



UNIVERSITATEA "BABEŞ-BOLYAI"
FACULTATEA DE CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ



LIGANZI ORGANOTIOFOSFORICI
– AGENȚI DE SEPARARE A IONILOR METALICI

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC:
PROF. DR. HODIȘAN TEODOR

DOCTORAND:
GHERMAN GEORGETA DIANA

CLUJ-NAPOCA

2010

CUPRINS

INTRODUCERE	5
I. EXTRACȚIA LICHID-LICHID ȘI METODA CROMATOGRAFICĂ	7
I.1. EXTRACȚIA LICHID-LICHID	7
I.1.1. Noțiuni de bază	7
I.1.2. Aprecierea cantitativă a extracției.....	8
I.1.3. Clasificarea sistemelor de extracție	9
I.2. METODA CROMATOGRAFICĂ.....	10
I.2.1. Principiile metodei. Terminologie. Clasificare.....	10
I.2.2. Mărimi caracteristice	12
I.2.3. Cromatografia de extracție.....	17
I.3. CHIMIA PROCESELOR DE EXTRACȚIE	19
I.3.1. Mecanisme de extracție	19
I.3.1.1. Extracția prin schimb cationic.....	19
I.3.1.2. Extracția prin solvatare	22
I.3.1.3. Extracția prin schimb anionic (formare de perechi de ioni)	23
I.3.1.4. Extracția sinergică	24
I.3.2. Clasificarea extractanților	25
I.3.2.1. Extractanți acizi.....	25
I.3.2.2. Extractanți neutri (de solvatare).....	26
I.3.2.3. Extractanți formatori de perechi de ioni.....	27
II. SEPARAREA PRIN EXTRACȚIE A UNOR IONI METALICI	28
II.1. UTILIZAREA EXTRACȚIEI CU SOLVENȚI.....	28
II.1.1. Uraniul și alte actinide.....	29
II.1.2. Lantanide – actinide	37
II.2. UTILIZAREA CROMATOGRAFIEI DE EXTRACȚIE.....	41
II.2.1. Separarea unor actinide și a altor produși de fisiune.....	45
II.2.2. Lantanide – actinide – alte elemente	49

III. SEPARAREA METALELOR PRIN EXTRAȚIE CU ACIZI ORGANODITIOFOSFORICI.....	52
III.1. Separarea metalelor prin extracție lichid-lichid.....	53
III.1.1. Metale din grupele reprezentative.....	54
III.1.2. Metale tranziționale.....	60
III.1.3. Lantanide și actinide	67
III.2. Separarea metalelor prin cromatografie de extracție	70
III.2.1. Cromatografia pe coloană	72
III.2.2. Cromatografia pe strat subțire (TLC).....	81
CONTRIBUȚII PROPRII	
IV. UTILIZAREA DERIVAȚILOR ORGANODITIOFOSFORICI ACIZI ÎN EXTRAȚIA URANIULUI(VI), TORIULUI(IV) ȘI LANTANIDELOR(III).....	83
IV.1. PARTEA EXPERIMENTALĂ	84
IV.1.1. Prepararea reactivilor.....	84
IV.1.2. Modul de lucru.....	85
IV.2. ACIZI DIALCHILDITIOFOSFORICI ÎN SISTEME APĂ – SOLVENT ORGANIC	86
IV.2.1. Comportarea acizilor dialchilditiofosforici în sistemele apă – benzen și apă – butanol.....	87
IV.2.2. Determinarea constantelor de repartiție și de disociere	90
IV.3. MECANISMUL SEPARĂRII METALELOR CU ACIZI DIALCHILDITIOFOSFORICI PRIN EXTRAȚIE LICHID – LICHID.....	95
IV.3.1. Tratarea matematică.....	96
IV.3.1.1. Sisteme de extracție cu extractant acid.....	96
IV.3.1.2. Sisteme cu extractant acid și extractant neutru.....	98
IV.3.2. Interpretarea rezultatelor	99
IV.3.2.1. Extracția Uraniului.....	100
IV.3.2.2. Extracția Toriului.....	117
IV.3.2.3. Extracția lantanidelor.....	125

V. UTILIZAREA DERIVAȚILOR ORGANODITIOFOSFORICI ACIZI ÎN SEPARAREA IONILOR UO₂(II), Th(IV), Ln(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) PRIN CROMATOGRAFIE PE STRAT SUBȚIRE.....	129
V. 1. PARTEA EXPERIMENTALĂ.....	129
V.1.1. Prepararea unor faze staționare	129
V.1.1.1. Amestec silicagel – silicat de zirconiu(IV).....	129
V.1.1.2. Amestec silicagel - silicat de titan(IV).....	129
V.1.1.3. Silicagel – azotat de amoniu	129
V.1.2. Pregătirea plăcilor	130
V.1.3. Prepararea fazei mobile.....	130
V.1.4. Mod de lucru	130
V.2. STUDIUL COMPORTĂRII CROMATOGRAFICE PE STRAT SUBȚIRE A IONILOR METALICI UO ₂ (II), Th(IV), Ln(III), Co(II), Ni(II) ȘI Cu(II) ÎN PREZENȚA UNOR LIGANZI ORGANOTIOFOSFORICI ACIZI	131
V.2.1. Influența fazei mobile.....	132
V.2.1.1. Solvent organic fără agent complexant.....	132
V.2.1.2. Faza mobilă cu agent complexant.....	132
V.2.2. Influența ligandului dialchilditiofosforic	138
V.2.2.1. Influența concentrației acidului dialchilditiofosforic.....	139
V.2.2.2. Influența naturii lanțului alchil al acidului organoditiofosforic.....	148
V.2.3. Influența ligandului neutru.....	151
V.2.4. Influența fazei staționare	159
V.2.4.1. Influența acidității fazei staționare.....	159
V.2.4.2. Influența naturii fazei staționare.....	163
V.2.5. Natura mecanismului de separare a ionilor metalici studiați, prin cromatografie de extracție cu liganzi dialchilditiofosforici	168
V.2.6. Determinarea cantitativă a U(VI), Th(IV).....	176
VI. CONCLUZII.....	182
BIBLIOGRAFIE.....	185
LISTA DE ARTICOLE PUBLICATE ÎN CADRUL TEZEI DE DOCTORAT	

CUVINTE CHEIE:

Extracție lichid-lichid

Cromatografie pe strat subțire (TLC)

Acizi dialchiliditiofosforici

Ioni metalici

Uraniu(VI)

Toriu(IV)

Lantanide(III)

INTRODUCERE

Problema analizei și separării speciilor metalice a fost și rămâne o problemă actuală. În ultimii ani, când mediul înconjurător are un impact deosebit, identificarea și separarea ionilor metalici reține atenția în mod special.

Extracția este cunoscută ca fiind una dintre cele mai vechi și importante tehnici de concentrare, separare și purificare a compușilor chimici ce intervin în diferite tehnologii. Aplicațiile extracției s-au desăvârșit, s-au diversificat și extins în mod continuu de la nivel de laborator la scară industrială. În timpul anilor 1940 a început să fie utilizată în hidrometalurgia modernă, apoi a devenit importantă pentru obținerea unor metale din surse naturale, pentru purificarea uraniului și toriului în vederea utilizării acestor elemente în reactorul nuclear, pentru separarea elementelor cu proprietăți asemănătoare, ca Zr – Hf, Nb – Ta, lantanide, pentru recuperarea și separarea elementelor fisionabile (U, Th) din combustibili nucleari iradiați.

Extracția și-a dovedit în timp eficiența în separarea metalelor atât prin extracție lichid-lichid cât și prin cromatografie de extracție (pe coloană, sau pe strat subțire). Aceasta din urmă îmbină selectivitatea unor compuși organici utilizați în extracția lichid-lichid cu caracterul de proces în trepte al cromatografiei. Folosind o gamă largă de agenți de complexare în cromatografia de extracție, poate fi influențată selectivitatea separării atât prin structura complexanților cât și prin stabilitatea complexilor formați.

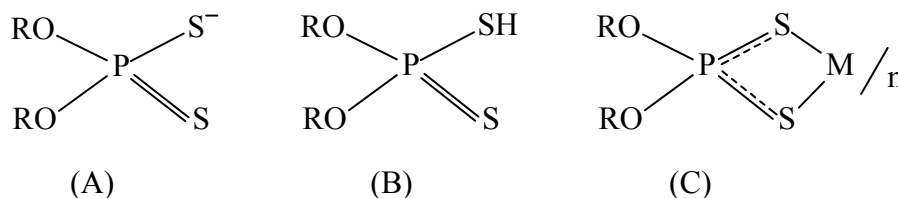
Datele din literatură arată că derivații organofosforici au fost utilizați pe scară largă în extracția ionilor metalici. Mai puțin studiați sunt analogii cu sulf, liganzii organotiofosforici.

Scopul prezentei lucrări îl constituie studiul posibilității de separare prin extracție lichid-lichid și cromatografie de extracție pe strat subțire a unor ioni metalici de importanță majoră: $UO_2(II)$, $Th(IV)$, $Ln(III)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ în prezența liganzilor organotiofosforici. Uraniul și toriul, elemente importante datorită proprietăților lor nucleare, apar în natură sau în producții de fisiune nucleară alături de lantanide sau alte metale tranziționale ca nichel, cobalt, cupru.

Lucrarea cuprinde două părți. În prima parte se urmărește sistematizarea unor date din literatură privind separarea metalelor prin extracție cu solvenți și cromatografie de extracție în general și cu exploatarea proprietăților extractive ale derivaților organotiofosforici în special. În partea a doua se studiază comportarea derivaților organotiofosforici în sisteme de extracție lichid-lichid și sisteme cromatografice pe strat subțire ce implică ionii: $UO_2(II)$, $Th(IV)$, $Ln(III)$ și ioni ai metalelor tranziționale d.

CONTRIBUȚII PROPRII

Utilizarea acizilor dialchilditiofosforici $(RO)_2P(S)SH$ ca agenți de extracție pentru metale în general, dar și pentru câteva elemente de mare interes precum: uraniu(VI), toriu(IV) și lantanide(III) a stârnit preocupări pentru comparații cu omologii cu oxigen, acizii dialchilfosforici $(RO)_2P(O)OH$. Capacitățile extractive ale acestor liganzi sunt evidențiate și de abilitatea de a extrage chiar și metalele alcaline din soluții apoase [215]. Anionii ditiofosfat (A) ai acizilor dialchilditiofosforici (B) funcționează aproape invariabil ca ligand bidentat (C):



pentru a forma complecși chelatici solubili în solvenți organici și insolubili în apă ceea ce îi face folositori în extracția multor ioni metalici.

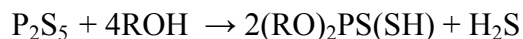
Scopul prezentei lucrări constă în investigarea proprietățile extractive ale unor acizi dialchilditiofosforici asupra uraniului, toriului și a lantanidelor, metale implicate în utilizarea energiei nucleare. Intenția este de a completa unele date existente în literatură pe acest domeniu, cu scopul de a fi comparate cu rezultatele obținute prin cromatografie de extracție.

IV. UTILIZAREA DERIVAȚILOR ORGANODITIOFOSFORICI ACIZI ÎN EXTRACȚIA URANIULUI(VI), TORIULUI(IV) ȘI LANTANIDELOR(III)

IV.1. PARTEA EXPERIMENTALĂ

IV.1.1. Prepararea reactivilor

Acizii dialchilditiofosforici (HDADTP) prezentați în tabelul 1, au fost sintetizați în laborator prin reacția directă dintre pentasulfura de fosfor [216-219] și alcoolii respectivi.



Tabelul 1. Acizii dialchilditiofosforici utilizați la extracția ionilor metalici.

Acidul	Formula	Simbolul
Acid dietilditiofosforic	$(C_2H_5O)_2PSSH$	HDEDTP
Acid dipropilditiofosforic	$(C_3H_7O)_2PSSH$	HDPPrDTP
Acid diizopropilditiofosforic	$(iC_3H_7O)_2PSSH$	HDiPrDTP
Acid dibutilditiofosforic	$(C_4H_9O)_2PSSH$	HDBDTP
Acid diizobutilditiofosforic	$(iC_4H_9O)_2PSSH$	HDiBDTP
Acid di(2-etilhexil)ditiofosforic	$(C_8H_{17}O)_2PSSH$	HDEHDTP

IV.2. ACIZI DIALCHILDITIOFOSFORICI ÎN SISTEME APĂ – SOLVENT ORGANIC

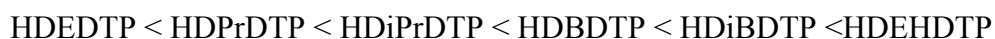
Acizii dialchilditiofosforici, după cum s-a arătat anterior, s-au dovedit a fi buni extractanți pentru ionii metalici. În reacția lor cu metalele în sistemele de repartiție, se deosebesc de acizii dialchilfosforici, ceea ce se explică în parte prin comportarea lor diferită în solvenți organici.

Datele existente în literatură [223,224-226] arată că acizii dialchilditiofosforici prezintă tendințe mai mici de polimerizare în comparație cu acizii dialchilfosforici, încât în soluții diluate se găsesc în formă monomerică. Modul de existență al extractanților în solvenți organici, asociați sau neasociați, determinat de interacțiunile ce pot sau nu să apară între moleculele de extractant (legături de hidrogen), se reflectă de multe ori asupra mecanismului de extracție a ionului metalic [227].

Studiile asupra extracției metalelor cu acizii dialchilditiofosforici sugerează un mecanism de extracție ce diferă de acela dat în literatură pentru extracția uraniului cu acizii dialchilfosforici (care a fost pe larg studiată, mecanismul fiind pe deplin elucidat).

Pentru a explica unele particularități observate la extracția uraniului din soluție apoasă de azotat, cu acizi dietil-, dipropil-, diizopropil-, dibutil- și di(2-etilhexil)ditiofosforici în sistemul apă-benzen și apă-butanol, s-a studiat comportarea acestor acizi în sistemele de repartiție menționate. S-a determinat variația rapoartelor de distribuție ale acidului în funcție de concentrația sa în faza apoasă sau organică și de concentrația ionilor de hidrogen în faza apoasă, iar din datele obținute s-au calculat constantele de disociere și de repartiție ale acizilor.

Datele obținute indică numai mici schimbări în constantele de aciditate ale acizilor dialchilditiofosforici studiați, ceea ce se află în bună concordanță cu cele menționate în literatură. Se observă diferențe mari în valorile constantelor de repartiție ale acizilor, care, analog pK_a , cresc în ordinea:



Rezultatele obținute pentru acizii dipropil-, diizopropil-, dibutil- și di(izobutil)-ditiofosforic sugerează că ramificarea lanțului alchilic din acid produce o scădere a constantei de disociere și o ușoară creștere a constantei de repartiție.

Comparând cele două sisteme de extracție: apă – benzen și apă – butanol, după valorile constantelor de repartiție obținute, se ajunge la concluzia că acizii dialchilditiofosforici se extrag mai bine în butanol decât în benzen. Aceasta se poate explica prin formarea legăturilor de hidrogen între acid și solvent.

IV.3. MECANISMUL SEPARĂRII METALELOR CU ACIZI DIALCHIL-DITIOFOSFORICI PRIN EXTRAȚIE LICHID – LICHID

Rezultatele studiului asupra extracției U(VI), Th(IV) și Ln(III) din soluție apoasă de $\text{HNO}_3 + \text{NaNO}_3$ cu acizi dialchilditiofosforici, arată o dependență a extracției de aciditatea fazei apoase și de natura solventului organic utilizat.

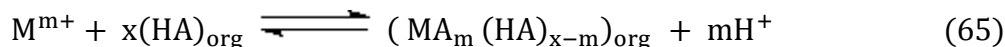
Ca urmare s-a studiat detaliat, comparativ, extracția uraniului din soluții apoase de $\text{HNO}_3 - \text{NaNO}_3$, cu acizii prezentați în tabelul 1 (acizii dietil-, dipropil-, diizopropil-, dibutil-, diizobutil și di(2-etilhexil)-ditiofosforici) în butanol și benzen, în vederea elucidării sistemului de extracție.

Pentru interpretarea rezultatelor obținute în urma studiilor întreprinse, s-a utilizat un model matematic analog celui prezentat în partea generală a lucrării.

IV.3.1. Tratarea matematică

IV.3.1.1. Sisteme de extracție cu extractant acid

Se consideră că echilibrul de extracție al unui metal M^{m+} cu un agent organofilic acid în formă monomeră poate fi reprezentat cu ajutorul ecuației:



unde indicele “org” reprezintă faza organică.

Constanta echilibrului de extracție este dată de expresia:

$$K = \frac{[MA_m (HA)_{x-m}]_{org} [H^+]^m}{[M^{m+}][HA]_{org}^x} \quad (66)$$

Presupunând că speciile metalice predominante în sistem sunt $MA_m(HA)_{x-m}$ în faza organică și M^{m+} în faza apoasă, raportul $[MA_m(HA)_{x-m}]_{org}/[M^{m+}]$ reprezintă raportul de distribuție al metalului. Astfel, din ecuația (66) se obține relația:

$$D = \frac{K [HA]_{org}^x}{[H^+]^m} \quad (67)$$

care exprimă dependența raportului de distribuție față de concentrația ionilor de hidrogen în faza apoasă la echilibru și concentrația ligandului în faza organică. După logaritmare, obținem ecuația:

$$\log D = \log K + m\text{pH} + x \log [HA]_{org} \quad (68)$$

cu ajutorul căreia putem obține o serie de date referitoare la natura speciilor ce se formează în ambele faze (metoda pantelor).

Expresia (68) arată că din reprezentarea raportului de distribuție în funcție de pH-ul fazei apoase la o concentrație constantă a acidului în faza organică, se obțin curbe ce vor fi în anumite domenii de pH linii drepte a căror pantă are valoarea \underline{m} . Conform ecuației (65), \underline{m} reprezintă numărul de molecule de acid implicate în reacția de schimb ionic. Deci, se poate stabili sarcina speciei inițiale ce participă la extracție.

Pentru pH-ul la care se realizează o extracție de 50% a cationului metalic, notat cu $\text{pH}_{50\%}$, valoarea raportului de distribuție D este egală cu 1 și deci $\log D = 0$. În aceste condiții, ecuația (68) devine:

$$\text{pH}_{50\%} = -\frac{1}{m} \log K - \frac{x}{m} \log [HA]_{org} \quad (69)$$

Cu această relație se poate determina raportul x/m ca fiind panta dreptei obținute din reprezentarea $\text{pH}_{50\%}$ în funcție de concentrația acidului în faza organică.

Variația raportului de distribuție al metalului în funcție de pH, la concentrație constantă de acid, pentru diferite concentrații de metal, ne poate da indicații asupra prezenței speciilor polimere în sistem. O creștere a raportului de distribuție cu creșterea concentrației metalului se poate datora polimerizării complexului în faza organică sau unui efect de sarefiere, în timp ce o descreștere poate fi atribuită polimerizării în faza apoasă.

Ecuția (65), care descrie procesul de extracție al metalului, neglijează interacțiunile ce pot să apară în una dintre cele două faze. Luând în considerare fenomenul de complexare a metalului cu extractantul acid care apare uneori în faza apoasă (datorită repartiției extractantului între cele două faze), în ecuația (68) se introduce termenul:

$$\log B = -\log \left\{ 1 + \sum_1^n \beta_n \left(\frac{K_a}{p} \right)^n \left(\frac{[HA]_{org}}{[H^+]} \right)^n \right\} \quad (72)$$

în care β_n reprezintă constanta de formare a complexului în faza apoasă.

Ecuția (68) devine:

$$\log D = \log K + mpH + x \log [HA]_{org} - \log B \quad (73)$$

După cum se observă din ecuația (73), fenomenele de complexare ce au loc în faza apoasă produc o scădere a raportului de distribuție al metalului și deci contribuția termenului B tinde să descrească valoarea obținută pentru \underline{m} .

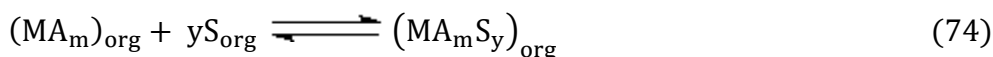
Întru-cât în sistemele studiate valorile pH-ului au fost suficient de mici pentru domeniul de concentrație în care s-a lucrat, considerăm că efectele de hidroliză pot fi neglijate.

IV.3.1.2. Sisteme cu extractant acid și extractant neutru

Complecșii metalici de tip MA_m care se formează la extracția unui ion metalic M^{m+} cu un extractant HA, pot reacționa în faza organică cu moleculele solventului, dacă acesta conține un atom donor (de obicei oxigen). De fapt, are loc fenomenul de solvatare care implică legături dative ce se deosebesc de legăturile covalente și interacțiunile ionice. În unele cazuri, în procesul de solvatare pot fi implicate sisteme de electroni π ai moleculelor aromatice sau dipoli puternici ai solvenților polari.

Formarea unor complecși cu participarea moleculelor de solvent organic se observă în special când compusul MA_m este nesaturat coordinativ și atunci molecula de solvent se va coordina direct la metal. Solvatarea poate avea loc chiar și în cazul când complexul MA_m este saturat coordinativ. Moleculele de solvent se vor fixa la complex prin punctele active ale ligandului, fără o legare directă la metal.

Procesul de solvatare poate fi reprezentat cu ajutorul ecuației:



Complecși de tipul MA_mS_y se pot forma când alături de extractantul acid se află un extractant neutru.

Considerând echilibrul de extracție al metalului M^{m+} cu amestec de doi extractanți organofilici, unul acid și altul neutru, se poate scrie ecuația:



Constanta echilibrului de extracție este dată de expresia:

$$K_s = \frac{[MA_mS_y][H^+]^m}{[M^{m+}][HA]^m[S]^y} \quad (76)$$

$$K_s = \frac{D [H^+]^m}{[HA]^m[S]^y} \quad (77)$$

Care ne conduce la expresia raportului de distribuție:

$$D = K_s [HA]^m [S]^y [H^+]^{-m} \quad (78)$$

Considerând concentrațiile $[HA]_{org}$ și $[S]_{org}$ egale cu concentrațiile inițiale c_{HA} și respectiv c_S , după logaritizarea expresiei (77) se obține:

$$\log D = \log K_s + m \log c_{HA} + m \text{pH} + y \log c_S \quad (79)$$

Cu ajutorul relației (79) se poate determina numărul de solvatare y .

Fenomenul de solvatare apare în special la extracția metalelor bivalente care au un număr de coordinare mai mare decât 4. Acestea formează complecși neextractabili în solvenți organici nepolari datorită moleculelor de apă prezente în complex pentru a satisface sfera de coordinare a metalului. Prin utilizarea solvenților de natură polară care conțin ca atom donor oxigenul, cum sunt: esterii, cetonele sau alcoolii [229-231], se crează posibilitatea înlocuirii moleculelor de apă cu moleculele de solvent. Astfel se realizează o creștere a solubilității complexului în faza organică. Efectul combinat al agentului complexant acid cu al solventului cu proprietăți de solvatare sau al extractantului neutru poate crește extracția metalului în mod sinergic.

IV.3.2. Interpretarea rezultatelor

Presupunând că extracția ionilor metalici studiați cu extractanți organoditiofosforici acizi poate fi descrisă prin modelul matematic prezentat, s-a urmărit repartiția metalului în funcție de parametri sistemului de extracție. S-a urmărit repartiția metalului în funcție de următorii parametri: pH-ul fazei apoase după extracție, concentrația acidului dialchilditiofosforic (HDADTP) și concentrația ionului metalic.

IV.3.2.1. Extracția Uraniului

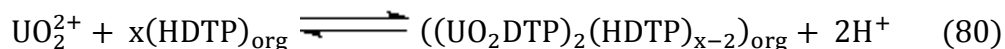
U(VI) - HDADTP - Butanol

S-a studiat variația logaritmului raportului de distribuție în funcție de pH, la trei concentrații diferite de extractant acid în faza organică. Prin reprezentarea log D în funcție de pH s-au obținut curbe care reprezintă în unele domenii de pH linii drepte de tipul celor reprezentate în figurile 15 și 16.

Valorile pantelor de: 1.7, 1.85, 1.85, 1.85 și 2 pentru acizii dietil-, dipropil-, diizopropil-, dibutil-, respectiv di(2-etilhexil)ditiofosforici sugerează o dependență de puterea a doua a raportului de distribuție al uraniului față de pH-ul de echilibru (în ecuațiile (68) și (69) $m=2$).

Abaterile pantelor de la valori întregi pot fi atribuite complexării uraniului în soluție apoasă, datorită repartiției acizilor ditiofosforici între cele două faze (corespunzător constantelor de repartiție). Fenomenul de complexare în soluție apoasă, așa cum sugerează și valoarea 1.7 a pantei, este mai pregnant în cazul acidului dietilditiofosforic pentru care constanta de repartiție este cea mai mică. Pentru sistemele cu acid di(2-etilhexil)ditiofosforic nu apar abateri de la valoarea 2 a pantei, ceea ce sugerează că fenomenul de complexare în faza apoasă este neglijabil.

Acest fapt indică participarea a doi ioni de hidrogen în procesul de extracție și prin urmare, două molecule de acid dialchilditiofosforic sunt implicate în reacția de schimb ionic. În concordanță cu aceste date, se presupune că ionul uranil predomină în soluție apoasă, iar ecuația (65) se poate scrie astfel:



unde DTP^- reprezintă anionul $(\text{RO})_2\text{PSS}^-$.

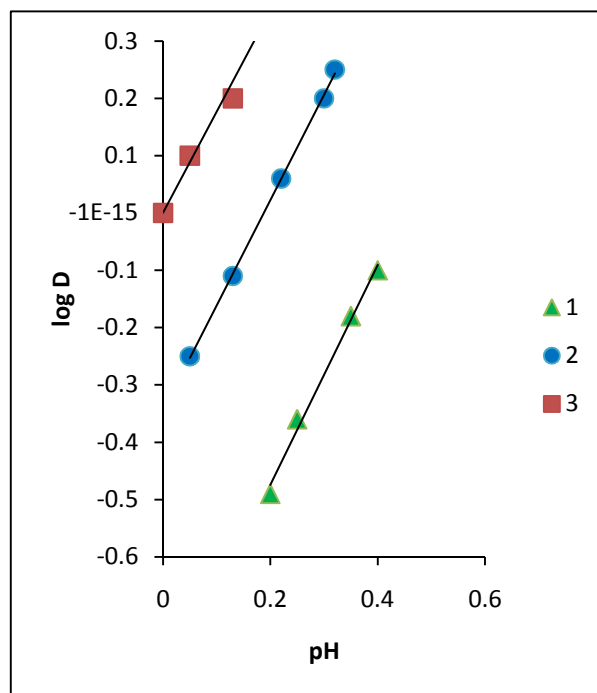


Fig. 15. Extracția uraniului cu HDEDTP în butanol. Influența pH-ului fazei apoase.

$c_{\text{HDEDTP}} = 0,05 \text{ M}$ (curba 1); $0,1 \text{ M}$ (curba 2); $0,15 \text{ M}$ (curba 3)

$c_{\text{U}} = 0,001 \text{ M}$; ($\text{HNO}_3 + \text{NaNO}_3$ 1 M)

Pentru a obține numărul total de molecule de acid dialchiliditiofosforic care participă la formarea speciilor în faza organică, din variația $\log D - \text{pH}$ s-au determinat valorile $\text{pH}_{50\%}$ pentru diferite concentrații de acid dialchiliditiofosforic. Acestea au servit la construirea graficului din figura 17.

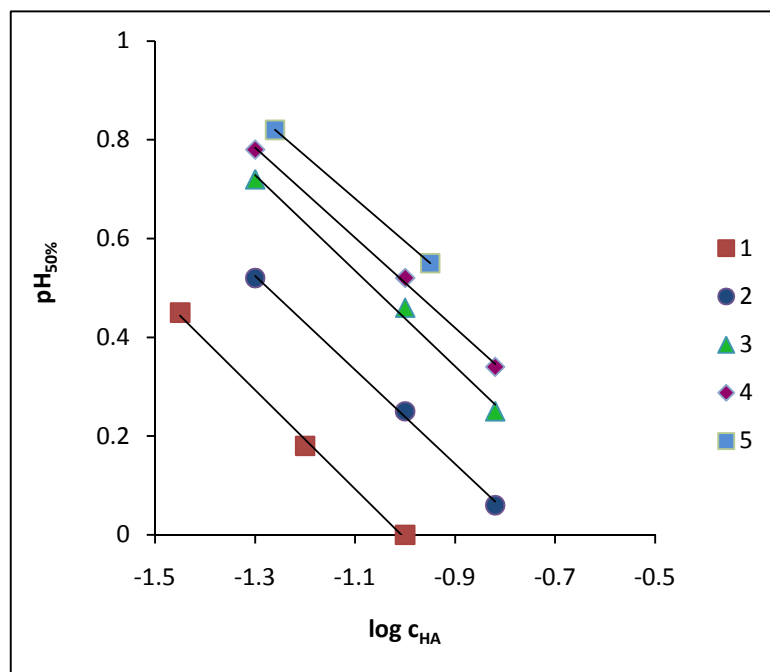
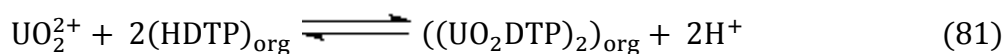


Fig. 17. Variația pH_{50%} în funcție de concentrația HDADTP în butanol.

1 – HDEDTP; 2- HDPrDTP; 3 - HDiPrDTP; 4 – HDBDTP; 5 – HDEHDTP

Calculând panta curbelor ce reprezintă variația pH_{50%} în funcție de concentrația acidului în faza organică (figura 17 și figura 18) s-au obținut valori cuprinse în domeniul 0,9 – 1,00 pentru acizii studiați.

Întru-cât valoarea pantei reprezintă raportul x/m (ecuația 69) rezultă că x=2. Deci la procesul de extracție al uraniului participă numai moleculele de acid implicate în procesul de schimb ionic. Ecuația (80) devine:

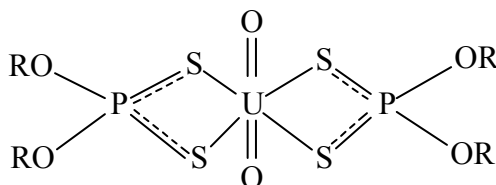


Cu scopul de a obține unele informații asupra existenței speciilor polimere în sistemul de extracție, s-a studiat variația logaritmului raportului de distribuție în funcție de pH pentru diferite concentrații de metal. Concentrațiile acizilor dialchilditiofosforici au fost menținute constante. Deoarece pentru fiecare din acizii dialchilditiofosforici studiați s-a obținut câte o singură dreaptă în domeniul de concentrație a uraniului 0.0005 – 0.01M nu se formează specii polimere, atât în faza apoasă cât și în faza organică.

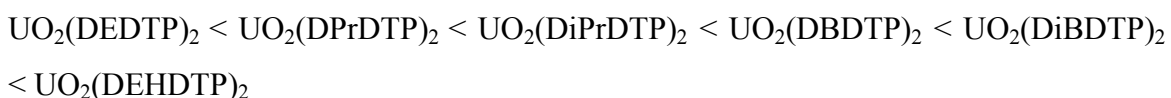
În concluzie, ecuația (81) reflectă corect extracția uraniului(VI) din soluție apoasă (de forță ionică 1M) cu acizi dialchilditiofosforici în butanol, indicând un mecanism de schimb cationic.

Participarea a două molecule de acid la procesul de schimb ionic exclude posibilitatea participării ionului azotat la formarea speciei extrase.

Se presupune că în procesul de extracție se formează un complex chelatic între ionul uranil și acidul dialchilditiofosforic de tipul celor descriși în literatură pentru alte metale [232].



Rapoartele de distribuție ale uraniului cresc conform seriei:



Se observă că ordinea de extracție a complexșilor de uranil coincide cu ordinea creșterii rapoartelor de distribuție ale acizilor complexanți, fiind determinată desigur de creșterea caracterului organofilic al grupărilor alchilice mai mari.

Din numărul limitat de acizi dialchilditiofosforici utilizați în extracția uraniului, se observă că ramificarea lanțului alchilic din acizi produce o ușoară creștere a raportului de distribuție al metalului.

U(VI) - HDADTP - benzen

În scopul obținerii unor informații asupra mecanismului extracției uraniului din soluții apoase de azotat cu acizi dialchilditiofosforici în benzen, s-a studiat influența pH-ului fazei apoase după realizarea echilibrului de repartiție. Rezultatele obținute pentru acizii dietil-, dipropil-, diizopropil-, dibutil-, diizobutil- și respectiv di(2-etilhexil)-ditiiofosforici arată că raportul de distribuție crește odată cu creșterea pH-ului fazei apoase. Dacă presupunem că uraniul este extras printr-o reacție de schimb ionic, asemănător sistemului cu butanol și anume, două molecule de acid dialchilditiofosforic participă la reacția de schimb, echilibrul de extracție poate fi redat cu ajutorul ecuației (81).

Conform ecuației (84), curbele obținute prin reprezentarea logaritmului raportului de distribuție în funcție de pH-ul fazei apoase ar trebui să prezinte pentru porțiunea liniară panta 2. Se observă însă abateri ale pantelor curbelor pentru acizii dietil-, dipropil-, diizopropil-, dibutil- respectiv di(izobutil)-ditiiofosforici, de unde ar rezulta că ecuația (84) nu este valabilă.

O abatere a pantei curbelor de la valoarea 2, care reprezintă sarcina ionului uraniu, ar putea fi explicată în două moduri:

a) Formarea unor specii în faza organică, în care sunt implicați alți anioni decât cei de ditiofosfat, determină o dependență a raportului de distribuție față de pH de o putere mai mică decât sarcina ionului metalic.

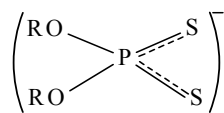
Rezultatele obținute arată că există o dependență între raportul de distribuție al uraniului și concentrația ionului de azotat, dar care nu poate să justifice participarea ionului NO_3^- în procesul de extracție. Creșterea ușoară a raportului de distribuție cu creșterea concentrației ionului NO_3^- apare datorită efectului de salefiere pe care îl exercită azotatul de sodiu.

b) Fenomenele de complexare a uraniului în faza apoasă pot produce o scădere a raportului de distribuție și prin urmare o scădere a pantei curbelor prezentate în figura 20.

Pentru acizii dietil-, dipropil-, diizopropil-, dibutil- și di(izobutil)-ditiofosforici se poate aștepta o complexare destul de pronunțată în faza apoasă, deoarece acizii menționați sunt acizi tari. Se poate deci presupune că în procesul de extracție a uraniului cu acizi dialchilditiofosforici cu lanț alchilic scurt $\text{C}_2 - \text{C}_4$ are loc formarea complexului $\text{UO}_2(\text{DTP})_2$ după ecuația (81). Pentru interpretarea datelor experimentale trebuie să se ia în considerare fenomenele de complexare din faza apoasă.

Comparând cele două sisteme de extracție, $\text{UO}_2^{2+} - \text{HDATP} - \text{benzen}$ și $\text{UO}_2^{2+} - \text{HDATP} - \text{butanol}$, observăm că în sistemul ce conține solventul polar n-butanol, se obțin rapoarte de distribuție mai mari. Deoarece geometria ligandului și numărul de coordinare al uraniului sunt favorabile, se poate presupune formarea unor specii complexe de tipul $\text{UO}_2(\text{DATP})_2\text{B}_y$ (în care B reprezintă molecula de n-butanol), cu o solubilitate mai mare în solvenți organici în comparație cu complexul simplu, $\text{UO}_2(\text{DATP})_2$. Aceasta ar justifica diferențele ce apar între coeficienții de distribuție ai uraniului în cele două sisteme.

Rezultatele obținute din date de extracție prin metoda pantelor au fost susținute de datele spectrale. În spectrele IR ale extractelor organice saturate cu uraniu, banda de absorbție datorată frecvenței de vibrație a grupei SH (la aproximativ 2500 cm^{-1}) dispare. Se observă schimbări în domeniul frecvențelor $\nu_{\text{a PS}_2}$ și $\nu_{\text{s PS}_2}$ ($450-700 \text{ cm}^{-1}$), care sugerează că anionul $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}^-$.



este implicat în formarea ionului metalic.

U(VI) – HDADTP – ligand neutru

S-a studiat extracția U(VI) cu amestec de HDiBDTP și ligand neutru: TPPO și DPhSO în condițiile de pH și concentrație de ligand acid menționate la sistemele U(VI) – HDiBDTP.

Rezultatele obținute prezentate în figura 22 permit elaborarea unor concluzii referitoare la efectul exercitat de TPPO și DPhSO asupra extracției U(VI) cu HDiBDTP. Se constată că liganzii neutri (TPPO și DPhSO) 0,1 M în benzen în condițiile menționate extrage foarte slab uraniul din soluția apoasă de azotat. HDiBDTP 0,1 M în benzen singur, extrage uraniul cu un raport de distribuție mic. Utilizând un amestec de HDiBDTP și ligand neutru (S) se obține un raport de distribuție mai mare decât suma rapoartelor de distribuție respective. O astfel de creștere a raportului de distribuție este cunoscută sub denumirea de efect sinergic. Cu HDiBDTP 0,1 M în benzen și S 0,1 M în benzen, o creștere semnificativă se obține numai în cazul TPPO (figura 22, curba 1). Valoarea maximă a raportului de distribuție se realizează pentru un raport HDiBDTP/S egal cu 2:1. Curbele prezentate în figura 22 sunt tipice pentru sistemele sinergice.

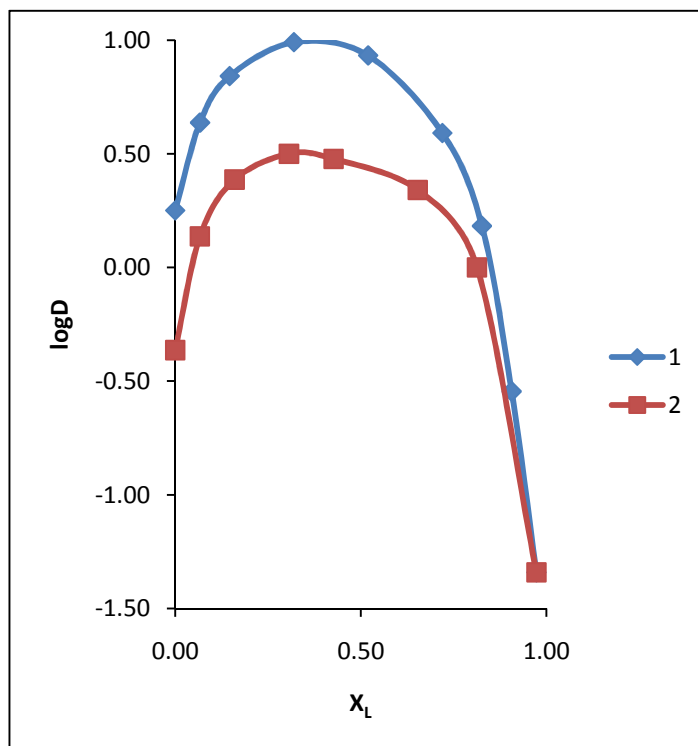


Fig. 22. Extracția U(VI) cu HDADTP și S
HDiBDTP + TPPO (curba 1); HDiBDTP + DPhSO (curba 2)
 $c_U=0,001$ M; pH=1

Influența pH-ului fazei apoase

S-a studiat influența concentrației acidității fazei apoase asupra raportului de distribuție al uraniului la concentrație constantă de HDADTP (0,1 M) și de ligand neutru pentru sistemele cu TPPO și DPhSO. S-a reprezentat grafic logaritmul raportului de distribuție în funcție de pH-ul fazei apoase. Rezultatele obținute indică o dependență de puterea a doua a lui $\log D$ față de pH, care arată că în prezența ligandului neutru (TPPO) uraniul se extrage printr-un mecanism de schimb ionic la care participă două molecule de HDADTP. Deplasarea curbelor de extracție spre valori mai mici ale pH-ului fazei apoase în cazul sistemelor cu amestecuri de extractanți este o caracteristică a sistemelor sinergice.

În sistemele cu HDADTP și TPPO, valorile raportului de distribuție sunt semnificativ mai mari. Rezultă că efectul de creștere sinergică a extracției, produs de TPPO, este mai mare ca și cel produs de DPhSO.

Influența concentrației ligandului neutru

În condițiile menținerii constante a concentrației HDADTP în benzen și a pH-ului fazei apoase s-a studiat influența concentrației ligandului neutru S (TPPO, DPhSO) în faza organică. Rezultatele arată o dependență liniară a $\log D$ față de $\log C_S$. Acest fapt sugerează participarea unor molecule de ligand neutru la formarea speciei extrase în faza organică.

Rezultatele studiilor efectuate asupra repartiției U(VI) cu HDiBDTP în prezența a diferiți liganzi neutri arată că extracția metalului în faza organică are loc după un mecanism de schimb ionic. În procesul de extracție se formează un complex mixt de tipul $UO_2(DiBDTP) \cdot S$ cu $S=TPPO$, DPhSO. În sistemele de extracție cu TPPO se obțin valori mai mari ale raportului de distribuție explicate prin stabilitatea și solubilitatea mare a complexului mixt format în benzen. În sistemele de extracție cu DPhSO, valorile raportului de distribuție sunt mai mici, fapt explicat prin caracterul bazic mai scăzut al acestui ligand neutru față de TPPO (donor mai slab).

Spectre IR

Pentru a confirma și completa datele obținute din studiul de repartiție cu alte date referitoare la structură, complexii implicați în extracție au fost izolați și studiați în stare solidă.

Au fost înregistrate spectrele de absorbție în IR ale complexilor micști în stare solidă, în domeniul $400-3400 \text{ cm}^{-1}$.

Interpretarea spectrelor IR ale complexilor s-a făcut comparativ cu spectrele IR ale liganzilor liberi și pe baza datelor din literatură. Poziția benzilor și atribuirile făcute sunt exprimate în tabelul 5.

Tabelul 5. Spectre IR ale aducțiilor ditiofosfaților de uranil cu TOPO și DPhSO

UO₂[S₂P(OR)₂]₂L						
R	L	v_{as}UO₂	v_sPS₂	v_{as}PS₂	v_{PO}	v_{SO}
iButil	TPPO	928	545	655	1140	-
	DPSO	935	545	670	-	970

Spectrele IR ale aducțiilor ditiofosfaților de uranil cu liganzi neutri au fost înregistrate utilizând un aparat UR-20K. Zeiss-Jena în domeniul 400-3400 cm⁻¹.

Interpretarea spectrelor IR ale complexilor s-a făcut comparativ cu spectrele IR ale liganzilor liberi și pe baza datelor existente în literatură.

În toate cazurile se observă o bandă de absorbție intensă la aproximativ 930 cm⁻¹ atribuită vibrației asimetrice a grupării uranil liniare. Benzile observate în domeniul 600-650 cm⁻¹ și 500-550 cm⁻¹ sunt atribuite vibrațiilor asimetrice și respectiv simetrice ale grupării PS₂.

În spectrul IR al aducțiilor cu TPPO se observă o bandă intensă la 1140 cm⁻¹ atribuită grupării P=O la metal.

În cazul aducțiilor cu DPhSO banda intensă de la 950 cm⁻¹ este datorată grupării S=O care în spectrul DPhSO apare la 1045 cm⁻¹.

Comparând datele obținute referitoare la comportarea aducțiilor UO₂(DiBDTP)₂ cu S=TPPO și DPhSO cu cele existente în literatură privind compuşii analogi, ne permitem să presupunem că și cei patru atomi de sulf care se leagă de uraniu(VI) formând cicluri chelatice de patru atomi și atomul de oxigen din liganzii neutri S sunt așezați în planul ecuatorial ocupând colțurile unui pentagon. Gruparea uranil liniară este așezată perpendicular pe planul ecuatorial.

Ionul de uranil în acești complecși este pantacoordinat, atomul de uraniu este așezat în centrul unei bipiramide pentagonale. Pentru confirmarea acestei configurații s-a încercat determinarea structurii acestor compuşii prin difracție cu raze x pe monocristal.

IV.3.2.2. Extracția Toriului

Th(IV) – HDADTP – benzen

În cazul extracției toriului cu acizii dibutil-, diizobutil- și di(2-etilhexil)-ditiiofosforici, fenomenul de complexare în faza apoasă este neglijat. Datele prezentate în figura 25 arată că extracția toriului este mult influențată de lungimea lanțului alchil din molecula acidului dialchilditiiofosforic. O creștere a lanțului alchil produce o creștere a extracției toriului în benzen, solvent nepolar. Cele mai mari valori ale raportului de distribuție obținându-se cu HDBDTP și HDEHDTP. Scăderea raportului de distribuție al acestui metal (ecuația 91) pentru acizii cu lanț alchilic mai scurt pot fi explicate prin formarea în faza apoasă a unor specii complexe solubile cu anionii ditiiofosfat, favorizată de solubilitatea mare în apă a acestor acizi, acest fapt ducând la scăderea concentrației ionilor de Th(IV) disponibili pentru extracție.

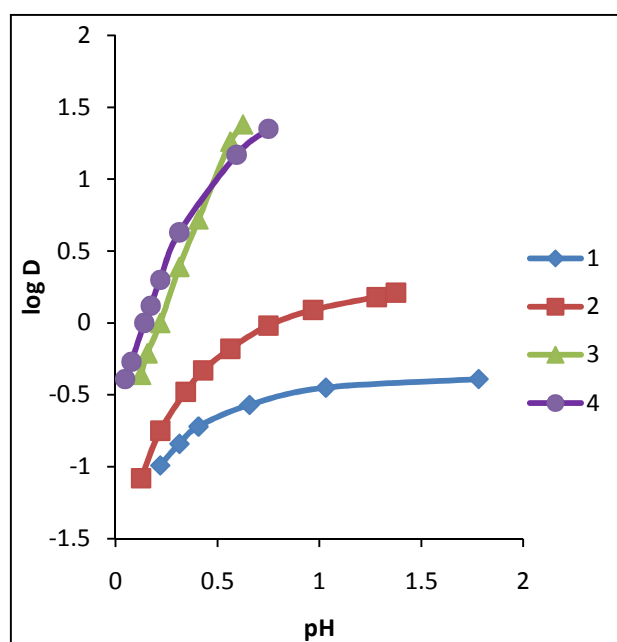


Fig. 25. Extracția toriului(IV) cu acizi dialchilditiiofosforici în benzen.

1 – HDEDTP; 2 – HDiPrDTP; 3 – HDBDTP; 4 – HDEHDTP;

$c_{Th} = 0,004 \text{ M}$; $c_{HDTP} = 0,1 \text{ M}$; ($\text{HNO}_3 + \text{NaNO}_3 \text{ 1 M}$)

Pentru cei doi acizi, mecanismul de extracție a fost investigat în detaliu. S-a determinat variația raportului de distribuție în funcție de aciditatea fazei apoase pentru trei concentrații diferite ale acidului ditiiofosforic în benzen. S-au obținut curbe de tipul celor prezentate în figura 26 pentru acidul di(2-etilhexil)ditiiofosforic care indică un mecanism de schimb ionic cu

participarea a patru molecule de acid ditio (panta 4) la neutralizarea sarcinii pozitive a cationului. Acest fapt exclude participarea ionului nitrat la formarea speciei extrase.

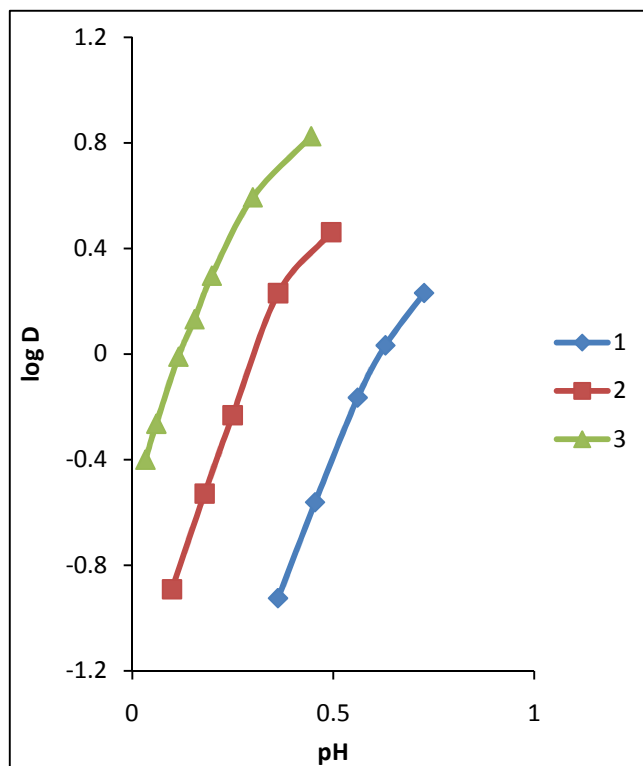


Fig. 26. Extracția toriului(IV) cu HDEHDTP în benzen

$c_{\text{HDEHDTP}} = 0,03 \text{ M}$ (curba 1); $0,06 \text{ M}$ (curba 2); $0,1 \text{ M}$ (curba 3)

$c_{\text{Th}} = 0,0004 \text{ M}$; ($\text{HNO}_3 + \text{NaNO}_3 \text{ 1 M}$)

Reprezentarea $\text{pH}_{50\%}$ (valori din figura 26) în funcție de concentrația ditio acidului sugerează că la formarea speciei extrase în benzen participă numai moleculele de acid implicate în schimbul ionic. Variația raportului de distribuție pentru domeniul de concentrație $5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$ arată că extracția nu este influențată de concentrația toriului. Rezultă că nu se formează specii polimerice în sistemele studiate. În concluzie, extracția toriului cu acizii dialchilditiofosforici poate fi descrisă de ecuația (93).

Valorile mari ale raportului de distribuție obținute pentru acizii di(n-butil)- și di(2-etilhexil)ditiofosforici pot fi explicate prin solubilitatea mare a complexului $\text{Th}(\text{DADTP})_4$ format conform ecuației:



Th(IV) – HDADTP – butanol

S-a studiat extracția toriului cu acizi ditionofosforici în n-butanol, solvent polar ce conține ca atom donor oxigenul. Dependența raportului de distribuție în funcție de pH-ul fazei apoase și în funcție de concentrația acidului ditionofosforic sugerează formarea complexului $\text{Th}(\text{DATP})_4$. Valorile raportului de distribuție în sisteme cu acid dietilditionofosforic în butanol sunt mai mari decât în benzen în aceleași condiții de pH.

Această comportare poate fi explicată prin formarea unor specii complexe $\text{Th}(\text{DEDTP})_4 \cdot n\text{BuOH}$ datorită geometriei favorabile a extractantului și numărului mare de coordinare al toriului(IV).

Pentru acizii di(n-butil)- și di(2-etilhexil)ditionofosforici în butanol s-au obținut valori mai mici ale raportului de distribuție față de benzen care ar putea fi explicate prin solubilitatea mai mică a complexului $\text{Th}(\text{DADTP})_4$ în butanol.

Th(IV) – HDADTP – extractant neutru

Numărul de coordinare 8 realizat de toriu în complexul $\text{Th}(\text{DEDTP})_4$, în care anionul ditionofosfat acționează ca ligand bidentat, este cel mai comun pentru toriu [233]. Totuși toriu poate forma complecși cu număr de coordinare mai mare. Acesta este și cazul complecșilor $\text{Th}(\text{DADTP})_4$ în care ligandul ditionofosfat prezintă un lanț alchil scurt și permite coordonarea unui al doilea ligand. Datele obținute la extracția Th cu HDADTP cu lanț alchil scurt (acidul dietilditionofosforic), sugerează chiar acest lucru. Extracția Th(IV) e favorizată în acest caz de un solvent polar cu oxigen în moleculă (butanolul) care poate funcționa ca donor. Este posibil ca speciile complexe cu liganzii ditionofosforici cu lanț alchil scurt să fie hidratate, deci mai puțin hidrofobe, fapt care conduce la scăderea solubilității în solvenți nepolari. Un solvent polar cu oxigen poate înlocui apa de hidratare crescând caracterul hidrofob al speciilor complexe și solubilitatea acestora în solventul organic. Acest fapt conduce la creșterea raportului de distribuție în sistemul de extracție așa cum s-a observat la extracția cu HDEDTP în benzen.

Pornind de la această observație, s-a studiat influența tri-n-octilfosfinoxidului (TOPO), un ligand neutru, donor puternic, asupra extracției toriului(IV) cu HDEDTP în benzen.

Th(IV) a fost extras din soluții apoase la forță ionică constantă 1 M ($\text{HNO}_3 + \text{NaNO}_3$) cu amestec de HDEDTP și TOPO. Menținând constante concentrațiile extractantului ditionofosforic și a celui neutru, s-a determinat raportul de distribuție pentru diferite valori ale pH-ului în fază

apoasă. În figura 30 sunt reprezentate valorile raportului de distribuție obținute în sisteme de extracție cu HDEDTP în absența (curba 1) și în prezența TOPO (curba 2). Se observă o creștere semnificativă a extracției în sisteme cu amestecul de extractanți, iar valoarea 4 a curbei 2 indică participarea a patru anioni ditiofosfat la formarea speciei extrase.

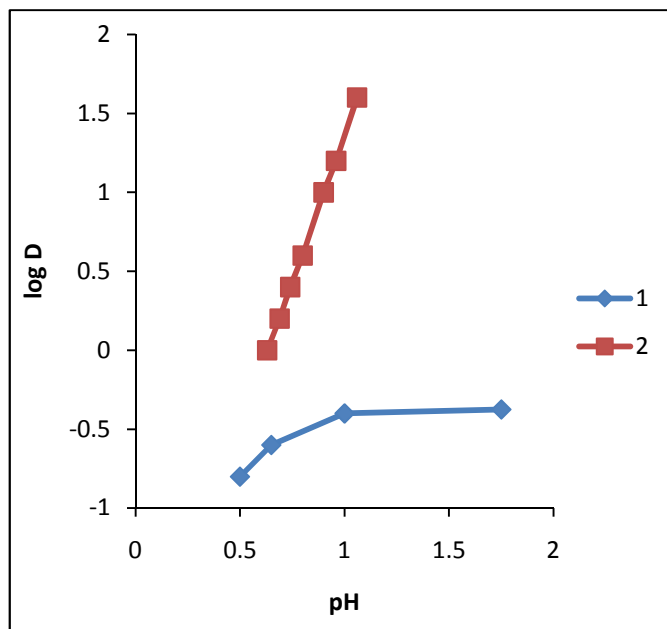


Fig. 30. Extracția toriului(IV) cu acid dietilditiofosforic și TOPO în benzen.

Curba 1: $c_{\text{TOPO}} = 0$; Curba 2: $c_{\text{TOPO}} = 0,01 \text{ M}$; ($\text{HNO}_3 + \text{NaNO}_3$)

$c_{\text{Th}} = 0,0005 \text{ M}$; $c_{\text{HDEDTP}} = 0,1 \text{ M}$

Din variația raportului de distribuție în funcție de concentrația TOPO în benzen s-a determinat numărul de molecule TOPO implicate în specia extrasă în faza organică. Concentrația acidului ditiofosforic și pH-ul fazei apoase au fost menținute constante. Rezultatele redate în figura 31 arată o creștere a extracției odată cu creșterea concentrației TOPO în benzen. Panta drepte, egală cu 1 (pentru concentrație TOPO mai mică decât 0.01 M), indică participarea unei molecule de extractant neutru la formarea unui complex mixt $\text{Th}(\text{DADTP})_4\text{TOPO}$. La o concentrație de TOPO mai mare decât 0.01 M se observă o dependență de ordinul 2, ceea ce sugerează formarea unui complex mixt $\text{Th}(\text{DADTP})_4 \cdot 2\text{TOPO}$.

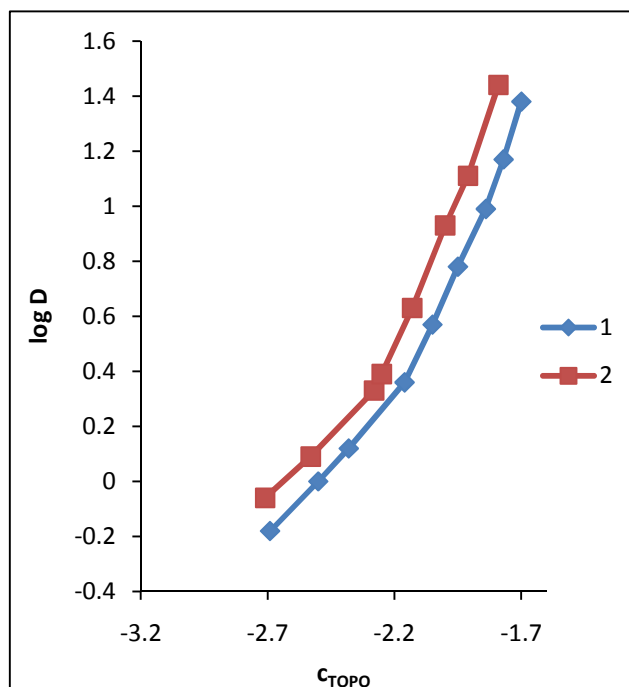


Fig. 31. Extracția Th(IV) cu acid dietilditiofosforic (curba 1) și acid di(2-etilhexil)ditiofosforic (curba 2) și TOPO în benzen. $c_{HDATP} = 0,1 \text{ M}$; $c_{Th} = 0,5 \text{ M}$; $\text{pH} = 0,7$ (curba 1); $\text{pH} = 0$ (curba 2)

IV.3.2.3. Extracția lantanidelor

Datele din literatură arată că lantanidele formează complecși stabili cu acizii dialchilditiofosforici [234]. Experimentele preliminare și datele publicate despre extracția Ln cu acizi dialchilditiofosforici în solvenți nepolari indică rapoarte de distribuție în general mici [235]. Totuși în solvenți polari ce conțin ca atom donator oxigenul, valorile raportului de distribuție sunt mai mari.

În prezenta lucrare s-a studiat comparativ extracția unor lantanide cu acizi ditiofosforici folosind ca solvent nepolar benzenul, iar ca solvent polar donator de electroni, n-butanolul.

Ln(III) – HDADTP – Benzen

Rezultatele obținute la extracția Ln(III) ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}$) cu diferiți acizi dialchilditiofosforici sunt prezentate în figura 32.

Dependența extracției de pH-ul fazei apoase sugerează un mecanism de schimb ionic. Valoarea 3 a pantei pentru acidul di-2-etilhexilditiofosforic indică participarea a trei molecule de acid la formarea speciei extrase prin schimb ionic (ecuația 65) excluzând participarea anionului azotat la extracție. Abaterile de la valoarea trei a pantei pentru acizii dietil-, dibutil- și diizobutil-

ditiofosforici pot fi cauzate de complexarea La(III) în faza apoasă cu formarea speciilor anionice complexe $[La(DADTP)_4]$. Astfel de specii complexe ale Lantanidelor(III) au fost menționate în literatură [234,236], $([Ln(S_2PR_2)]^-)_n$ în care $R = CH_3-, C_6H_{13}-, -OC_2H_5$.

La extracția Ce(III), Pr(III) și Sm(III) se obțin curbe de tipul celor prezentate în figura 32 pentru La(III). Doar valorile raportului de distribuție cresc ușor cu numărul atomic Z.

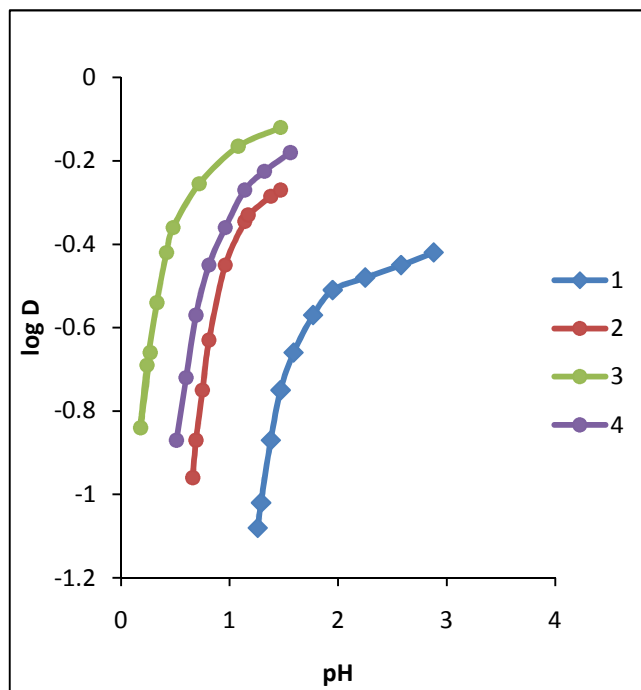


Fig. 32. Extracția La(III) cu acizi dialchil ditiiofosforici în benzen.
Curba 1: etil; Curba 2: n-butil; Curba 3: 2-etilhexil; Curba 4: izobutil

$$c_{La} = 0,001 \text{ M}; c_{HDADTP} = 0,1 \text{ M}$$

În cazul HDEHDTP s-a urmărit și variația raportului de distribuție pentru diferite concentrații de ligand ditiiofosforic. Se observă o creștere a extracției cu creșterea concentrației de extractant (0,05 – 0,15M). Variația $pH_{50\%}$ în funcție de concentrația acidului (panta $pH_{50\%} / \log C_{HDEHDTP}$ egală cu 1, ecuația (69)) arată că la procesul de extracție participă numai moleculele de extractant ditiiofosforic implicate în schimbul ionic.

În domeniul de concentrație a Ln(III) $5 \cdot 10^{-4} - 10^{-2} \text{ M}$ nu se formează specii polimere în sistem. Extracția Ln(III) cu acizi dialchil ditiiofosforici poate fi descrisă de ecuația:



Ln = La, Ce, Pr, Sm

Ln(III) – HDADTP – butanol

Datele obținute la extracția Ln(III) cu acizi dialchilditiofosforici (R = etil, butil, izobutil și 2-etilhexil) sunt prezentate în figura 33. În limitele erorilor experimentale, se poate considera că procesul de extracție implică trei liganzi ditiofosforici sugerând un mecanism similar sistemelor de extracție cu benzen.

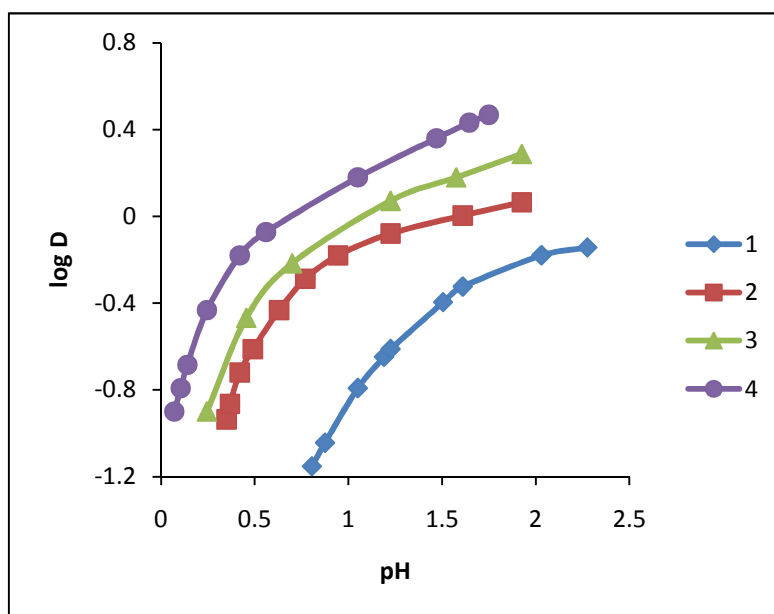


Fig. 33. Extracția La(III) cu acizi dialchilditiofosforici în butanol.

Curba 1: etil; Curba 2: n-butil; Curba 3: izobutil ; Curba 4: 2-etilhexil

$$c_{La} = 0,001 \text{ M}; c_{HDATP} = 0,1 \text{ M}$$

Efectul solventului

Rezultatele obținute la extracția lantanidelor(III) cu liganzi ditiofosforici în diferiți solvenți organici (tabel 6, Figura 32, Figura 33) arată că extracția este dependentă de natura solventului folosit ca diluant pentru extractantul organofosforic. Astfel, în solvenții polari ce conțin oxigen (n-butanol, ciclohexan) se obțin rapoarte de distribuție mai mari decât în solvenți nepolari, sugerând că proprietățile donoare ale solventului sunt importante. Acest fapt poate fi înțeles luând în considerare procesul ce are loc în prezența liganzilor bidentați. Prin complexare cu anionul ditiofosfat nu toate punctele de coordinare ale cationilor Ln(III) sunt ocupate de cele trei grupări donoare. Moleculele de apă sau chiar alți donori pot ocupa aceste puncte reducând solubilitatea chelaților lantanidelor în solventul nepolar. În prezența unui solvent polar conținând oxigen (alcool, cetone, etc) moleculele solventului donor pot ocupa aceste puncte de coordinare reziduale îmbunătățind astfel extracția.

V. UTILIZAREA DERIVAȚILOR ORGANOTIOFOSFORICI ACIZI ÎN SEPARAREA IONILOR $UO_2(II)$, $Th(IV)$, $Ln(III)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ PRIN CROMATOGRAFIE PE STRAT SUBȚIRE

V.2. STUDIUL COMPORTĂRII CROMATOGRAFICE PE STRAT SUBȚIRE A IONILOR METALICI $UO_2(II)$, $Th(IV)$, $Ln(III)$ și $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ ÎN PREZENȚA UNOR LIGANZI ORGANOTIOFOSFORICI ACIZI

S-a investigat comportarea cromatografică pe strat subțire de silicagel a ionilor $UO_2(II)$, $Th(IV)$, $La(III)$, $Ce(III)$, $Pr(III)$, $Nd(III)$, $Sm(III)$, $Gd(III)$, $Dy(III)$, $Ho(III)$, $Er(III)$, $Yb(III)$ și ai unor elemente tranzitionale d ($Co(II)$, $Ni(II)$ și $Cu(II)$) în prezența unor acizi dialchilditiofosforici în special cu lanț alchil scurt C_2-C_4 . Pentru a urmări influența lanțului alchil s-a ales ca extractant și cu lanț alchil lung, acidul di(2-etilhexil)ditiofosforic. Această alegere a fost determinată de rolul deosebit de important pe care îl joacă HDEHDTP în procesele hidrometalurgice, justificat de faptul că acest ligand formează cu metalele grele complecși ce prezintă constante de extracție foarte ridicate [241] și pentru a reuși o comparație cu rezultatele obținute în sisteme de extracție lichid-lichid prezentate în Cap II.

Scopul studiului întreprins:

- Stabilirea unor condiții optime de separare și
- Elucidarea mecanismului care stă la baza separării.

Pentru atingerea scopului propus, s-a urmărit:

- Influența fazei mobile
- Influența agentului de complexare
- Influența fazei staționare

V.2.1. Influența fazei mobile

S-a studiat comportarea cromatografică pe plăci cu silicagel a ionilor metalici: $UO_2(II)$, $Th(IV)$, $Ln(III)$, $Co(II)$, $Ni(II)$ și $Cu(II)$ folosind acizi organoditiofosforici cu lanț alchil: etil-, propil-, izopropil-, butil-, izobutil- și 2-etilhexil ca agenți de complexare adăugați într-o fază organică mobilă.

Fazele mobile utilizate sunt prezentate în Tabelul 7 împreună cu R_F calculate pentru fiecare caz în parte. Analizând rezultatele din Tabelul 7 obținute pentru acidul dietilditiofosforic se poate constata o dependență a valorilor R_F de natura fazei mobile utilizate.

Rezultatele obținute folosind ca fază mobilă diferiți solvenți organici prezentați în tabelul 7 permit să se tragă următoarele concluzii:

- În sistemele cu fază mobilă formată dintr-un solvent organic sau amestec de solvenți organici nu are loc migrarea ionilor metalici în absența derivatului organotiofosforic. Necesitatea prezenței ligandului ditiofosforic indică implicarea în separare a unor procese de complexare a ionilor metalici cu ligandul ditiofosfat, similar extracției lichid-lichid.
- Comportarea cromatografică a ionilor studiați este influențată semnificativ de natura solventului – fază mobilă. Butanolul, cu polaritate foarte apropiată de cea a cloroformului, determină o creștere a valorilor R_F pentru actinide, lantanide și Co(II). Acest fapt se poate explica prin proprietățile donoare ale butanolului, solvent polar cu oxigen în moleculă.
- Creșterea semnificativă a valorilor R_F pentru Th și U în prezența MEC sau a DMF, donori de electroni, susține ideea că proprietățile donoare ale solventului joacă un rol important.

În sistemul cu n-butanol (J) se observă tendința de separare a ionilor metalici în patru grupe de:

1. Elemente tranziționale d
2. Actinide
3. Lantanide ușoare
4. Lantanide grele

Cu scopul creșterii selectivității în separarea ionilor metalici s-au folosit ca faze mobile amestecuri binare de solvenți.

Tabel 7. R_F · 100 pentru cationii studiați. Faza mobilă: amestecuri de solvenți organici care conțin HDADTP; Faza staționară: Silicagel H.

Faza mobilă		R _F · 100														
	P'	La (III)	Ce (III)	Pr (III)	Nd (III)	Sm (III)	Gd (III)	Dy (III)	Ho (III)	Er (III)	Yb (III)	Th (IV)	U (VI)	Co (II)	Ni (II)	Cu (II)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
A	o,m,p-xilen	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B	Benzen	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C	n-Butanol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D	Cloroform	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
E	MEC	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
F	DMF	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	HDEDTP 0.04M															
G	Benzen	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15	23	38
H	o,m,p-xilen	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	33	32	22
I	Cloroform	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	38	77	80
J	n-Butanol	33	31	31	31	33	38	43	44	44	33	27	27	77	77	83
K	DMF	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44
L	MEC	47	44	44	44	41	35	33	40	42	43	42	40	76	83	73
M	o,m,p-xilen+butanol (17 : 2, v/v)	27	25	27	27	25	25	25	25	27	25	25	24	50	66	72
N	o,m,p-xilen+DMF (17 : 2, v/v)	10	10	11	8	8	6	7	6	6	7	11	8	7	5	3

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
O		o,m,p-xilen+DMF+MEC (16 : 1 : 2, v/v/v)	2.94	5	6	7	12	13	16	15	16	17	16	20	17	6	6
		HDP+DTP 0.04 M															
P		o,m,p-xilen+DMF+MEC (16 : 1 : 2, v/v/v)	2.94	1	2	3	3	2	22	22	22	22	23	25	47	81	85
		HDBDTP 0.04 M															
R		o,m,p-xilen+DMF+MEC (16 : 1 : 2, v/v/v)	2.94	22	22	22	20	20			17		22	24	50	87	93
		HDEHDTTP 0.04M															
S		Benzen	2.70	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	52	98	98
T		o,m,p-xilen	2.50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	32	100	100
U		Cloroform	4.10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	62	100	100
V		n-Butanol	3.90	28	31	30	30	30	30	28	27	27	0	22	100	100	100
W		o,m,p-xilen+DMF+MEC (16 : 1 : 2, v/v/v)	2.94	16	25	25		20	8		15		14	36	50	53	96
		HDNDTP															
X		o,m,p-xilen+DMF+MEC (16 : 1 : 2, v/v/v)	2.94	22	24	24	24	25	27	27	24	22	23	22	80	97	98

V.2.2. Influența ligandului dialchil-ditiofosforic

S-a studiat comportarea cromatografică pe silicagel H a $UO_2(II)$, Th(IV), Ln(III), Co(II), Ni(II) și Cu(II) în prezența liganzilor organotiofosforici acizi prezentați în tabelul 1. Liganzii s-au adăugat în faza mobilă: o, m, p-xilen – dimetilformamidă – metiletilcetonă (16:2:1 v/v/v). S-a investigat:

- Influența concentrației ligandului HDADTP
- Influența naturii radicalului alchil

V.2.2.1. Influența concentrației acidului dialchil-ditiofosforic

S-a determinat valoarea R_F pentru diferite concentrații de HDADTP și pentru diferiți acizi (HDEDTP, HDPrDTP, HDBDTP și HDiBDTP) în vederea stabilirii unor condiții optime de separare.

Pentru sistemele cu HDPrDTP, variația factorului de retenție în funcție de concentrația complexantului este redată în figura 39 și 40 pentru actinide, lantanide și metale tranziționale d. Apar condiții de separare între cele două elemente Th și U la concentrația de HDPrDTP 0,06 M (Figura 41). Elementele lantanide în sistemul cu HDPrDTP rămân la start.

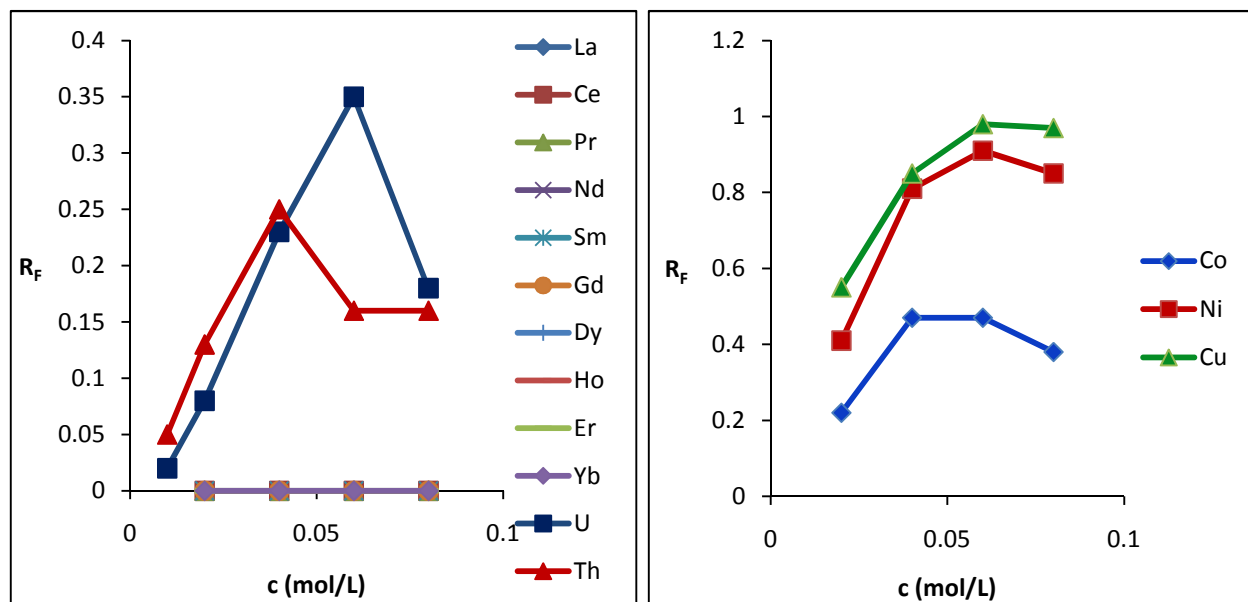


Fig 39-40. Comportarea cromatografică a ionilor metalici studiați utilizând HDPrDTP

Faza staționară: silicagel

Faza mobilă: o,m,p-xilen – MEC – DMF (16 : 2 : 1, v/v/v)

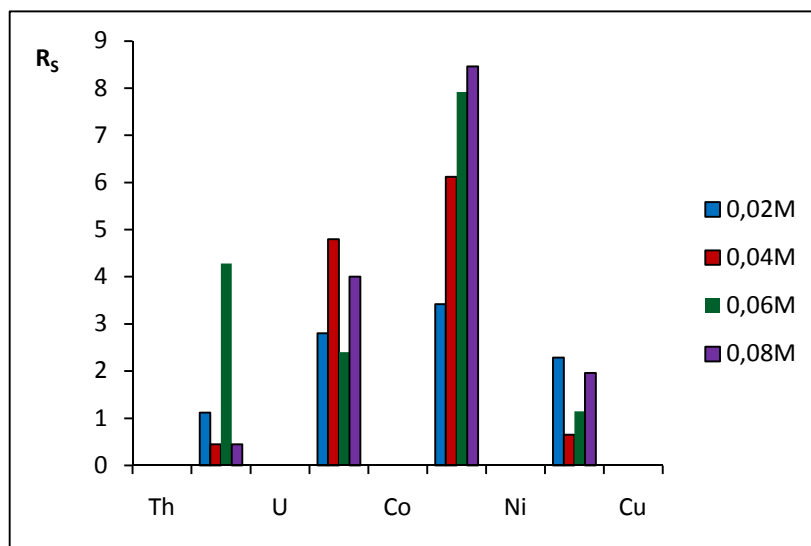


Fig. 41. Rezoluția separării ionilor metalici studiați pentru diferite concentrații de HDPrDTP

Faza staționară: silicagel

Faza mobilă: *o,m,p*-xilen – MEC – DMF (16 : 2 : 1, v/v/v)

În sistemul cu HDBDTP (figura 42 și 43) toți ionii metalici investigați migrează cu excepția lantanidelor. Valorile R_F cresc odată cu creșterea concentrației extractantului.

În sistemul cu HDiBDTP la concentrații mici nu apar diferențe semnificative față de HDBDTP (figura 44 și 45), dar se înregistrează o creștere a R_F pentru Th(IV), ceea ce reduce posibilitățile de separare a acestui element de $UO_2(II)$ [243]. Din datele prezentate în figura 45 rezultă că există condiții de separare a ionilor ($UO_2(II)$, Th(IV), Co(II), Ni(II) și Cu(II)) unul de celălalt pentru concentrații de complexant de 0,07 M și a Co(II), Ni(II) și Cu(II) la concentrație 0,02 M HDiBDTP.

Datele din figura 44 evidențiază migrarea lantanidelor. Apare tendința de separare a lantanidelor ușoare (La, Ce, Pr, Sm) de lantanidele grele (Gd, Er) și a perechilor de lantanide Sm-Gd și Gd-Er la o concentrație de complexant de 0,04 M (Figura 46).

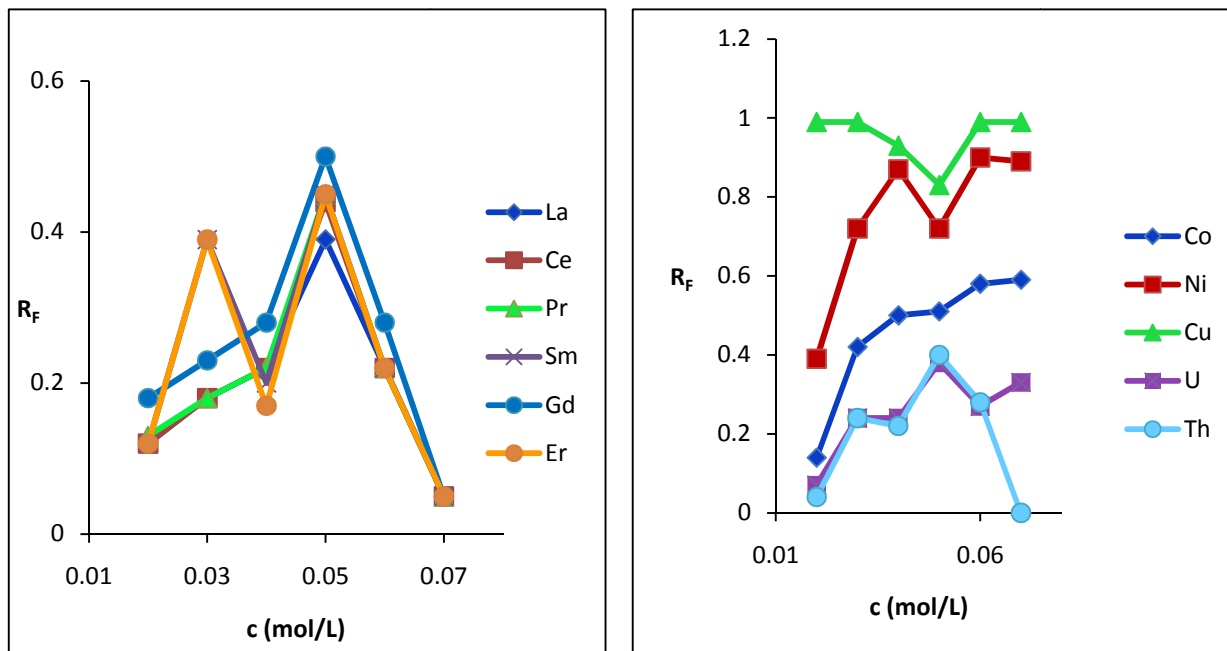


Fig. 44-45. Comportarea cromatografică a ionilor metalici studiați utilizând HDiBDTP

Faza staționară: silicagel

Faza mobilă: *o,m,p*-xilen – MEC – DMF (16 : 2 : 1, v/v/v)

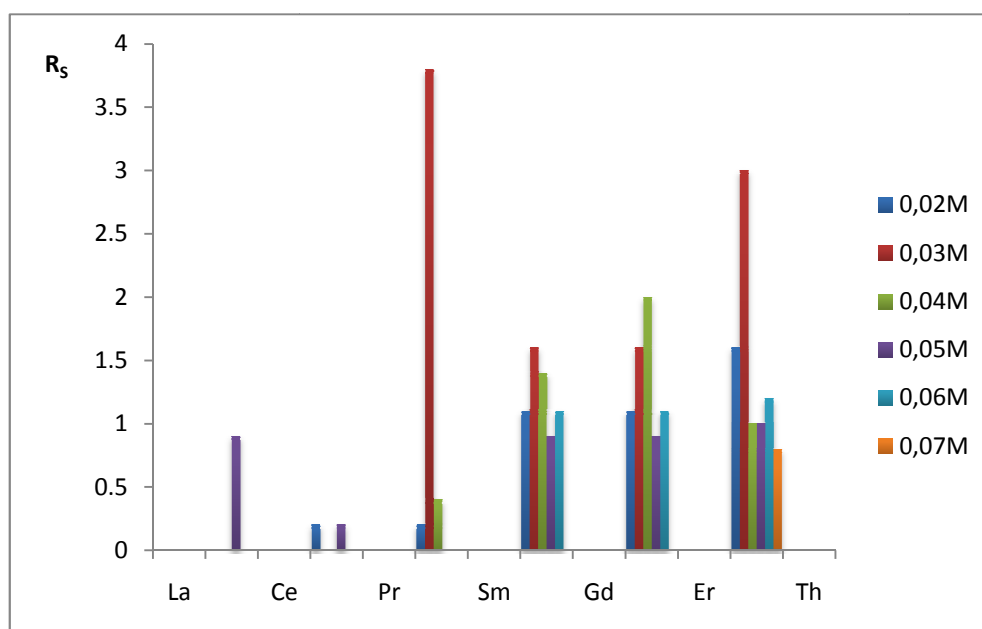


Fig. 46. Rezoluția separării ionilor metalici studiați pentru diferite concentrații de HDiBDTP

Faza staționară: silicagel

Faza mobilă: *o,m,p*-xilen – MEC – DMF (16 : 2 : 1, v/v/v)

V.2.2.2. Influența naturii lanțului alchil al acidului organoditiofosforic

Influența naturii lanțului alchil al complexantului organotiofosforic asupra comportării cromatografice a ionilor metalici studiați implică două aspecte: lungimea și structura catenei, liniară sau ramificată.

Urmărind variația valorilor factorului de retenție pentru diferiți agenți organotiofosforici acizi prezentați în tabelul 1, se pot trage următoarele concluzii:

- Valoarea R_F crește odată cu creșterea lungimii lanțului alchil neramificat pentru toți ionii luați în studiu. Acest fapt se observă și în sistemele de extracție prezentate în capitolul II.
- Ramificarea lanțului alchil influențează diferit comportarea cromatografică a ionilor studiați:
 - $UO_2(II)$ – pentru HDADTP cu număr mare de atomi de carbon (octil, 2- etilhexil) se observă o creștere a valorii R_F .
– pentru HDADTP cu lanț alchil C_4 produce o scădere a valorii R_F .
 - $Th(IV)$ – ramificarea lanțului alchil are un efect de creștere a valorii R_F .
 - $Ln(IV)$ – ramificarea lanțului alchil (C_4) are un efect de creștere semnificativă a R_F . În prezența HDBDTP, $Ln(III)$ rămân la start.
– ramificarea lanțului alchil scurt scade valoarea R_F în special în cazul lantanidelor grele.
 - $Co(II)$ – ramificarea lanțului alchil scade valoarea R_F .
 - $Ni(II)$ – ramificarea lanțului alchil lung (2-etilhexil) scade valoarea R_F .
 - $Cu(II)$ – ramificarea lanțului alchil nu influențează comportarea cromatografică a $Cu(II)$.

Aceste rezultate indică o comportare similară sistemelor de extracție lichid – lichid cu agenți complexanți – liganzi organotiofosforici acizi prezentați în tabelul 8. Acest lucru susține un mecanism de repartiție lichid – lichid ca în sistemele de extracție cu solvenți organici.

Tabelul 8. R_F · 100 pentru cationii studiați

Faza mobilă: *o,m,p*-xilen – MEC – DMF (16 : 2 : 1, v/v/v)

Faza mobilă	R _F · 100														
	La (III)	Ce (III)	Pr (III)	Nd (III)	Sm (III)	Gd (III)	Dy (III)	Ho (III)	Er (III)	Yb (III)	Th (IV)	U (VI)	Co (II)	Ni (II)	Cu (II)
HD EDTP	5	6	7	12	13	13	16	15	16	17	16	20	17	6	6
HD PrDTP	1	2	3	3	2	1	22	22	22	22	25	23	47	81	85
HD iPrDTP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	31	44	83	87
HD BDTP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14	38	70	85	100
HD iBDTP	22	22	22	-	22	22	-	-	17	-	22	24	50	87	93
HD ODTP	27	27	27	-	27	27	-	-	27	-	7	36	57	75	98
HD EHDTTP	16	25	25	-	20	28	-	-	15	-	14	36	50	53	96
HD NDTP	22	24	24	24	25	25	27	27	24	22	23	22	80	97	98

V.2.3. Influența ligandului neutru

Rezultatele studiului întreprins asupra influenței fazei mobile în comportarea cromatografică a ionilor investigați în sisteme cu complexanți organofosforici acizi, au evidențiat faptul că natura solventului organic joacă un rol esențial în migrarea acestora, și anume, prezența în faza mobilă a unor solvenți polari cu proprietăți donoare influențează hotărâtor posibilitatea de separare a ionilor metalici. Acest fapt a condus la utilizarea unor complexanți neutri alături de complexantul organotiofosforic acid. A fost testat trioctilfosfinoxidul (TOPO) cunoscut pentru proprietățile donoare și mult utilizat în sisteme de extracție lichid-lichid.

Sistemul HDEHDTP-TOPO

S-a studiat comportarea cromatografică a ionilor $UO_2(II)$, $Th(IV)$ și $Ln(III)$ în sisteme cromatografice cu doi extractanți: HDEHDTP și TOPO prezenți în faza mobilă. Datele obținute sunt prezentate în figura 47 pentru U și Th, și în figura 48 pentru Ln.

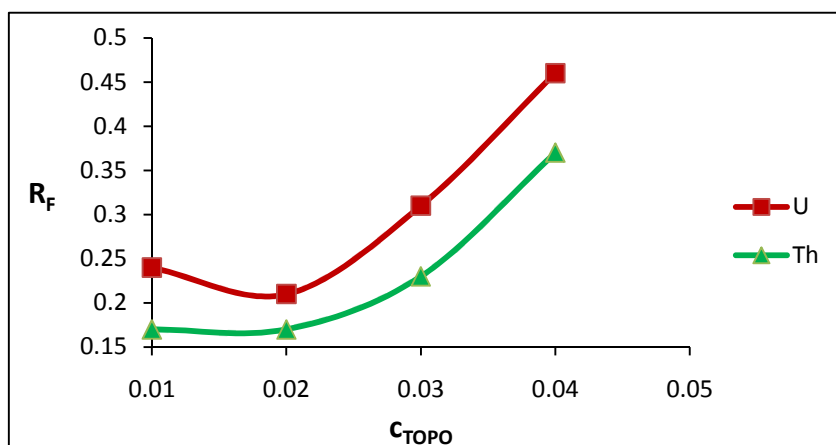


Fig. 47. Variația R_F în funcție de concentrația TOPO (HDEHDTP 0,04M)

Faza mobilă: o, m, p-xilen + MEC +DMF (16:2:1, v/v/v)

Faza staționară: silicagel H + NH_4NO_3 2,5M

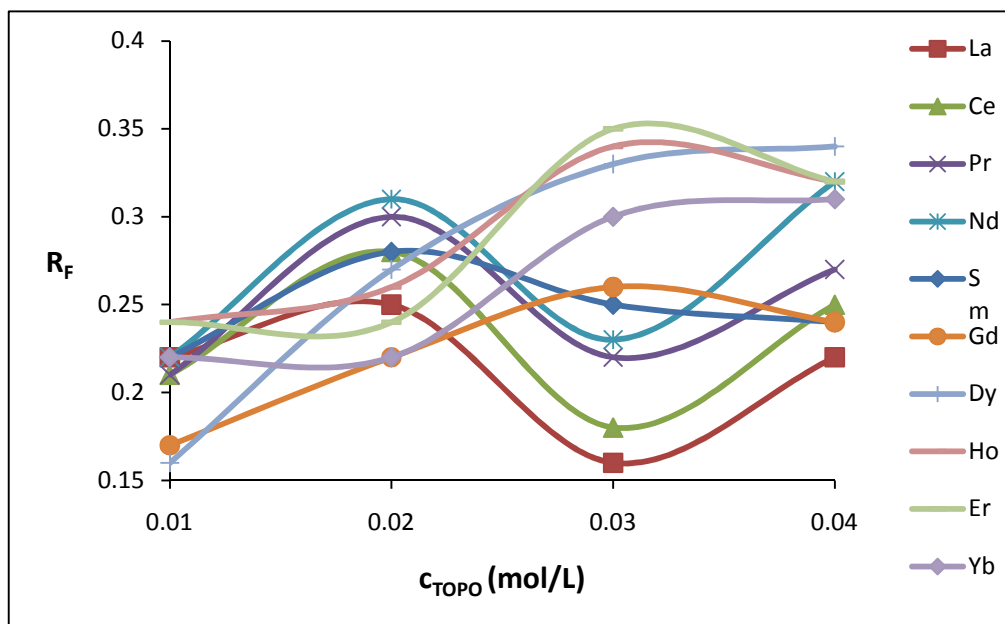


Fig. 48. Variația R_F în funcție de concentrația TOPO (HDEHDTP 0,04M)

Faza mobilă: o, m, p-xilen + MEC +DMF (16:2:1, v/v/v)

Faza staționară: silicagel H + NH_4NO_3 2,5M

Din analiza acestor date se observă:

- creșterea R_F pentru $\text{UO}_2(\text{II})$ pentru domeniul de concentrații studiat
- creșterea valorii R_F pentru Th(IV) până la 0,03M TOPO și apoi tendința de a rămâne constantă.
- migrarea lantanidelor și o variație diferită a valorilor R_F pentru Ln(III) ușoare și Ln(III) grele.

Pentru toate lantanidele se observă o contracție a R_F în domeniul concentrațiilor mici de TOPO. Comportarea diferită a Ln(III) ușoare și grele este cunoscută și explicată prin fenomenul denumit contracția lantanidelor (scăderea razei ionice cu creșterea numărului atomic Z). În cazul extracției lichid-lichid (cap.VI), Ln(III) ușoare formează complecși micști cu rapoarte de combinare Ln(III) : HDADTP : TOPO diferite în funcție de concentrația ligandului neutru (Ln(III):HDADTP:TOPO= 1:3:2). În cazul Ln(III) grele apare tendința de formare a unor complecși cu număr de coordinare mai mic (datorită fenomenului de contracție a razei ionice - contracție de volum).

Această tendință a fost observată și în extracția lichid-lichid (Cap. VI.), dar a fost dovedită și prin difracție cu raze X pe compușii izolați în stare solidă [234]. De asemenea, această

comportare este confirmată de variația valorilor R_M^* (mărime echivalentă raportului de distribuție D prin care se face aprecierea cantitativă a proceselor de extracție lichid-lichid) în funcție de $\log c_{\text{TOPO}}$, redată în Figurile 49 și 50 pentru $\text{UO}_2(\text{II})$, $\text{Th}(\text{IV})$ și $\text{Ln}(\text{III})$.

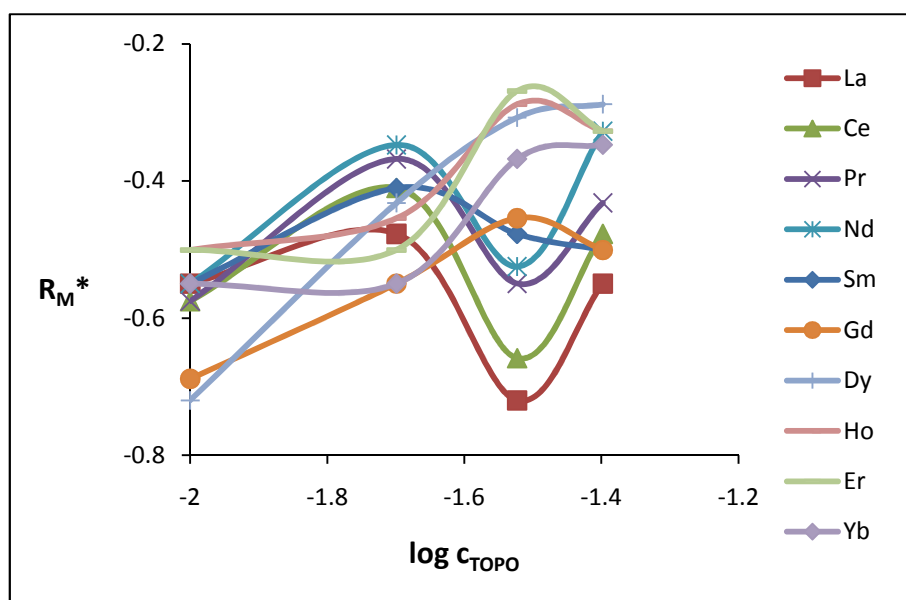
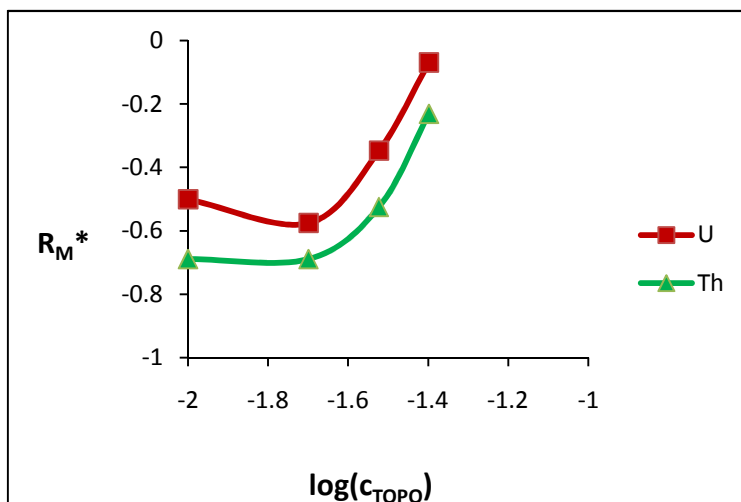


Fig. 49-50. Variația valorilor R_M^* în funcție de concentrația TOPO (HDEHDTP 0,04M)

Faza mobilă: o, m, p-xilen + MEC +DMF (16:2:1, v/v/v)

Faza staționară: silicagel H + NH_4NO_3 2,5M

Fenomenul de complexare ce apare în sistemele cu amestecuri de extractanți creează condiții de separare a lantanidelor între ele la concentrație 0,03M TOPO (Fig.51). Este de remarcat că în aceste condiții (0,04M TOPO și 0,03M TOPO) creșterea factorului de retenție urmează ordinea de creștere a numărului atomic Z .

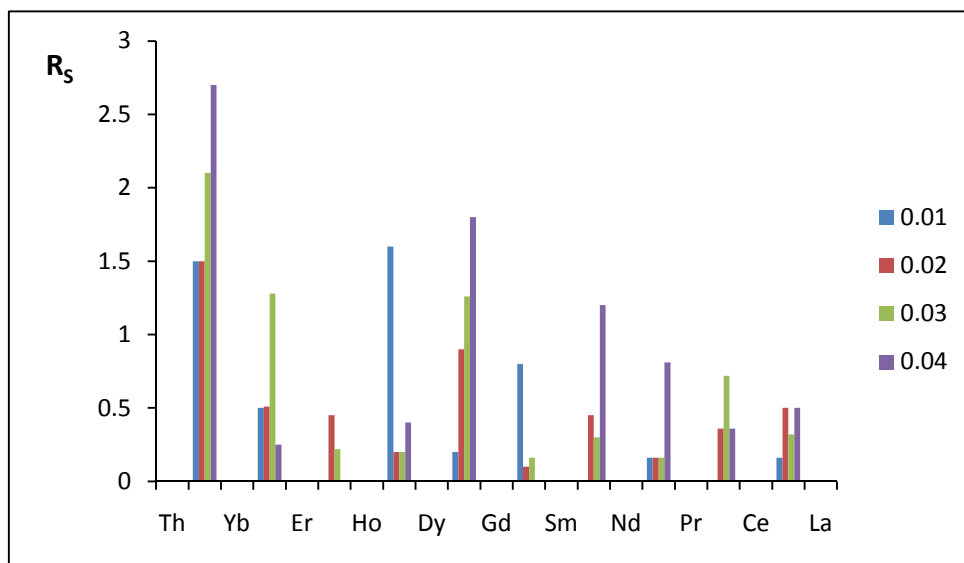


Fig. 51. Rezoluția separării ionilor metalici studiați utilizând amestec de HDEHDTP și TOPO

Faza mobilă: o, m, p-xilen + MEC +DMF (16:2:1, v/v/v)

Faza staționară: silicagel H + NH_4NO_3 2,5M

Creșterea R_F observată în sistemele cu amestec HDEHDTP+TOPO se poate explica printr-un efect sinergic întâlnit și în extracția lichid-lichid. Pentru ilustrarea efectului se calculează R_M , o funcție logaritmică a valorii R_F definită [9] cu ajutorul relației:

$$R_M = \lg \frac{1 - R_F}{R_F} \quad (95)$$

$$R_M^* = \lg \frac{R_F}{1 - R_F} \quad (96)$$

Se definește expresia de mai sus, dar se reprezintă grafic valoarea R_M^* în funcție de fracția molară a TOPO (x_{TOPO}). Se alege R_M^* deoarece schimbările ce intervin în valorile lui R_F (creșterea sau scăderea lui) modifică R_M^* în același sens, în timp ce R_M și R_F variază în sens diferit.

În figurile 52 și 53 este redată variația parametrului R_M^* pentru uraniu și toriu (52) și lantanide (53) la o concentrație totală de HDEHDTP+TOPO de 0,08M în fază mobilă cu o, m, p-xilen + MEC +DMF. Curba din Figura 52 pentru U prezintă maxim la o anumită valoare a lui x_{TOPO} . Valorile R_F corespunzătoare maximului sunt mult mai mari decât cele obținute pe plăcile simple. Aceasta arată că cei doi complexanți împreună au un efect deosebit de creștere a R_F .

Această creștere este caracteristică sistemelor sinergice. Prezența a două maxime pe curba pentru Th din Figura 52 poate fi explicată prin formarea a doi complecși în sistem.

Curbele pentru Ln(III) prezintă de asemenea două maxime sugerând formarea unor compuși complecși micști cu numere de coordinare diferite. Această comportare a Ln(III) apare și în sistemele de extracție lichid-lichid.

Creșterea sinergică poate fi explicată prin formarea unui complex mixt cu stabilitate mai mare decât complecșii simpli ca cel cu ligand diti fosforic și cel cu ligand neutru și solubilitate mai mare în solventul utilizat ca fază mobilă. Această comportare întărește presupunerea că separarea în sistemele studiate se bazează pe un mecanism complex.

Pe lângă adsorbție, apare și un proces de schimb ionic cu formarea unor specii complexe neutre ce se repartizează între doi solvenți (fază mobilă și fază staționară).

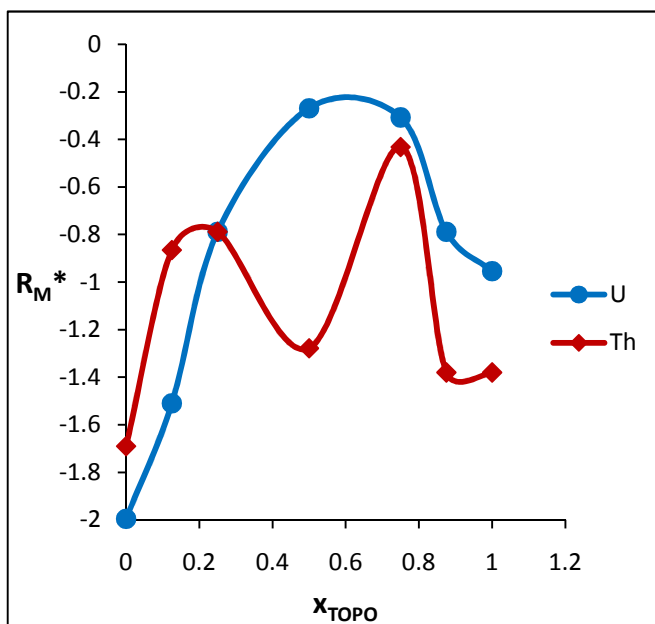


Fig. 52. Variația valorilor R_M^* în funcție de fracția molară a TOPO.

Faza mobilă: o, m, p-xilen + MEC +DMF (16:2:1, v/v/v)

Faza staționară: silicagel H + NH_4NO_3 2,5M

HDEHDTP+TOPO = 0,08M

V.2.4. Influența fazei staționare

V.2.4.1. Influența acidității fazei staționare

Rezultatele studiilor legate de influența fazei mobile asupra comportării cromatografice a U(VI), Th(IV) și Ln(III) și anume: influența solventului, a complexantului acid (HDADTP) și a complexantului neutru, sugerează un mecanism complex cu implicarea unor echilibre de complexare a ionilor metalici studiați. Compararea rezultatelor obținute în sistemele cromatografice cu cele din sistemele de extracție lichid-lichid întăresc această idee.

Pentru a aduce unele argumente în plus s-a studiat influența acidității fazei staționare asupra comportării cromatografice a ionilor investigați. În acest scop s-au efectuat serii de experiențe pe plăci acoperite cu silicagel H și impregnate cu soluție de $\text{NaNO}_3 + \text{HNO}_3$ de pH-uri diferite.

Rezultatele obținute arată că aciditatea fazei staționare influențează comportarea cromatografică a $\text{UO}_2(\text{II})$, Th(IV) și a Ln(III). Pentru ilustrare am ales acidul di(2-ethylhexil)ditiofosforic prezent în faza mobilă formată din amestecul de solvenți organici o, m, p-xilen-MEC-DMF.

În Figurile 54, 55 și 56 sunt prezentate valorile R_F în funcție de pH-ul soluțiilor de impregnare a fazelor staționare pentru $\text{UO}_2(\text{II})$, Th(IV) (figura 54), Ln(III) (figura 55) și Co, Ni, Cu (figura 56).

Pentru toți ionii studiați se observă o dependență a R_F de aciditatea fazei staționare. În cazul $\text{UO}_2(\text{VI})$ și Th(IV) valoarea R_F crește în domeniul de pH 0-3 și tinde apoi spre o valoare constantă. Pentru cele trei metale tranziționale d, R_F crește în domeniul de pH 0-1 atingând valoarea maximă la pH=0,5. S-a lucrat la forță ionică constantă $\text{HNO}_3 + \text{NaNO}_3 = 1\text{M}$.

Dependența de pH a valorilor R_F pentru ionii $\text{UO}_2(\text{II})$, Ln(III) și Co(II), Ni(II) și Cu(II) susține ideea că în procesul de separare intervine un mecanism de schimb ionic la care participă ioni metalici și extractantul acid ditiofosforic.

Valorile R_M^* pentru HDEHDTP pentru actinide, lantanide și ionii metalelor tranziționale Co(II), Ni(II) și Cu(II) variază în același sens ca și valorile R_F (figura).

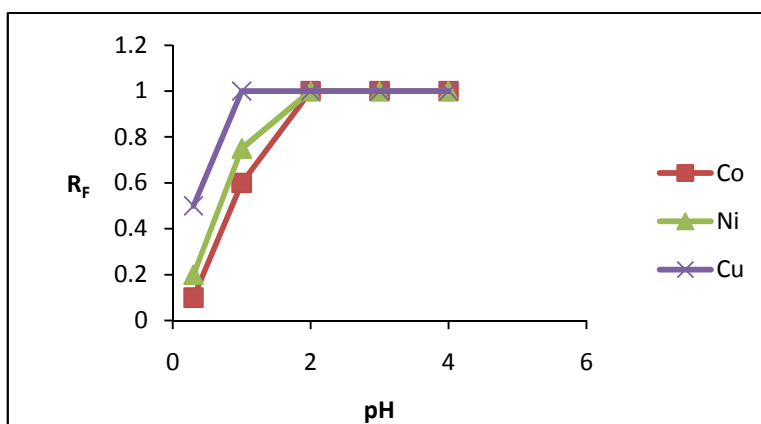
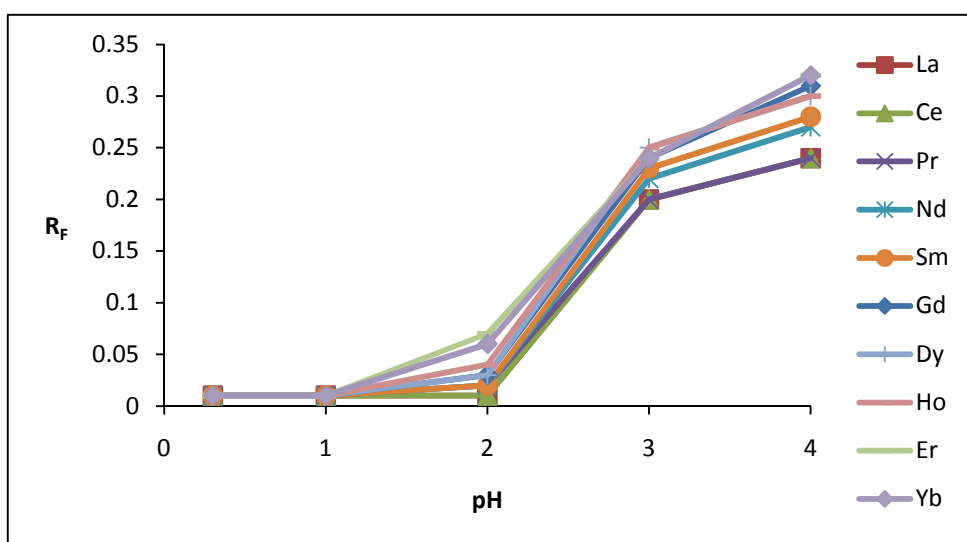
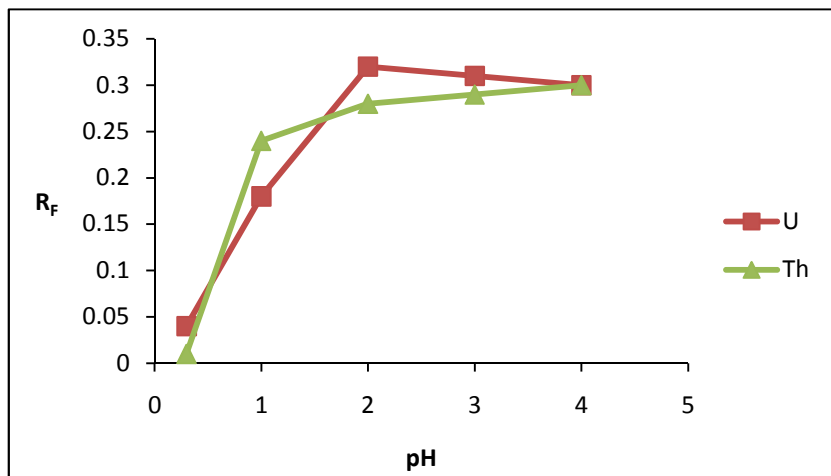


Fig. 54-56. Influența acidității fazei staționare
 Faza mobilă: o, m, p-xilen + MEC +DMF (16:2:1, v/v/v)
 Faza staționară: silicagel H; HNO₃+NaNO₃=1M.

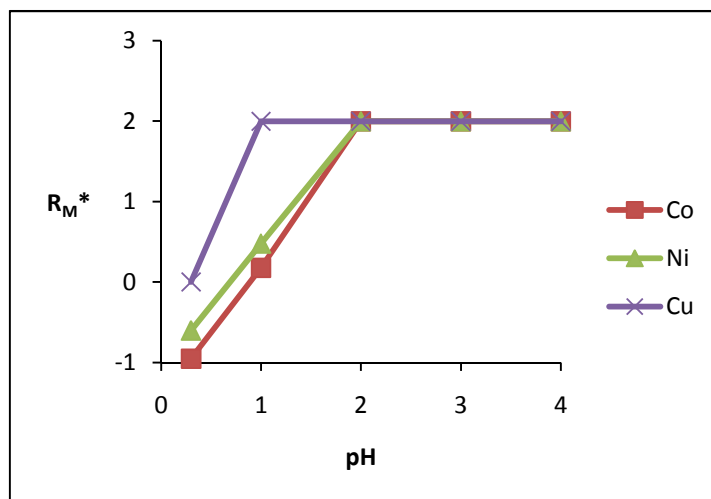
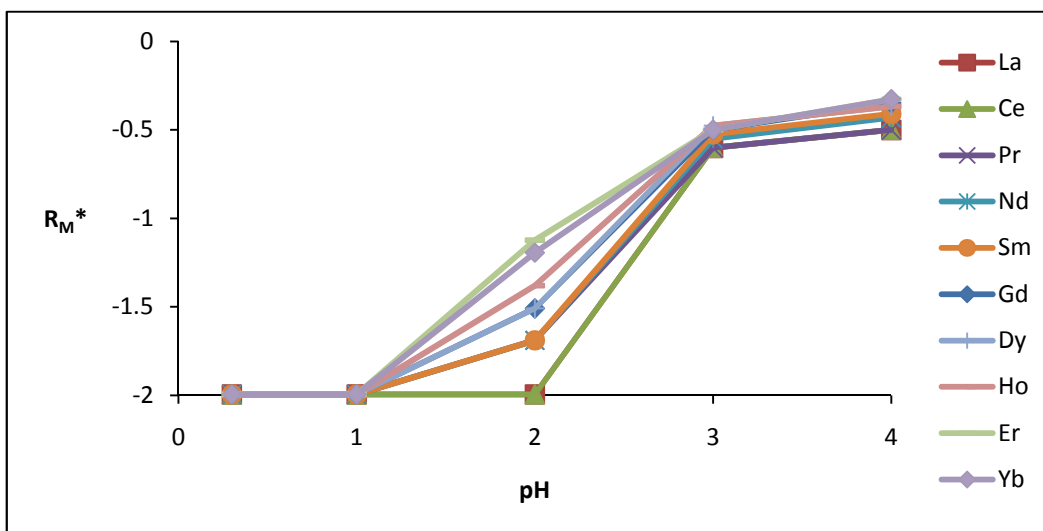
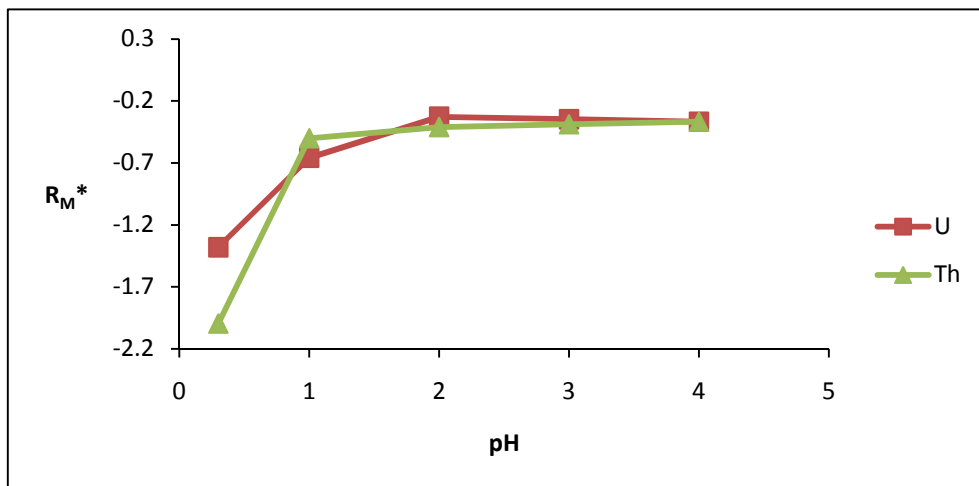


Fig. 57-59. Variația valorilor R_M^* în funcție de aciditatea fazei staționare

Faza mobilă: o, m, p-xilen + MEC +DMF (16:2:1, v/v/v)

Faza staționară: silicagel H; $HNO_3+NaNO_3=1M$.

V.2.4.2. Influența naturii fazei staționare

Studii efectuate asupra influenței extractantului asupra comportării cromatografice pe faze staționare silicagel și silicagel impregnat cu NaNO_3 1M (pentru a asigura forță ionică constantă în faza staționară) au evidențiat efectul de creștere a R_F -ului ionilor studiați. Este efectul de salefieri produs de sărurile metalelor în sistemele de extracție care au ca rezultat creșterea eficienței extracției. Ca urmare, în scopul obținerii unor sisteme optime de separare s-a investigat comportarea ionilor metalici pe silicagel impregnat cu azotat de amoniu 2,5M.

S-au testat de asemenea alte două faze: amestec silicagel – silicat de Zirconiu(IV) și amestec de silicagel – silicat de Titan(IV).

Sisteme HDEDTP

S-a studiat comportarea cromatografică a ionilor metalici $\text{UO}_2(\text{VI})$, $\text{Th}(\text{IV})$ și $\text{Ln}(\text{III})$ pe silicagel H impregnat cu NH_4NO_3 2,5M în sisteme cu HDEDTP. S-a ales acest complexant deoarece pe faze staționare silicagel H influențează foarte slab migrarea ionilor studiați. În figurile 60 și 61 sunt prezentate datele pentru sisteme HDEDTP cu fază mobilă MEC-THF-HDEDTP 0,04M. Întrucât valorile R_F sunt mici (curba1) s-a recurs la o a doua eluție.

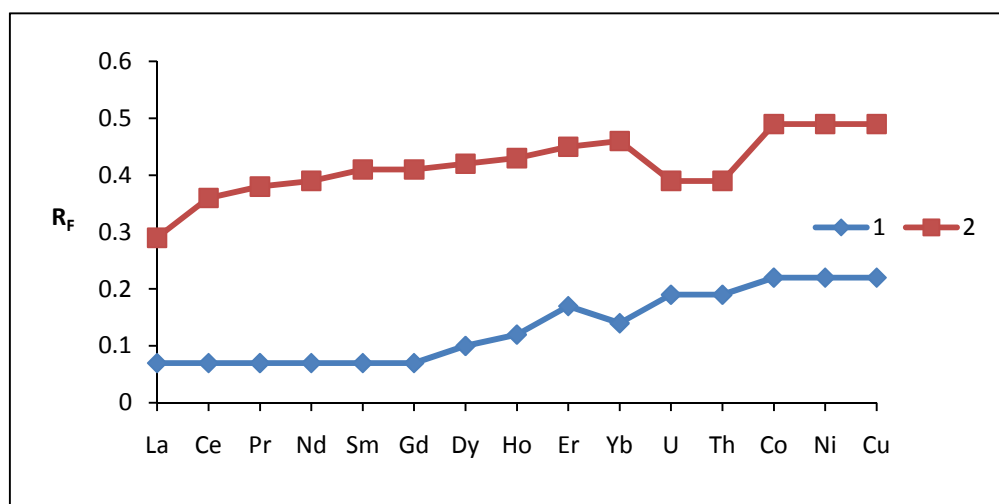


Fig. 60. 1 – eluție simplă; 2 – eluție dublă

Faza mobilă: MEC – THF (6.8 : 3.2, v/v) – HDEDTP 0,04 M

Faza staționară: silica gel H impregnat cu NH_4NO_3 2,5 M

Se observă că după o primă eluție apar următoarele tendințe: separarea $\text{Ln}(\text{III})$ ușoare de $\text{Ln}(\text{III})$ grele; separarea $\text{Ln}(\text{III})$ grele între ele; separarea $\text{U}(\text{VI})$ și $\text{Th}(\text{IV})$ de lantanide cu excepția Er. După două eluții se observă: tendință de separare a lantanidelor între ele; separarea $\text{U}(\text{VI})$ și $\text{Th}(\text{IV})$ de $\text{Ln}(\text{III})$ grele; separarea $\text{U}(\text{VI})$ și $\text{Th}(\text{IV})$ de $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$.

În general, ordinea de migrare a lantanidelor este ordinea creșterii numărului atomic Z. În figura 62 se observă un efect al tetradelor în variația lui R_M^* în funcție de Z.

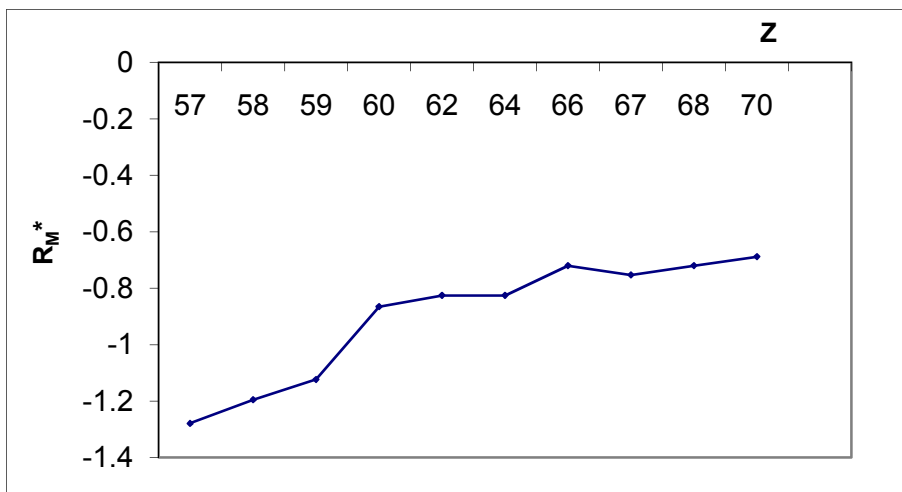


Fig. 62. Dependenta R_M^* de Z a lantanidelor studiate.

Faze staționare silicagel impregnat cu NH_4NO_3 2,5M s-au utilizat și în sisteme cu HDBDTP și HDiBDTP. În sistemele cu HDBDTP (figura 62) cresc valorile R_F pentru Th(IV), Ln(III), Co(II) și Ni(II), dar nu este influențată esențial separarea ionilor studiați.

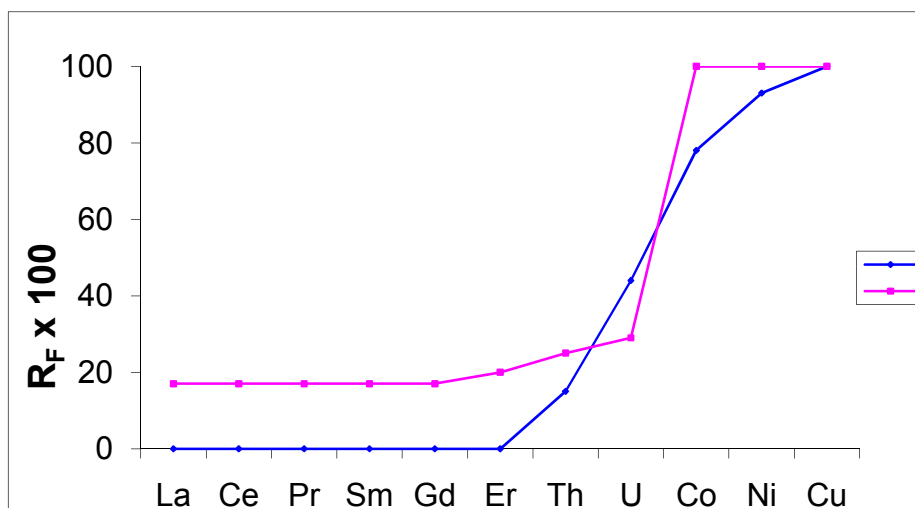


Fig. 63. Influența fazei staționare

1 – silica gel H; 2 – silica gel impregnat cu NH_4NO_3 2,5 M
o,m,p-xilen-MEC-DMF (16:2:1, v/v/v); HDBDTP 0,06M

În sistemele cu HDBDTP (figura 64 și 65) se observă o tendință pronunțată de separare a tuturor lantanidelor unul față de celălalt, de aceea s-a încercat separarea ionilor acestor elemente prin eluție dublă. La eluție dublă se observă: separarea tuturor lantanidelor între ele; separarea Th de U; Separarea Th, U de Co, Ni, Cu; Co, Ni și Cu migrează împreună.

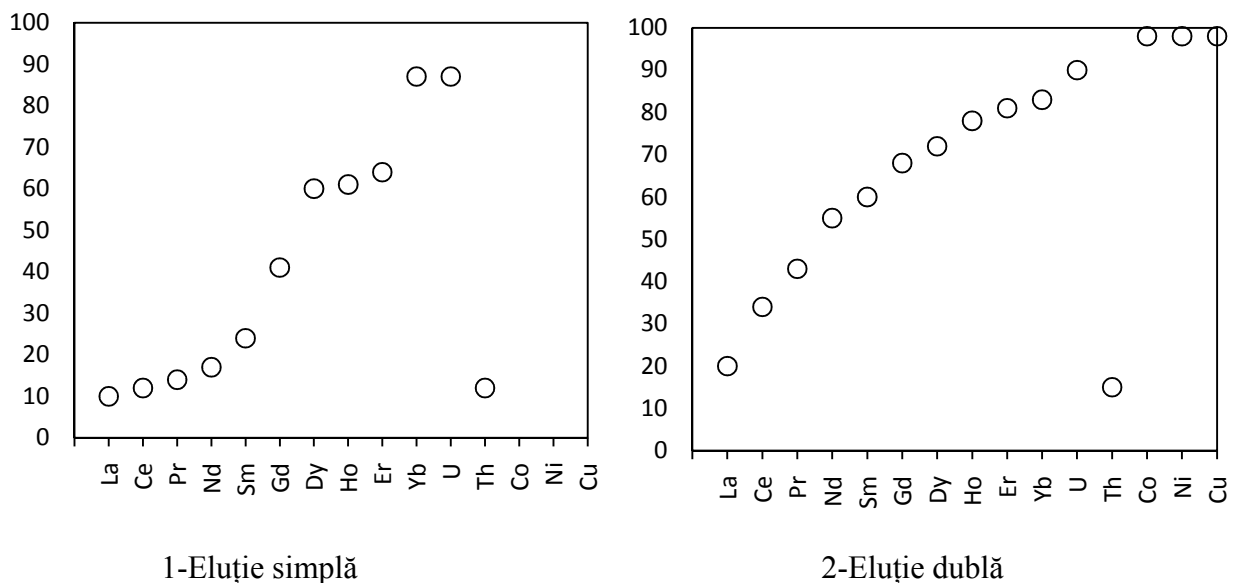


Fig. 64-65. Separarea ionilor metalici studiați pentru HDiBDTP

Faza staționară: Silicagel impregnat cu NH_4NO_3 2,5M

Faza mobilă: MEC+THF (6,8:3,2, v/v)

Sisteme cu HDEHDTP

Pentru sisteme cu HDEHDTP 0,04 M în amestec de MEC – THF (6,8:3,2,v/v) s-au folosit diferite faze staționare. Datele prezentate în figura 66 (curba 1) sugerează posibilitatea separării pe silicagel a Th(IV) de La(III), Gd(III), Er(III) și tendința separării lantanidelor între ele [244].

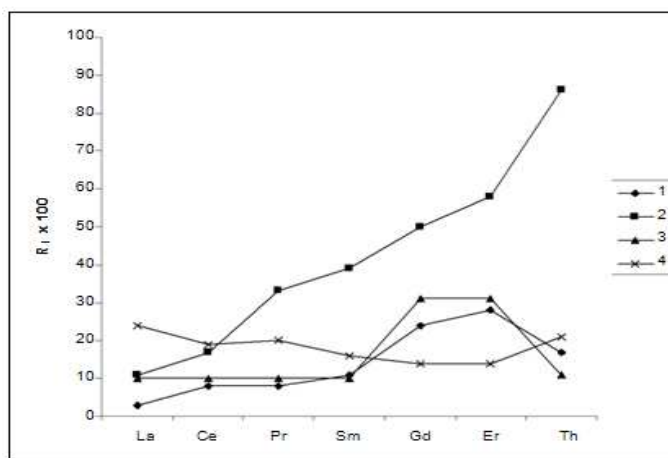


Fig. 66. Factorii de retenție ai ionilor metalici pentru diferite faze staționare

Faze staționare: 1- silica gel H;

2- silica gel H impregnat cu NH_4NO_3 2,5 M;

3- amestec silica gel H – silicat de Zr(IV);

4- amestec silica gel H – silicat de Ti(IV);

Faza mobilă: MEC – THF (6.8 : 3.2, v/v) – HDEHDTP 0,04 M

V.2.5. Natura mecanismului de separare a ionilor metalici studiați, prin cromatografie de extracție cu liganzi dialchilditiofosforici

Rezultatele obținute în studiul influenței fazei mobile asupra comportării cromatografice pe strat subțire a ionilor metalici $UO_2(II)$, $Th(IV)$, $Ln(III)$, $Co(II)$, $Ni(II)$ și $Cu(II)$ în prezența acizilor dialchilditiofosforici (HDADTP), conduc la câteva concluzii referitoare la mecanismul ce stă la baza separării acestor ioni metalici.

La baza procesului de separare se află un proces de schimb cationic între ionul metalic și ionul de hidrogen al complexantului ditionofosforic, rezultând un complex chelatic neutru cu anionul ditionofosfat:



Numărul de molecule de acid, n , din ecuația (97), implicate în schimbul ionic (și deci compoziția speciilor complexe formate de metalele investigate) se poate determina din reprezentările R_M^*/pH (figurile 67-71, panta curbei-porțiunea liniară).

Solubilitatea mare a acestui complex în solvenți organici favorizează distribuția metalului în faza mobilă și, prin urmare, o creștere a factorilor de retenție ai ionilor respectivi în prezența agentului de complexare.

O comportare similară apare în extracția lichid-lichid a acestor ioni metalici cu agenți complexanți dialchilditiofosforici (Cap.IV.).

Se poate considera că în comportarea cromatografică pe strat subțire a ionilor metalici menționați, o pondere importantă revine repartiției lichid-lichid (extracției). Alături de procesul de adsorbție-desorbție caracteristic metodei cromatografice, extracția prin schimb cationic lasă o amprentă deosebită. Deci, la baza separării cromatografice a ionilor $UO_2(II)$, $Th(IV)$, $Ln(III)$, $Co(II)$, $Ni(II)$ și $Cu(II)$ pe strat subțire de silicagel, în prezența complexanților organotiofosforici acizi se află un mecanism complex.

Abaterea valorii lui n de la valoarea sarcinii ionului metalic se explică tocmai prin acest mecanism de separare complex, care însumează efectele fenomenelor de repartiție și adsorbție.

Formarea unui complex între ionul metalic și anionul ditionofosfat, în sistemul de separare cromatografică pe strat subțire a ionilor menționați, este susținută și de variația R_F/c_{HDADTP} . Din reprezentarea $R_M^*/\log HDADTP$ (figurile 67- 69 pentru HDEDTP) s-a determinat numărul de anioni ditionofosfat (n) ce participă la formarea specie extrase. Valoarea lui n din ecuația (97) este

de: 2 (UO₂(II)), 4 (Th(IV)), 3 (Ln(III)) și 2 (Co(II), Ni(II), Cu(II)). Abateri de la aceste valori sunt ușor de înțeles în cromatografia de extracție, unde sunt implicate procese complexe.

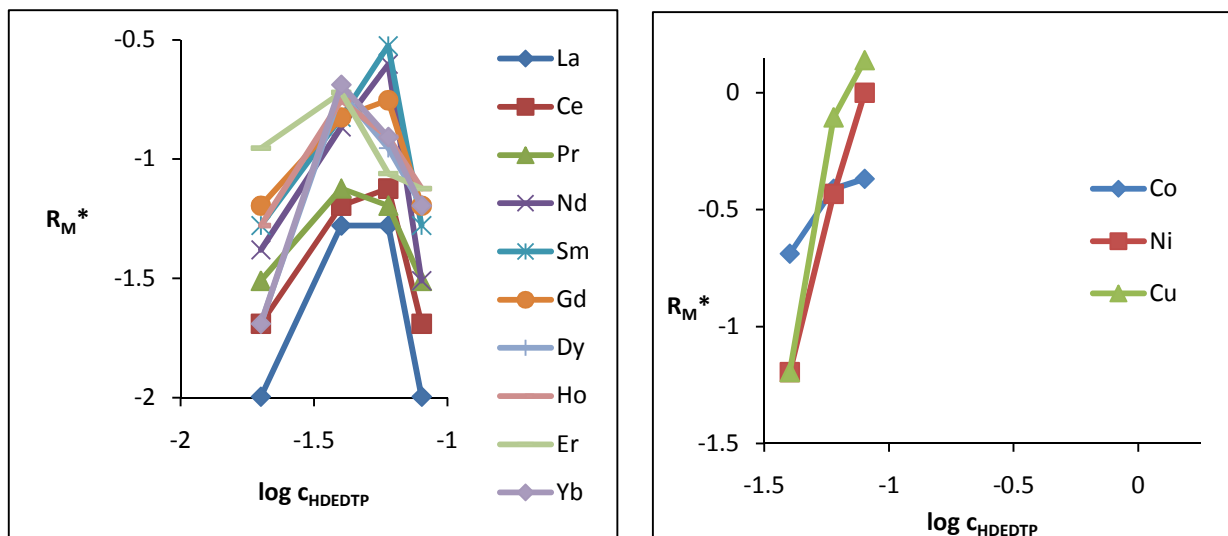
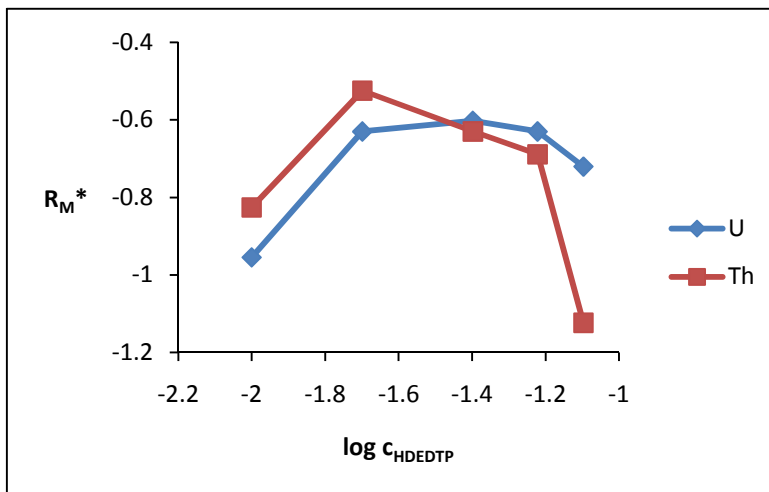


Fig. 67-69. Variația valorilor R_M^* în funcție de concentrația HDEDTP

Faza staționară: silicagel

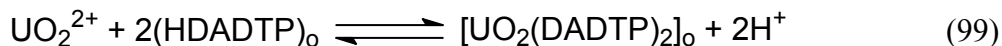
Faza mobilă: *o,m,p*-xilen – MEC – DMF (16 : 2 : 1, v/v/v)

În cazul ionilor metalelor tranziționale *d*, Co(II), Ni(II) și Cu(II) echilibrul de repartitie poate fi descris de ecuația:



Literatura de specialitate menționează formarea acestor compuși în sisteme de extracție lichid-lichid[148]. Complecșii respectivi au fost izolați și studiați și în stare solidă prin metode spectrale.

În cazul uraniului(VI), care în soluție se găsește ca ion uranil $UO_2(II)$, echilibrul de repartiție în sisteme cromatografice se poate descrie prin ecuația:



Conform ecuației de mai sus două molecule de agent complexant HDADTP participă la formarea complexului neutru, solubil în solvenți organici. Faptul că migrarea nu are loc în solvent nepolar poate să sugereze că acest complex neutru este solvatat cu molecule de apă (hidratat), deoarece U(VI) poate să realizeze un număr de coordinare mai mare decât 6 [245]. Solubilitatea mică a acestor complecși solvatați cu molecule de apă, în cloroform, explică valorile mici ale R_F . În faze mobile alcătuite din solvenți polari donori de electroni, ca: butanol, MEC, DMF, THF, moleculele de apă pot fi înlocuite de moleculele de solvent organic. Complecșii solvatați de moleculele solventului $UO_2(DADTP)_2S$, cu solubilitate mult sporită în faza mobilă organică explică creșterea factorului de retenție pentru ionul $UO_2(II)$, comportare similară cu cea din sistemele de extracție lichid-lichid [149,150].

Pentru Th(IV) se poate descrie echilibrul de repartiție prin ecuația:



în care patru molecule de complexant organofosforic acid sunt implicate în formarea speciei neutre. Ca și în cazul uraniului(VI), valorile mai mari ale R_F obținute pentru Th(IV) în sisteme cu solvenți donori de electroni se explică prin efecte de solvatare, deoarece Th(IV) poate depăși numărul de coordinare opt realizat în chelatul format cu anionii ditiofosfat.

În cazul lantanidelor(III) echilibrul de repartiție în prezența complexantului organofosforic se poate descrie prin ecuația:



în care trei molecule de complexant organofosforic acid participă la schimbul ionic formând complecși neutri solubili în solvenți organici.

Utilizând faze mobile formate din solvenți cu proprietăți donoare ca DMF, MEC și butanol, Ln(III) migrează obținându-se valori mari ale R_F deoarece, ca în cazul uraniului și toriului, se creează condiții de înlocuire a apei de hidratare cu molecule de solvent rezultând specii cu solubilitate mare în solvenți organici, $Ln(DADTP)_3S_2$. Prin utilizarea silicagelului impregnat cu schimbători de ioni s-au creat condițiile separării ionilor lantanidelor, la baza separării aflându-se un mecanism complex de adsorbție-desorbție, schimb ionic și extracție.

În cazul sistemelor cu amestecuri de complexanți, acid dialchilditiofosforic și un ligand neutru (TOPO), se presupune formarea unor complecși micști în urma unui proces de schimb ionic cu HDADTP și a unui proces de solvatare cu moleculele extractantului neutru a chelatului nesaturat coordinativ, conform ecuațiilor:



în care M^{n+} reprezintă ionii $\text{UO}_2(\text{II})$, $\text{Th}(\text{IV})$ și $\text{Ln}(\text{III})$, iar S este ligandul neutru.

Formarea complexului mixt $M(\text{DADTP})_n\text{S}_y$ în faza organică determină creșterea semnificativă a valorilor factorilor de retenție pentru $\text{UO}_2(\text{II})$, $\text{Th}(\text{IV})$ și $\text{Ln}(\text{III})$ în special în sistemele cu TOPO printr-un efect sinergic întâlnit și în extracția lichid-lichid.

Curbele prezentate în Figurile 52 și 53 reprezentând variația parametrului R_M^* , în funcție de fracția molară a TOPO, prezintă formă caracteristică curbelor sinergice. Aceste curbe dovedesc faptul că extracția ionilor $\text{UO}_2(\text{II})$, $\text{Th}(\text{IV})$, $\text{Ln}(\text{III})$ în faza organică (mobilă) este mai puternică atunci când sunt utilizate amestecuri de extractanți TOPO și HDADTP fapt ce determină o creștere semnificativă a valorilor factorilor de retenție. Dar în cazul cromatografiei de extracție pe strat subțire, obținerea unui efect sinergic nu este întotdeauna echivalentă cu obținerea unei rezoluții de separare superioare.

V.2.6. Determinarea cantitativă a U(VI), Th(IV)

S-au trasat curbele de calibrare pentru $\text{UO}_2(\text{II})$ și $\text{Th}(\text{IV})$, cationi care prezintă importanță industrială, sunt prezenți în cantități mari în minereurile din țara noastră și se găsesc împreună în producții de fisiune nucleară separarea lor fiind foarte necesară

Pentru măsurarea ariei spoturilor s-au utilizat două metode: metoda densitometrică, utilizând un densitometru DESAGA CD 60 legat la calculator și metoda scanării plăcilor cu ajutorul unui scanner clasic legat la computer, realizându-se măsurarea ariilor cu ajutorul unui PC utilizând soft-ul UTHSCSA Image Tool.

Determinarea cantitativă a ionilor de U(VI) prezenți în apa de mină de la exploatarea Băița (jud. Bihor) s-a realizat spectrofotometric, utilizând, de asemenea, probe prelucrate în prealabil și prin cromatografie pe strat subțire.

Tabel 9. Rezultatul analizei apelor cu conținut de U(VI) [249].

Cation determinat	Valori limită în apele uzate (mg / L)	Natura probei analizate	Metoda / concentrație găsită (mg / L)		
			Spectrofot.	TLC	e_r (%)
U(VI)	0,021	Apă de mină Băița	1,50	1,48	-1,33

Rezultatele obținute prin cromatografie pe strat subțire utilizând acizi ditiofosforici ca extractanți, sunt în concordanță cu cele obținute prin metoda spectrofotometrică.

VI. CONCLUZII

Scopul prezentei lucrări îl constituie studiul posibilității de separare prin extracție a unor ioni metalici de importanță majoră: $UO_2(II)$, $Th(IV)$, $Ln(III)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ folosind ca agenți complexanți liganzi organotiofosforici. S-a utilizat atât extracția lichid-lichid cât și cromatografia de extracție pe strat subțire. Uraniul și toriul, elemente importante datorită proprietăților lor nucleare, apar în natură sau în producții de fisiune nucleară alături de lantanide sau alte metale tranziționale precum nichel, cobalt și cupru.

1. Pentru a putea explica unele particularități observate la extracția ionilor investigați cu acizi dialchilditiofosforici s-a studiat comportarea acestor extractanți în sisteme de repartiție apă-solvent polar și apă-solvent nepolar. S-au calculat constantele de repartiție și constantele de aciditate ale acizilor utilizați.

Rezultatele obținute arată că odată cu creșterea lanțului alchil apar variații mici în valorile constantelor de aciditate pentru acizii cu lanț scurt, dar o creștere semnificativă a constantelor de repartiție.

2. S-a studiat extracția $U(VI)$, $Th(IV)$ și $Ln(III)$ în sisteme de extracție lichid-lichid cu HDADTP singuri și în amestec cu extractant neutru (TOPO), în solvent polar (butanol) și în solvent nepolar (benzen).

S-a stabilit mecanismul de extracție a ionilor metalici investigați și natura speciilor extrase în solventul organic prin metoda pantelor (din variația raportului de distribuție în funcție de parametri sistemului de extracție: pH-ul fazei apoase, concentrația extractantului organotiofosforic în faza organică și concentrația metalului în faza apoasă). Pentru sistemele cu HDADTP cu lanț alchil scurt (C_2-C_4) s-au luat în considerare fenomenele de complexare ce pot să apară în soluție apoasă.

Rezultatele obținute pledează pentru un mecanism de schimb ionic cu formarea unui complex între ionul metalic și anionul dialchilditiofat $(RO)_2PSS^-(A)$ de tipul MA_m în sisteme cu ligand organoditiofosforic acid în solvent nepolar, și a unui complex mixt de tipul MA_mS_y în sisteme cu ligand organoditiofosforic acid în solvent polar sau în amestec cu extractant neutru în solvent nepolar.

S-a observat că lungimea lanțului alchil nu aduce modificări în compoziția speciei extrase, dar influențează mărimea raportului de distribuție al metalelor. Creșterea lanțului alchil produce o creștere a extracției, determinată de creșterea caracterului organofil al speciilor extrase.

În sistemele cu acid organoditiofosforic și ligand neutru (TPPO și TOPO) se obțin valori mari ale rapoartelor de distribuție, fapt explicat prin efect sinergic. Stabilitatea mare și solubilitatea crescută a complexilor micști (aducți sinergici) în faza organică determină creșterea semnificativă a extracției.

Compoziția aducțiilor sinergice a fost confirmată prin studiul IR al compușilor izolați în stare solidă din fazele organice ale sistemelor mixte de extractanți formate din acid organoditiofosforic cu lanț alchil scurt și TPPO.

Rezultatele obținute în urma studiului întreprins asupra extracției uraniului(VI), toriului(IV) și a lantanidelor(III) în prezența acizilor organoditiofosforici a permis stabilirea unor condiții optime de separare a acestor elemente din soluție apoasă de azotat.

3. S-a studiat posibilitatea utilizării liganzilor organoditiofosforici în separarea cromatografică pe strat subțire de silicagel H a ionilor U(VI), Th(IV) și Ln(III) și a unor elemente tranziționale d (Co(II), Ni(II), Cu(II)).

Pentru stabilirea mecanismului care stă la baza separării ionilor metalici menționați s-a studiat comportarea cromatografică a acestor ioni în diferite sisteme cromatografice. S-a urmărit influența concentrației și a structurii acidului dialchilditiofosforic, influența sistemului de fază mobilă și fază staționară asupra comportării cromatografice a acestor ioni.

Rezultatele obținute pentru acidul dietilditiofosforic (HDEDTP) arată că prezența complexantului organotiofosforic în faza mobilă este determinantă, iar natura solventului organic utilizat ca fază mobilă influențează semnificativ migrarea ionilor metalici în prezența ligandului ditiofosforic. Se constată că proprietățile donoare ale solventului reprezintă factorul dominant în migrarea ionilor metalici, și nu polaritatea solventului.

Aceste rezultate au sugerat o comportare similară a sistemelor cromatografice studiate cu cea a sistemelor de extracție lichid-lichid și deci un mecanism de separare similar ce implică echilibre de complexare. Stabilitatea diferită a complexilor de UO₂(II), Th(IV), Ln(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) determină migrarea diferită a ionilor metalici și creează condiții de separare.

Studiul influenței complexantului ditiofosforic arată că o creștere a lanțului alchil neramificat produce o creștere a factorului de retenție pentru toți ionii studiați.

Ramificarea lanțului determină o creștere a R_F aproape pentru toți ionii studiați. Excepție fac $UO_2(II)$ și $Ln(III)$ grele în cazul acizilor cu lanț alchil scurt și ramificat, și $Co(II)$ și $Ni(II)$, în special pentru lanț alchil lung și ramificat care pot fi explicate luând în considerare factorul steric.

Prezența în faza mobilă a ligandului neutru (TOPO) alături de acidul dialchilditiofosforic produce o creștere a factorului de retenție pentru ionii studiați.

S-a studiat comportarea cromatografică a ionilor investigați pe diferite faze staționare: silicagel impregnat cu NH_4NO_3 , silicagel - silicat de Zr și silicagel – silicat de Ti. Separarea este sensibil influențată de prezența NH_4NO_3 când se crează condiții de separare a $Ln(III)$.

S-a studiat influența pH-lui fazei staționare asupra comportării cromatografice a ionilor metalici investigați în sisteme cu fază staționară silicagel impregnat cu $NaNO_3$ 1M ca forță ionică constantă. Creșterea valorilor R_F cu creșterea pH-lui a întărit convingerea că în procesul de separare cromatografică sunt implicate echilibre de complexare cu liganzii prezenți în faza mobilă și că un rol important joacă repartiția acestor complecși între cele două faze.

Din variația mărimii R_M^* (factor de corelare între datele de extracție cromatografică și extracție lichid-lichid) în funcție de pH, concentrația ligandului dialchilditiofosforic acid și a extractantului neutru S, s-a stabilit compoziția speciei implicate în procesul de repartiție.

Rezultatele obținute în urma studiului întreprins asupra comportării cromatografice a uraniului(VI), toriului(IV) și a lantanidelor(III) în prezența acizilor organoditiofosforici a permis stabilirea unor condiții optime de separare a acestor elemente .

Unele rezultate obținute prin aceste studii au fost utilizate pentru determinarea cantitativă a unor ioni (U, Th) din ape uzate industriale, rezultate care au fost în concordanță cu cele obținute prin metode spectrofotometrice (UO_2).

BIBLIOGRAFIE SELECTATĂ

148. Curtui, M.; Haiduc, I.; Marcu, G., *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1978, **109**, 17
149. Marcu, G.; Curtui, M.; Haiduc, I.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1977, **39**, 1415
150. Marcu, G.; Haiduc, I.; Curtui, M.; *Studia Univ. „Babeş-Bolyai”, Chemia*, 1977, **2**, 49
209. ESSO Research Engng. Co. , Brit. Pat., 1958, **799**, 627
210. Ertelt, H.L.; Knapp, C.L.; Appeldoorn, J.K., *U.S. Pat.*, 1959, **2**, 904, 568, C.A. 54, 15203i (1960)
211. Handley, T.H.; Dean, J.A., *Analyt. Chem.*, 1962, **13**, 34
212. Handley, T.H., *Nucl. Sci. Eng.*, 1963, **34**, 440, *Analyt. Chem.*, 1965, **37**, 311
213. Bode, H.; Arnsward, W., *Z. Anal. Chem.*, 1962, **185**, 179
214. Kuznetsova, L.M.; Gindin, L.M.; Kolkin, A.I., *Izv. Sib. Otdel. Akad. Nauk. SSSR*, 1973, **2**, 42
- 215.. Christmann, L.J, *Patent USA* 1893018, 1928, C 1933, 1, 2307
216. Malatesta, L.; Pizzoti, R., *Chimica e Ind.*, 1945, **27**, 6
217. Kabachnik, M.I.; Mastryukova, T.A., *Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim.*, 1953, 121
218. Kovalevsky, Liebigs, *Ann. Chem.*, 1861, **119**, 303
219. Levin, I.S.; Sergheeva, V.V.; Turasova, V.A.; Varentova, V.I.; Rodina, T.F., *Zhur. Neorg. Khim.*, 1973, **18**, 1643
223. Allen, G.; Calclough, R.O., *J. Chem. Soc.*, 1957, 3912
224. Baldwin, W.H.; Higgins, G.E., *U.S. Atomic Energy Comm. Repp.* ORNL 1962, 3320, p. 54
225. Popov, E.M.; Kabachnik, M.T.; Mayants, L.S., *Usp. Khim.*, 1961, **30**, 846
226. Kolarik, Z., *Solvent Extraction Chemistry*, North-Holland, Amsterdam, 1967, p.250
227. Dyrssen, D., *Acta Chem. Scand.*, 1957, **11**, 1277
229. Alimarin, I.P.; Zolotov, Yu.A., *Talanta*, 1962, **9**, 891
230. Zolotov, Yu.A.; Alimarin, I.P., *Radiokhimiya*, 1962, **4**, 272
231. Wasson, J.R.; Wolterman, G.M.; Stoklossa, J.H., *Fortschr. Chem. Forsch.*, 1973, **35**, 65
232. Jones, A.D.; Chopin, G.R., *Actinide Rev.*, 1969, **1**, 311
234. Pinkerton, A.A; Meseri, Y.; Rieder, C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1978, 85
235. Curtui, M.; Haiduc, I., *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, 1992, **164** (2), 91

236. Pinkerton, A.A; Scharzenbach, D., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1980, 300
242. Soran, M.L.; Curtui, M.; **Gherman, D.**, *Rev. Chim. (București)*, 2007, **58**(5), 447
243. Soran, L.; Curtui, M.; Hodișan, T.; Haiduc, I.; *Analele Universității din Oradea, Fascicula Chimie*, 2004, **11**, 99
244. Soran, M.L.; Curtui, M.; **Gherman, D.**, *Studia Univ. "Babeș-Bolyai", Chemia*, 2007, **52**(4), 95
245. ***, *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Uranium*, Supplement Volume E1, Ed. Springer – Verlag, Berlin, 1979
249. Soran, M.L.; Curtui, M.; Haiduc, I.; **Gherman, D.**, *Studia Univ. "Babeș-Bolyai", Chemia*, 2006, **LI**(2), 21

LISTA ARTICOLELOR PUBLICATE ÎN CADRUL TEZEI DE DOCTORAT

1. M.L. Soran, M. Curtui, **D. Gherman**, The Organophosphoric Ligands – Complexing Agents in Thin Layer Chromatography, *Revista de chimie*, 2007, 58(5), 447-450
2. M.L. Soran, M. Curtui, **D. Gherman**, TLC separation of Th(IV) and lanthanides(III) on various stationary phases using HDEHDTP as complexing agent, *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Chemia*, 2007, 52(4), 95-102
3. M.L. Soran, M. Curtui, I. Haiduc, **D. Gherman**, The use of organodithiophosphoric acids for separation and determination of some metal ions from residual waters, *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Chemia*, 2006, **LI**(2), 21-26
4. M.L. Soran, M. Curtui, I. Haiduc, **D. Gherman**, Di(*n*-butyl)- and di(*iso*-butyl) dithiophosphoric acids-complexing agents in TLC separation of U(VI), Th(IV) and other transition metal ions, *5th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries (ICOSECS 5 & The XIX Congress of the Chemists and Technologists of Macedonia*, 10-14 septembrie 2006, Ohrid, Macedonia