — 1,0	-2,88 (2)
$\text{HNO}_3$	0,5	10	0,08 — 0,5	-2,84 (6)

<sup>a</sup> Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalstelle. <sup>b</sup> Die Ionenstärke wurde durch Zugabe der entsprechenden Natriumsalze  $\text{NaX}$  eingestellt.

geringen Einfluß auf die Anstiege. Sie nehmen mit steigender Ionenstärke schwach ab. Für Lanthan und Lutetium werden bei ein und derselben Mineralsäurekonzentration praktisch die gleichen Anstiege gefunden. Da Verteilungsverhältnisse bei Extraktionsuntersuchungen nur im Bereich  $10^{-2} \leq D \leq 10^2$  genügend genau bestimmt werden können, müssen Experimente bei kleineren Wasserstoffionenkonzentrationen auch im Bereich kleinerer HA-Konzentrationen durchgeführt werden. Aus Gl. (A)

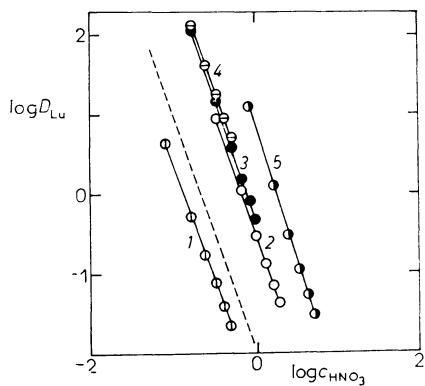


ABB. 2

Abhängigkeit des Verteilungsverhältnisses für Lutetium von der Ausgangskonzentration ( $\text{mol l}^{-1}$ ) der Salpetersäure in der wäßrigen Phase bei verschiedenen konstanten Nitrat-Ionenkonzentrationen.  $c(\text{HA})_{\text{org}, \text{Aus}}/\text{mol l}^{-1}$ :  $1, 5 \cdot 10^{-4}$ ;  $0,5$ ,  $2 \cdot 10^{-2}$ ;  $2,0$ ,  $3,1 \cdot 10^{-2}$ ;  $1,0$ ,  $4,1 \cdot 10^{-2}$ ;  $0,5 \cdot 10^{-1}$ ;  $5,0$ . Gestrichelt: Anstieg = -3

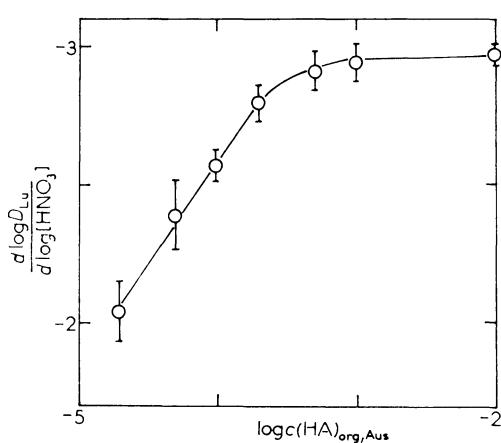


ABB. 3

Abhängigkeit des Anstieges der Geraden ( $d \log D_{\text{Lu}} / d \log [\text{HNO}_3]$ ) von der HA-Ausgangskonzentration ( $\text{mol l}^{-1}$ ) in Benzol bei einer konstanten Nitrat-Ionenkonzentration von  $1,0 \text{ mol l}^{-1}$

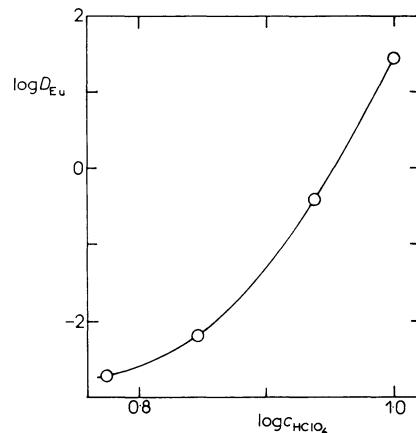


ABB. 4

Abhängigkeit des Verteilungsverhältnisses für Europium von der Konzentration ( $\text{mol l}^{-1}$ ) an Perchlorsäure

und (1) folgt nun, daß mit abnehmender Totalkonzentration des Extraktionsmittels der Anteil an Monomeren, HA, zunimmt, so daß neben der in Gl. (B) formulierten Extraktionsgleichung folgende Reaktion an Bedeutung gewinnt:

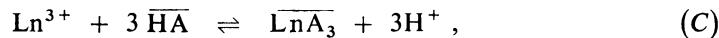


TABELLE II  
Anstieg der Geraden  $\log D_{\text{Ln}} = f(\log c(\text{HA})_{\text{org,Aus}})$

$\text{Ln}^{3+}$	$[\text{H}^+]$ $\text{mol l}^{-1}$	$I$ $\text{mol l}^{-1}$	$10^3 \cdot c(\text{HA})_{\text{org,Aus}}$ $\text{mol l}^{-1}$	$\frac{d \log D_{\text{Ln}}}{d \log c(\text{HA})_{\text{org,Aus}}}$
<b>HNO<sub>3</sub></b>				
Lu <sup>3+</sup>	1	1,0	1–100	1,54 (4) <sup>a</sup>
Lu <sup>3+</sup>	0,1	1,0	1–10	1,77 (3)
Lu <sup>3+</sup>	0,01	1,0	0,2–10	2,08 (11)
Lu <sup>3+</sup>	0,008	1,0	0,05–1	2,20 (3)
Lu <sup>3+</sup>	0,005	1,0	0,02–1	2,24 (3)
Lu <sup>3+</sup>	0,004	1,0	0,02–0,5	2,38 (4)
Lu <sup>3+</sup>	0,002	1,0	0,008–0,5	2,53 (4)
Lu <sup>3+</sup>	0,001	1,0	0,005–0,1	2,62 (5)
Lu <sup>3+</sup>	0,5	0,5	1–50	1,70 (2)
La <sup>3+</sup>	0,5	0,5	5–100	1,68 (5)
Lu <sup>3+</sup>	0,2	0,2	0,1–4	1,82 (3)
La <sup>3+</sup>	0,2	0,2	4–100	1,82 (3)
Lu <sup>3+</sup>	0,1	0,1	0,05–5	2,19 (6)
Eu <sup>3+</sup>	0,1	0,1	0,08–20	2,13 (7)
La <sup>3+</sup>	0,1	0,1	1–20	2,16 (7)
<b>HCl</b>				
Lu <sup>3+</sup>	0,01	1,0	0,02–0,1	2,76 (8)
Lu <sup>3+</sup>	0,1	1,0	0,1–1	2,18 (5)
Lu <sup>3+</sup>	0,01	0,1	0,01–0,08	2,66 (7)
Lu <sup>3+</sup>	0,1	0,1	0,04–0,5	2,38 (3)
Eu <sup>3+</sup>	0,1	0,1	0,1–10	1,76 (8)
La <sup>3+</sup>	0,1	0,1	0,5–10	2,17 (5)
<b>HClO<sub>4</sub></b>				
Lu <sup>3+</sup>	0,1	0,1	0,05–1	2,30 (7)
Yb <sup>3+</sup>	0,1	0,1	0,07–2	2,15 (4)
Eu <sup>3+</sup>	0,1	0,1	0,2–5	1,90 (9)
La <sup>3+</sup>	0,1	0,1	1–50	1,97 (3)

<sup>a</sup> Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

Liegt in der organischen Phase praktisch nur noch das Monomere HA vor, sollte die Anstiegsanalyse einen Neigungskoeffizienten von +3 ergeben.

Im Widerspruch zu dieser Diskussion steht der experimentelle Befund, daß bei gegebener Salpetersäurekonzentration die Anstiege der Geraden für Lutetium und Lanthan praktisch gleich sind, obwohl sich die Bereiche der Extraktionsmittelkonzentrationen, in denen die Experimente durchgeführt wurden, um mehr als eine Größenordnung voneinander unterscheiden.

Zerlegt man den Extraktionsprozeß in Einzelschritte, kommt man zu folgenden Gleichungen:

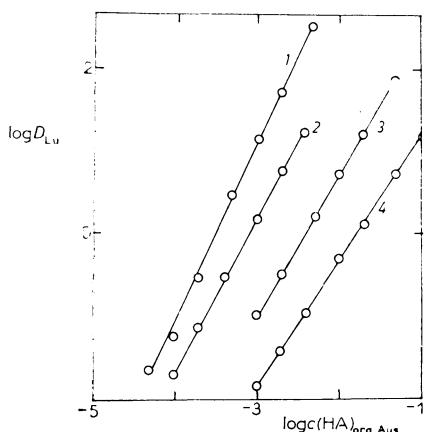


ABB. 5

Abhängigkeit des Verteilungsverhältnisses für Lutetium von der HA — Ausgangskonzentration ( $\text{mol l}^{-1}$ ) bei verschiedenen Salpetersäurekonzentrationen  $c(\text{HNO}_3)/\text{mol l}^{-1}$ : 1 0,1; 2 0,2; 3 0,5; 4 1,0

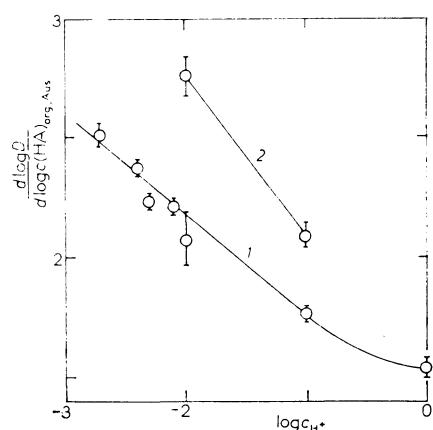


ABB. 6

Abhängigkeit des Anstieges ( $d \log D_{\text{Lu}}/d \log c(\text{HA})_{\text{org}, \text{Aus}}$ ) von der Salpetersäure- bzw. Salzsäurekonzentration in der wässrigen Phase bei I = 1,0. 1  $\text{HNO}_3$ , 2  $\text{HCl}$

Durch Summation entsprechender Teilgleichungen kann dann entweder Gl. (B) oder Gl. (C) erhalten werden. Entscheidend für die Extraktion ist die Bildung des Komplexes  $\text{LnA}_3$  in der wäßrigen Phase nach Gl. (G). Der gebildete Komplex verteilt sich dann nach Gl. (H) entsprechend seiner Verteilungskonstanten  $K_D(\text{LnA}_3)$  zwischen beiden Phasen. Der Anteil an Seltenerdionen, der sich in Form des extrahierbaren Komplexes befindet, ist entsprechend der Bruttostabilitätskonstanten

$$\beta_3(\text{LnA}_3) = \frac{[\text{LnA}_3]}{[\text{Ln}^{3+}] \cdot [\text{A}^-]^3} \quad (17)$$

nur eine Funktion der Anionenkonzentration des HA. Tatsächlich lassen sich alle experimentell für ein bestimmtes Seltenerdelement bei konstanter Ionenstärke und unterschiedlichen HA-Konzentrationen in der organischen Phase bzw. Mineralsäurekonzentration in der wäßrigen Phase gemessenen Verteilungsverhältnisse mit einer einzigen Geraden beschreiben, wenn man  $\log D_{\text{Ln}}$  gegen  $\log [\text{A}^-]$  aufträgt. Das ist für die Ionen  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  und  $\text{La}^{3+}$  im  $\text{HCl}$ -,  $\text{HNO}_3$ - bzw.  $\text{HClO}_4$ -System in den Abbildungen 7 bis 9 für eine Ionenstärke von 0,1 dargestellt. Abb. 10 zeigt die Abhängigkeit  $\log D_{\text{Lu}}$  von  $\log [\text{A}^-]$  für verschiedene Ionenstärken.

Die Berechnung der für diese Darstellungen benötigten Gleichgewichtskonzentrationen des Anions in der wäßrigen Phase  $[\text{A}^-]$  erfolgte mit Hilfe der Gleichungen (8)

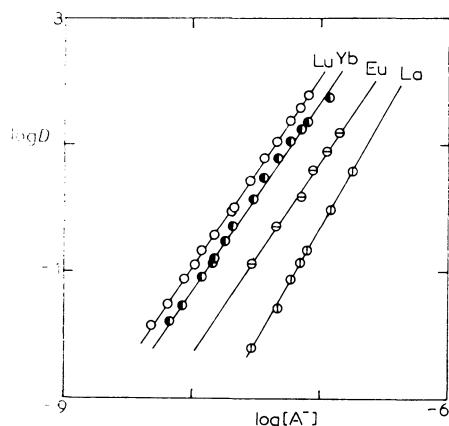


Abb. 7

Abhängigkeit des Verteilungsverhältnisses für  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  und  $\text{La}^{3+}$  von der Gleichgewichtskonzentration ( $\text{mol l}^{-1}$ )  $[\text{A}^-]$  in der wäßrigen Phase bei einer konstanten Chlorid-Ionenkonzentration von  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$

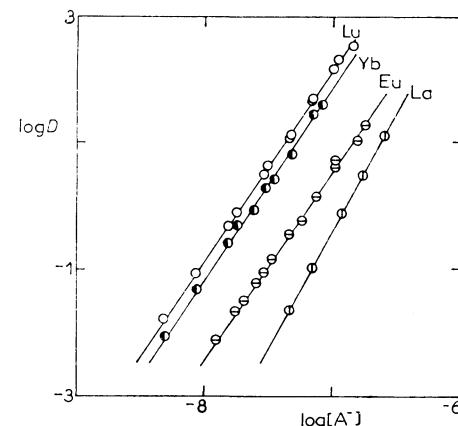


Abb. 8

Abhängigkeit des Verteilungsverhältnisses für  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  und  $\text{La}^{3+}$  von der Gleichgewichtskonzentration ( $\text{mol l}^{-1}$ )  $[\text{A}^-]$  in der wäßrigen Phase bei einer konstanten Nitrat-Ionenkonzentration von  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$

und (9) sowie der Konstanten  $K_a$ ,  $K_D$  und  $K_d$ . Dabei mußte die sicher nicht immer gerechtfertigte Annahme gemacht werden, daß die bei  $I = 0,1$  im HCl-System bestimmte Konstante  $K_D$  auch für die anderen mineralsauren Systeme und andere Ionenstärken gilt.

Falls keine Bestimmung des pH erfolgt, wurden die Aktivitätskoeffizienten für die Wasserstoffionen bis  $I \leq 0,1$  nach einer erweiterten Debye-Hückel-Gleichung<sup>11</sup> berechnet. Für höhere Ionenstärken wurden die tabellierten Aktivitätskoeffizienten der reinen Säuren<sup>12</sup> verwendet. Die Aktivitätskoeffizienten der übrigen Ionen blieben unberücksichtigt.

Die gefundenen Koeffizienten der Geradengleichung

$$\log D = m \log [A^-] + n \quad (18)$$

sind für die Ionenstärke  $I = 0,1$  in Tabelle III zusammengestellt. Die Korrelationskoeffizienten sind in den meisten Fällen besser als 0,999. Für die Ionen  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  und  $\text{Eu}^{3+}$  wird praktisch ein Anstieg von  $m = 3$  gefunden.

Eine Erhöhung der Ionenstärke hat, wie aus Tabelle IV für Lutetium entnommen werden kann, keinen signifikanten Einfluß auf den Neigungskoeffizienten  $m$ . Durch zusätzliche Komplexbildung der Metallionen mit den Chlorid- bzw. Nitrationen

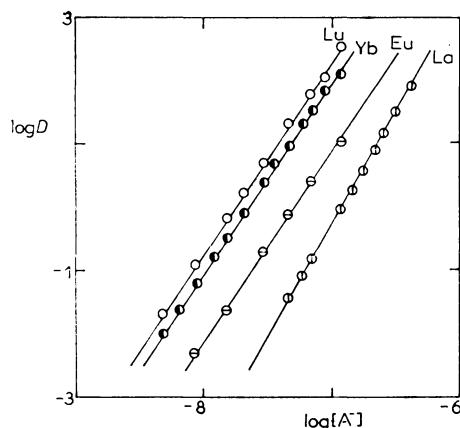


ABB. 9

Abhängigkeit des Verteilungsverhältnisses für  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  und  $\text{La}^{3+}$  von der Gleichgewichtskonzentration ( $\text{mol l}^{-1}$ )  $[A^-]$  in der wäßrigen Phase bei einer konstanten Perchlorat-Ionenkonzentration von  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$

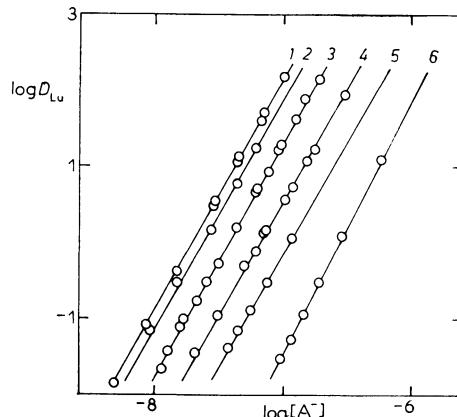
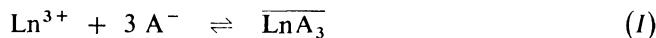


ABB. 10

Abhängigkeit des Verteilungsverhältnisses für Lutetium von der Gleichgewichtskonzentration ( $\text{mol l}^{-1}$ )  $[A^-]$  in der wäßrigen Nitrat enthaltenden Phase bei  $I$ : 1 0,1; 2 0,2; 3 0,5; 4 1,0; 5 2,0; 6 5,0

sinken jedoch mit steigender Ionenstärke die  $D_{Lu}$ -Werte und damit die Werte für  $n$ .

Aus dem gefundenen Anstieg der Geraden folgt, daß sich, wie erwartet, die Extraktion der Ionen  $Lu^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  und  $Eu^{3+}$  durch die Gleichung



die sich durch Summation der Gleichungen (G) und (H) ergibt, beschreiben läßt und daß die Verteilungskonstante  $K_D(\overline{LnA_3})$  so groß ist, daß geschrieben werden kann:

$$D_{Ln} = [\overline{LnA_3}] / \alpha \cdot [Ln^{3+}] = K' \cdot [A^-]^3, \quad (19)$$

wobei  $K' = \beta_3(\overline{LnA_3}) \cdot K_D(\overline{LnA_3}) \cdot \alpha^{-1}$  ist.

Die aus den experimentellen Daten erhaltenen Werte  $\log K'$  sind ebenfalls in Tabellen III und IV enthalten. Sie wurden aus der  $A^-$ -Konzentration bei  $D_{Ln} = 1$  nach Gl. (19) berechnet. Für das  $HClO_4$ -System werden die größeren Werte gefunden, da eine Bildung von Perchloratokomplexen mit der geringsten Wahrscheinlichkeit erfolgt.

TABELLE III

Ergebnisse der Korrelationsrechnung nach Gl. (18) für eine Ionenstärke  $I = 0,1$

Element	$HX$	$m$	$n$	$r^a$	$\log K'$
Lu	HCl	2,97	22,80	0,9993	23,03
Lu	$HNO_3$	2,96	22,77	0,9998	23,08
Lu	$HClO_4$	2,97	23,04	0,9996	23,27
Yb	HCl	2,97	22,39	0,9955	22,62
Yb	$HNO_3$	3,00	22,80	0,9995	22,80
Yb	$HClO_4$	3,00	22,95	0,9997	22,95
Eu	HCl	2,96	21,41	0,9987	21,70
Eu	$HNO_3$	2,94	21,06	0,9992	21,51
Eu	$HClO_4$	2,98	21,65	0,9995	21,80
La	HCl	3,65	25,23	0,9997	—
La	$HNO_3$	3,53	24,63	0,9985	—
La	$HClO_4$	3,54	24,45	0,9998	—

<sup>a</sup> Korrelationskoeffizient.

Die Abnahme der Werte für  $K'$  mit steigender Ionenstärke, d. h. mit wachsender  $X^-$ -Konzentration, ist sowohl durch eine verstärkte Bildung von  $\text{LnX}_n^{(k+n)^+}$ -Komplexen, als auch durch eine Veränderung der Aktivitätskoeffizienten bedingt. Es lassen sich für Lutetium folgende empirische Beziehungen finden:

- für  $[\text{Cl}^-] \leq 1 \text{ mol l}^{-1}$ :  $\log K' = 24,08 (16) - 2 \cdot 71 (26) \sqrt{I}$  ( $r = 0,9991$ ) (20)
- für  $[\text{NO}_3^-] \leq 5 \text{ mol l}^{-1}$ :  $\log K' = 24,06 (6) - 3 \cdot 19 (7) \sqrt{I} / (1 + 0,28 \sqrt{I})$   
( $r = 0,9991$ ) (21)

Für sehr kleine Ionenstärken verschwindet erwartungsgemäß der Unterschied zwischen dem Chlorid- und Nitratsystem. Da unter diesen Bedingungen auch  $\alpha$  gleich 1 wird (Gl. 16), erhalten wir für die Extraktion von Lutetium  $\log (\beta_3(\text{LnA}_3) \cdot K_D(\text{LnA}_3)) = 24,1 (1)$ .

Aus den in den Tabellen III und IV aufgeführten  $\log K'$ -Werten können die Werte für die durch Gl. (13) definierte konditionelle Gleichgewichtskonstante mit Hilfe von Gl. (22) erhalten werden.

$$\log K_{\text{ex}}/\alpha = \log K' - 3 \text{ p}K_a - 3 \log K_D - 1,5 \log K_d - 3 \log f_{\pm} \quad (22)$$

TABELLE IV  
Ergebnisse der Korrelationsrechnung nach Gl. (18) für Lutetium bei verschiedenen Ionenstärken

<i>I</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>r<sup>a</sup></i>	$\log K'$
<b>HCl</b>				
0,01	2,94	23,44	0,9995	23,92
0,1	2,97	22,80	0,9993	23,03
0,5	2,99	22,21	0,9999	22,28
1,0	3,10	22,05	0,9994	21,34
<b>HNO<sub>3</sub></b>				
0,1	2,96	22,77	0,9998	23,08
0,2	2,89	22,02	0,9993	22,86
0,5	3,06	22,67	0,9996	22,23
1,0	2,89	20,70	0,9997	21,49
2,0	3,02	20,99	0,9997	20,85
5,0	3,36	22,05	0,9998	19,68

<sup>a</sup> Korrelationskoeffizient.

Für die Ionenstärke  $I = 0$  ergibt sich sowohl für das Chlorid- als auch das Nitrat- und Perchloratsystem  $\log K_{\text{ex}} = 3,5$  (8). Berechnet man  $\alpha$  mit Hilfe von Gl. (23)

$$\log \alpha = \log K_{\text{ex}} - \log (K_{\text{ex}}/\alpha) \quad (23)$$

und nimmt an, daß sich mit den Anionen der Mineralsäure nur Komplexe vom Typ  $\text{LnX}^{2+}$  bilden, so daß gilt

$$\alpha = 1 + \beta_1(\text{LnX}^{2+}) [\text{X}^-], \quad (24)$$

erhält man durch Ausgleichsrechnung die in Tabelle V aufgeführten formalen Stabilitätskonstanten. Diese Konstanten sind, streng genommen, nicht mit anderen Werten aus der Literatur vergleichbar, da bei den vorliegenden Experimenten die Ionenstärke variierte. Dennoch ist die relativ gute Übereinstimmung der Zahlenwerte mit Stabilitätskonstanten anderer Autoren (vgl. Tab. V) auffällig.

Während sich das Extraktionsverhalten von  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  und  $\text{Eu}^{3+}$  mit den bisher diskutierten Beziehungen beschreiben läßt, zeigt Lanthan ein anderes Verhalten. Wie aus Tabelle III und den Abb. 7–9 zu entnehmen ist, werden für dieses Element in Darstellungen  $\log D_{\text{La}}$  gegen  $\log [\text{A}^-]$  Geraden mit einem Anstieg von etwa 3,5 erhalten. Das bedeutet, daß das gegenüber den anderen Seltenerdionen relativ große Lanthan-Ion in der Lage ist, über den 1:3 Komplex hinaus zusätzlich Komplexbildner anzulagern. Daß  $\text{LnA}_3$ -Komplexe koordinativ nicht gesättigt sind, ergaben auch protonenresonanzspektroskopische Untersuchungen<sup>15</sup>. Das vorliegende Material gestattet es nicht, genauere Aussagen über den Extraktionsmechanismus des Lanthans zu machen.

Im salpetersauren System wurden durch kernspektrometrische Auswertung von Verteilungsexperimenten simultan die Verteilungsverhältnisse für mehrere Elemente bestimmt. Die daraus berechneten Trennfaktoren sind in Tabelle VI zusammengestellt. Setzt man das Verteilungsverhältnis für Lanthan gleich 1,0 und multipli-

TABELLE V  
Stabilitätskonzentration für  $\text{LnX}^{2+}$

$\text{X}^-$	$I$	$\beta_1^*$	Ref.
$\text{Cl}^-$	0,01–1	1,9 (7)	diese Arbeit
$\text{Cl}^-$	1,00	0,4 (2)	13
$\text{Cl}^-$	0,1	28	14
$\text{NO}_3^-$	0,1–5	0,81 (5)	diese Arbeit
$\text{NO}_3^-$	1,00	0,6 (2)	13

TABELLE VI

Trennfaktoren für benachbarte Lanthanoiden bei der Extraktion aus salpetersauren Lösungen

Seltenerdpaar	$D_{Ln(1)}/D_{Ln(2)}$	[HNO <sub>3</sub> ] mol l <sup>-1</sup>	$c(HA)_{org, Aus}$ mol l <sup>-1</sup>
Lu/Yb	1,86 (5) <sup>a</sup>	0,5	0,01
Yb/Tm	2,90 (5)	0,5	0,01
Tm/Er	1,41 (5)	1,0	0,05
Er/Ho	1,29 (5)	1,0	0,05
Ho/Dy	1,33 (6)	1,0	0,05
Dy/Tb	1,99 (3)	0,5	0,01
Tb/Gd	1,7 (1)	0,75	0,05
Eu/Gd	1,23 (10)	0,75	0,05
Eu/Sm	1,13 (10)	0,2	0,01
Sm/Pm	1,38 (7)	0,2	0,01
Pm/Nd	1,42 (8)	0,2	0,01
Nd/Pr	1,3 (5)	0,2	0,01
Pr/Ce	1,3 (1)	0,2	0,01
Ce/La	2,0 (1)	0,2	0,01
Dy/Y	1,38 (2)	0,5	0,01
Y/Tb	1,44 (3)	0,5	0,01

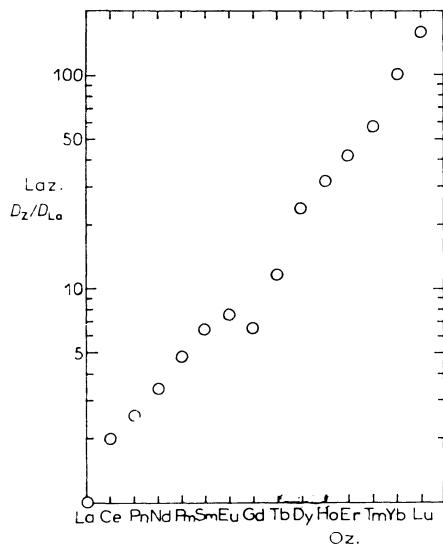
<sup>a</sup> Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

ABB. 11  
Lanthanzahl der Lanthanoiden als Funktion  
der Ordnungszahl

ziert dann die einzelnen Trennfaktoren miteinander, erhält man die Lanthanzahl, die in Abb. 11 gegen die Ordnungszahl der Seltenerdionen aufgetragen ist. Die Verteilungsverhältnisse steigen regelmäßig mit steigender Ordnungszahl an. Eine Ausnahme stellt das Gadolinium dar, dessen Verteilungsverhältnis unter gleichen Bedingungen kleiner als das von Europium ist. Die Ursache dafür konnte bisher nicht geklärt werden.

Das Yttrium ordnet sich in der Lage seiner Verteilungsverhältnisse zwischen Terbium und Dysprosium ein. Die mittleren Trennfaktoren für benachbarte Elemente sind nicht sehr groß. Der geometrische Mittelwert beträgt im Bereich von Lanthan bis Europium 1,40, im Bereich von Gadolinium bis Lutetium 1,72.

Überraschend hohe Trennfaktoren weisen die Paare Lu/Yb und Yb/Tm auf. In perchlorsaurem und salzaurem Milieu sind, wie aus den  $\log K'$ -Werten in Tabelle III berechnet werden kann, die Trennfaktoren für das Paar Lu/Yb sogar größer als 2.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Extraktion der schweren Lanthanoiden mit Lösungen von HA in Benzen widerspruchsfrei beschrieben werden kann. Die Zusammensetzung des extrahierten Komplexes von Lanthan und auch anderer leichter Elemente der Lanthanoide bleibt noch unklar. Eine Anwendung des Imidodiphosphorsäuretetraphenylesters zur Trennung von Seltenerdelementen ist nur für die schwersten Lanthanoiden anderen extractiven Verfahren konkurrenzfähig.

#### LITERATUR

1. Herrmann E., Hoang ba Nang, Dreyer R.: Z. Chem. 19, 187 (1979).
2. Kulpe S., Seidel I., Herrmann E.: Z. Chem. 21, 333 (1981).
3. Kulpe S., Seidel I., Szulzewsky K., Kretschmer G.: Acta Crystallogr. B 38, 2813 (1982).
4. Herrmann E., Hoang ba Nang, Dreyer R.: 9<sup>th</sup> Radiochemical Conference, Abstract of Papers, Piešťany, Czechoslovakia, September 11–16, 1978, p. 26.
5. Herrmann E., Hoang ba Nang, Thomas B., Scheller D., Dreyer R.: International Conference on Phosphorus Chemistry '79, Halle (S), September 17–21, 1979, Abstract of Papers III, Paper Nr. 252, p. 453–4.
6. Nielsen N. L.: Inorg. Chem. 3, 1760 (1964).
7. Mezník L., Mareček A.: Z. Chem. 21, 294 (1981).
8. Vobecký M., Maštálka A.: diese Zeitschrift 28, 709 (1963).
9. Navrátil O.: diese Zeitschrift 40, 1711 (1975).
10. Navrátil O., Dubinin I.: J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 2927 (1969).
11. Seel F.: *Grundlagen der Analytischen Chemie*, 4. Aufl., S. 52. Verlag Chemie Weinheim 1965.
12. Harned H. S., Owen B. B.: *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, S. 575. Reinhold, New York 1958.
13. Peppard D. F., Mason G. W., Hucher I.: J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 881 (1962).
14. Wheelwright E. I., Spedding F. H., Schwarzenbach G.: J. Amer. Chem. Soc. 75, 4196 (1953).
15. Herrmann E., Scheller D.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 496, 134 (1983).