

LITERATUR

1. Bujáková A.: *Dissertation*. Karlsuniversität, Prag 1955.
2. Hlasivcová N., Novák J., Zýka J.: diese Zeitschrift 32, 4411 (1967).
3. Watters W. A., Wilson I. R.: *J. Chem. Soc. A*, 534 (1966).
4. Hlasivcová N., Novák J., Zýka J.: diese Zeitschrift 32, 4403 (1967).
5. Šrámková B.: *Dissertation*. Karlsuniversität, Prag 1968.
6. Hlasivcová N., Novák J.: diese Zeitschrift 34, 3995 (1969).
7. Hlasivcová N., Novák J.: diese Zeitschrift 36, 186 (1971).
8. Vulterin J., Zýka J.: *Chem. listy* 48, 839 (1954).
9. Singh B., Singh S., Singh R.: *Anal. Chim. Acta* 13, 405 (1955).
10. Müller E., Just H.: *Z. Anorg. Chem.* 125, 155 (1922).
11. Willard H. H., Manalomm C. D.: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 19, 462 (1947).
12. Sirokomskij V. S., Antropov L. I.: *Zavodsk. Lab.* 9, 818 (1940).
13. Smith G. F., Banick J. W. M.: *Talanta* 2, 348 (1959).
14. Souchay P., Pannetier G.: *Chemical Kinetics*, S. 19. Elsevier, London 1967.
15. Jander G., Jahr K. F.: *Z. Anorg. Chem.* 211, 43 (1933); 212, 1, (1933).
16. Nast R., Föppel J.: *Z. Anorg. Chem.* 263, 310 (1950).
17. Anderson J. H.: *Analyst* 91, 1085 (1966).
18. Beneš R.: *Dissertation*. Karlsuniversität, Prag 1969.

Übersetzt von K. Grundfest.

HAFNIUM(IV)-EXTRAKTION XI.***STABILITÄT VON
HAFNIUM(IV)-OXALATKOMPLEXEN**

O. NAVRÁTIL und J. SMOLA

*Institut für physikalische Chemie,
Purkyně-Universität, Brno*

Eingegangen am 14. Januar 1970

Die bisherigen, die Zusammensetzung und Stabilität der Hafnium(IV)- und Zirkonium(IV)-oxalatkomplexe betreffenden Untersuchungen wurden überwiegend mittels Ionenaustauschers und Potentiometrie durchgeführt. Bei Verwendung des Kationenaustauschers KU2 und für eine Ionenstärke $I = 2$, bzw. 4, wurde die Bildung der Komplexe $\text{Hf}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2+}$ und $\text{Hf}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ sowie der analogen Komplexe $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2+}$ und $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ nachgewiesen¹. Bei Verwendung des Anionenaustauschers EDE-10P wurden des weiteren im sauren Medium auch $\text{Hf}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$ - und $\text{Hf}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$ -Teilchen nachgewiesen und im neutralen Medium wird im pH-Bereich von 5,8 bis 6,2 bei großem Oxalatanionenüberschuß auch die Existenz des $\text{Hf}(\text{C}_2\text{O}_4)_5^{6-}$ -Teilchens vorausgesetzt². Durch potentiometrische Titration einer Zirkonium(IV)-Lösung im Nitratmedium mit Kaliumoxalat wurden desweiteren auch Komplexe mit dem Verhältnis $\text{Zr} : \text{C}_2\text{O}_4^{2-} =$

* X. Mitteilung; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31, 2247 (1969).

= 1 : 6 und 1 : 8 bestimmt³. Es überwiegt die Ansicht, daß die Koordinationszahl des Zirkoniums in diesen Komplexen gleich acht ist und das $C_2O_4^{2-}$ -Ion zwei, aber auch nur eine Koordinationsstelle besetzen kann⁴. Ungeklärt bleibt aber die Frage, ob die Existenz von extrahierbaren Mischkomplexen vom $Me(C_2O_4)_2$ -Typ möglich ist, wo A den Rest eines organischen, das vierwertige Metall Me extrahierenden Reagens bezeichnet. Da beim Hafnium(IV) im Halogenid-, Nitrat⁵- und Perchloratmedium⁶ eine solche Möglichkeit beobachtet wurde, wurde in der vorliegenden Arbeit der Versuch unternommen, die Existenz von Mischkomplexen, in denen es sich bei A um ein Dialkylphosphorsäureanion handelt, nachzuweisen und desweiteren die Zusammensetzung und Stabilität von Hafniumoxalatkomplexen mittels der Ligandenkompetitions-methode zu bestimmen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und Apparatur

Die radioaktive $Hf(ClO_4)_4$ -Vorratslösung wurde durch Lösen von $^{175+181}HfO_2$ (Erzeugnis der DDR) in Fluorwasserstoffsäure und nachfolgendes, mehrmaliges Abrauchen mit $HClO_4$ gewonnen. Ihre Aktivität bewegte sich in Grenzen von 2–15 $\mu Ci/ml$ und die Konzentration in der verwendeten Arbeitslösung betrug $1,3-1,9 \cdot 10^{-6} M$. Die Lösung des trägerfreien ^{95}Nb im Oxalatmedium (Erzeugnis der DDR) wurde nur mit destilliertem Wasser, bzw. Oxalsäurelösung verdünnt und weiterhin nicht mehr besonders hergerichtet. Ihre Aktivität bewegte sich in Grenzen von 3–10 $\mu Ci/ml$. Die Di-n-butylphosphor-(HDBP), die Di-n-amyolphosphor-(HDAP), die Di-n-oktylphosphor-(HDOP) und die Di-2-äthylhexylphosphorsäure (HDEHP) wurden aus präzisen Einwaagen hergestellt (HDBP und HDEHP wurden von Koch & Light, England, HDAP und HDOP vom Institut für Kernforschung, Tschechoslowakische Akademie

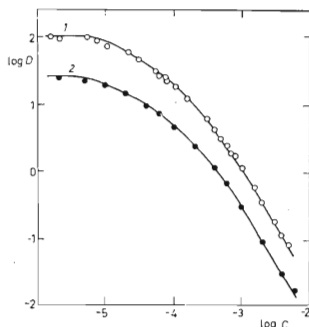


ABB. 1

Einfluß der Oxalsäureanfangskonzentration (c) auf die Verteilung des Hf(IV) zwischen der 2M $HClO_4$ -Lösung und die Dialkylphosphorsäurelösungen in den organischen Lösungsmitteln

c_{HA} : $1.2 \cdot 10^{-3} M$ -HDBP in Benzol, $2.1 \cdot 10^{-3} M$ -HDAP in Toluol.

der Wissenschaften, Řež) geliefert. Die anorganischen Chemikalien, die Oxalsäure und das Benzol waren analysenreine Präparate (Lachema, Brno) und wurden nicht nachgereinigt.

Die Aktivität der verwendeten flüssigen Gammastrahler wurde mit Hilfe der Anregungsquelle „Tesla NAG 232“ mit Lochkristall NaJ(Tl) und mittels des Apparates VAM-15-D (Vakutronik, Dresden) gemessen. Ein Teil der Arbeitsergebnisse wurde mit der Rechenmaschine „GIER“ (Dänemark) beim Institut für Kernforschung, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Řež, verarbeitet.

Arbeitsgang

In allen Fällen wurde die Extraktionstrennung des Hafniums(IV), bzw. des Niobs(V), durch Mischen von 5 ml organischer, eine bekannte Menge Dialkylphosphorsäure enthaltender Phase mit 5 ml wäßriger, Spuren Mengen eines Radioisotops enthaltender Phase durchgeführt. Es gelangten Glasreagenzgläser mit Polyäthylenstopfen zur Anwendung, die Schütteldauer betrug bei Raumtemperatur ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) 15 Stunden. Nach der Phasentrennung wurden aus jeder Phase zwecks Messung mittels Lochkristalls je 2 ml in Glasampullen eingebracht. Das Verteilungsverhältnis von Hafnium(IV) und Niob(V) wurde aus dem Aktivitätsverhältnis beider Phasen berechnet.

Die ziffernmäßige Berechnung der Stabilitätskonstanten wurde mit Hilfe des Rechners (Gier) mittels der Methode der kleinsten Quadrate durchgeführt, wobei die negativen Werte der Stabilitätskonstanten ausgeschlossen wurden. Die zur Berechnung der Dissoziationskonstanten der Oxalsäure erforderlichen Werte ($pK_1 = 3,85$, $pK_2 = 1,14$) wurden der Arbeit von Cannan und Kibrick⁷ entnommen. In den bisher erschienenen Literaturangaben⁸ ist die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen dieser Konstanten unbefriedigend, wogegen sich bei den angeführten Autoren eine gute Annäherung an den wahrscheinlichsten Mittelwert der Konstanten zeigt. Die graphische Bewertung der Meßergebnisse wurde auf übliche Weise durchgeführt⁹. Im Bereich der verwendeten niedrigen Oxalsäureanfängskonzentrationen (bis $1 \cdot 10^{-4}\text{M}$) wurden bei der Berechnung der Konzentration des freien Liganden die entsprechenden Korrekturen unter Berücksichtigung des zur Komplexbildung erforderlichen Oxalsäureanteils durchgeführt.

TABELLE I

Werte der Stabilitätskonstanten der Hf- und Zr-Oxalatokomplexe

$$\beta_n = \{[\text{Me}(\text{C}_2\text{O}_4)_n^{4-2n}]\} / \{[\text{Me}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^n\}$$

Element	β_1	β_2	β_3	β_4	Ref.
Zr	$4,3 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{20}$	—	—	1
Hf	$1,97 \cdot 10^{10}$	$1,12 \cdot 10^{20}$	—	—	1
	$4,1 \cdot 10^9$	$3,38 \cdot 10^{19}$	$1,95 \cdot 10^{27}$	$5,65 \cdot 10^{36}$	2
	$1,84 \cdot 10^{10}$	$8,2 \cdot 10^{18}$			diese Arbeit ^{a,c}
	$1,57 \cdot 10^{10}$	$7,1 \cdot 10^{18}$			diese Arbeit ^{a,d}
	$1,7 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{18}$			diese Arbeit ^{b,c}
	$1,7 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{18}$			diese Arbeit ^{b,d}

Berechnung: ^a mit Rechenmaschine, ^b graphisch. System: ^cHDBP-Benzol, ^b HDAP-Toluol.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Abb. 1 wird die Abhängigkeit der Hafnium(IV)-extrahierbarkeit im Medium von 2M-HClO₄ von der Oxalsäureanfangskonzentration in der wäßrigen Phase veranschaulicht; als organische Phase wurden die 2 · 10⁻³M HDBP-Lösung in Benzol und die 1 · 10⁻³M HDAP-Lösung in Toluol herangezogen. Die Gegenwart der 2M HClO₄-Lösung war zur Vermeidung der Hydrolyse, ggf. der Polymerisation des Hafniums(IV) erforderlich. Aus den gewonnenen Werten wurden mittels Rechenmaschine und graphisch die entsprechenden Stabilitätskonstanten berechnet, deren Werte in Tabelle I angeführt sind. Wie aus der Berechnung hervorgeht, können im gegebenen untersuchten System in der wäßrigen Phase lediglich Komplexe mit der Zusammensetzung Hf(C₂O₄)²⁺ und Hf(C₂O₄)₂ nachgewiesen werden, eine Beobachtung, die zwar mit der Arbeit¹, in der als Trägersystem ein Kationenaustauscher diente, nicht aber mit der Arbeit², in der ein Anionenaustauscher herangezogen wurde, übereinstimmt. Im Vergleich mit den angeführten Arbeiten ist der aus unseren Ergebnissen berechnete Wert der β₂-Konstante um eine Größenordnung niedriger; es müssen jedoch die von den genannten Autoren verwendeten unterschiedlichen Werte der Oxalsäuredissoziationskonstanten in Betracht gezogen werden. Zu Vergleichszwecken sind in der der Arbeit¹ entnommenen Tabelle I auch die Konstantenwerte β₁ und β₂ für Zirkonium angeführt; wie aus ihren Werten hervorgeht, zeigt sich zwischen den Stabilitäten der Zirkonium(IV)- und Hafnium(IV)-oxalatokomplexe kein stellenmäßiger Unterschied.

In Abb. 2 wird die Abhängigkeit des Verteilungsverhältnisses des Hafniums(IV) von der Gleichgewichtskonzentration des monomeren Teilchens der Dialkylphosphorsäure HA in der

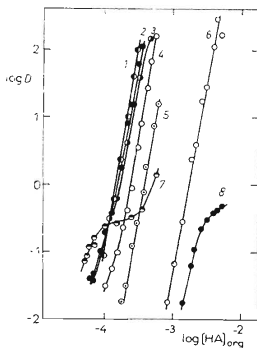


ABB. 2

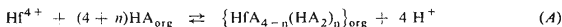
Einfluß der Gleichgewichtskonzentration des freien HA-Monomers (mol l⁻¹) in der organischen Phase auf die Verteilung des Hf(IV) und Nb(V) zwischen 2M-HClO₄, bzw. 2M-(H,Na)ClO₄ mit 4 · 10⁻³M Oxalsäure und die HA-Lösungen in organischen Lösungsmitteln

Hf: 1 HDEHP-*n*-Oktan, 2 HDBP-Benzol, 3 HDOP-*n*-Oktan, 4 HDBP-Benzol (wäßrige Phase 0,16M-HClO₄ + 1,84M-NaClO₄), 5 HDAP-Toluol, 6 HDEHP-Benzol, Nb: 7 HDBP-Benzol, 8 HDEHP-Benzol.

organischen Phase veranschaulicht. Diese Konzentration wurde auf Grund der bekannten Dissoziationskonstanten K_a in der wäßrigen Phase der Dimerisationskonstanten K_2 in der organischen Phase und der Verteilungskoeffizienten des K_D -Monomers der einzelnen Dialkylphosphorsäuren in den gegebenen, der früheren Arbeit⁶ entnommenen System nach der Beziehung

$$[\text{HA}]_{\text{org}} = \left\{ - \left(\frac{1}{K_D} + \frac{K_a}{K_D[\text{H}]} + 1 \right) + \sqrt{\left[\left(\frac{1}{K_D} + \frac{K_a}{K_D[\text{H}]} + 1 \right)^2 + 8K_2c_{\text{HA}} \right]} \right\} / 4K_2 \quad (1)$$

berechnet, wo c_{HA} die analytische HA-Konzentration bezeichnet. Die Richtungskoeffizienten der geradlinigen Teile der Experimentalkurven der angeführten Abhängigkeit für Hafnium(IV) weisen in den höheren Bereichen der HA-Konzentration den Wert 5,6–6,3 auf; im Bereich der niedrigeren Konzentrationen sinken sie bei einigen Systemen bis zum Wert 4,0. Es muß daher vorausgesetzt werden, daß im Bereich der verwendeten Hafnium(IV)-Mikrokonzentrationen und bei der gegebenen Azidität der wäßrigen Phase weder Vielkernkomplexe des Hafniums noch seine Hydrolyse existieren¹⁰ und da HA in den verwendeten organischen Lösungsmitteln mit dem Zentralatom nur als HA- oder H_2A_2 -Teilchen reagieren kann¹¹, kann



geschrieben werden, wo $n = 0$ bis 2, je nachdem, ob die Gleichgewichtskonzentration des HA-Dimers oder -Monomers in der organischen Phase überwiegt.

Hätte das $\text{Hf}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2+}$ -Teilchen die Möglichkeit der Interaktion mit HA, könnte der Maximalwert des Richtungskoeffizienten der angeführten Geraden der Abhängigkeiten $\log D$ vs. $\log [\text{HA}]_{\text{org}}$

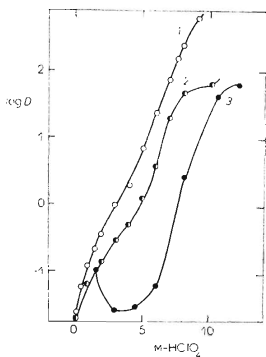


ABB. 3

Einfluß der Perchlorsäureanfängskonzentration auf die Verteilung des Hf(IV) und Nb(V) zwischen die wäßrige Phase und die HDEHP-Lösungen in Benzol

1 Hf, $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ HDEHP + $4 \cdot 10^{-3}\text{M}$ - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in der wäßrigen Phase, 2 Nb, $1 \cdot 10^{-2}\text{M}$ HDEHP + $4 \cdot 10^{-3}\text{M}$ - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in der wäßrigen Phase, 3 Hf, $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ HDEHP.

nur gleich 4 sein und das Teilchen mit der maximalen HA-Zahl wäre $\text{Hf}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{HA}_2)_2$. Es kann demnach die Bildung von extrahierbaren, das Oxalat- und A-Anion enthaltenden Hafniummischkomplexen bei unseren Versuchsbedingungen ausgeschlossen werden. Die Bildung von Mischkomplexen vom Typ $\text{Hf}(\text{ClO}_4)_2(\text{HA}_2)_2$, $\text{Hf}(\text{ClO}_4)(\text{HA}_2)_2$, bzw. $\text{Hf}(\text{ClO}_4)(\text{HA}_2)_3$ kann allerdings nicht ausgeschlossen werden⁶, d.h. ein A-, bzw. ein HA_2 -Teilchen kann unter unseren Bedingungen durch das anorganische ClO_4^- -Anion ersetzt werden. Diese Tatsache war jedoch nicht Gegenstand der in der vorliegenden Arbeit angestellten Untersuchung.

Die untersuchten Systeme können auf Grund einer 50%igen Extraktion mit wachsender Extrahierbarkeit, bzw. mit sinkender Gleichgewichtskonzentration des monomeren HA-Teilchens in der organischen Phase in nachstehende Reihenfolge gebracht werden: HDEHP — Benzol < HDAP — Toluol < HDOP — *n*-Oktan \leq HDBP — Benzol < HDEHP — *n*-Oktan.

Im Gegensatz zum Hafnium(IV) verhält sich Niob(V) unter den gegebenen Bedingungen unterschiedlich. Die Extraktionskurven der Abhängigkeit $\log D_{\text{Nb}} = f(\log [\text{HA}]_{\text{org}})$ besitzen S-förmigen Charakter und sind durch einen charakteristischen Sattel gekennzeichnet, dessen Ursprung durch die bisherige Untersuchung nicht verlässlich erklärt werden kann. Im Bereich der höheren HA-Anfangskonzentrationen steigt dann der Wert des Separationsfaktors Hf/Nb ; so beträgt beispielsweise für $[\text{HDBP}]_{\text{org}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ der Separationsfaktor $\text{Hf}/\text{Nb} = 250$. Weder die Zusammensetzung noch die Stabilität der aus dem Oxalsäuremedium extrahierbaren Niobkomplexe wurde eingehender untersucht. In Abb. 3 ist die Abhängigkeit des Verteilungsverhältnisses des Hafniums(IV) und Niobs(V) von der Perchlorsäureanfangskonzentration in der wäßrigen Phase angeführt. Zum Unterschied vom System Hf-HDEHP ohne Oxalsäure, das auf der Extraktionskurve ein erkennbares, zwei unterschiedliche Extraktionsmechanismen (Ionenaustausch- und Solvatierungsmechanismus) von einander trennendes Minimum aufweist⁶, zeigt dasselbe System mit Oxalsäure einen monotonen Verlauf. Dies kann damit erklärt werden, daß mit sinkender Perchlorsäureanfangskonzentration der Anteil des freien Liganden der Oxalsäure, welche die Komplexbildung des Hafniums bewirkt und dieses als Konkurrenten der Reaktion (A) in die wäßrige Phase überführt, zu wachsen beginnt. Niob verhält sich unter diesen Bedingungen analog, hiebei muß jedoch zur Erreichung der gleichen Verteilungsverhältnisse wie beim Hafnium eine um eine Größenordnung höhere HA-Konzentration herangezogen werden.

LITERATUR

1. Marov I. N., Rjabčikov D. I.: *Ž. Neorgan. Chim.* 7, 1036 (1962).
2. Jermakov A. N., Beljajeva V. K., Marov I. N.: *Trudy Komisiji Anal. Chim. Akad. Nauk SSSR* 9, 171 (1958).
3. Mohanty S. R., Singh D., Gopala Krishna Murty: *Current Sci. (India)* 24, 229 (1955).
4. Ryabčikov D. I., Marov I. N., Ermakov A. N., Belyaeva V. K.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26, 965 (1964).
5. Navrátil O.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30, 1605 (1968).
6. Navrátil O.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29, 2007 (1967).
7. Cannan R. K., Kibrick A.: *J. Am. Chem. Soc.* 60, 2314 (1938).
8. Sillén L. G., Martell A. E.: *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*. The Chemical Society, London 1964.
9. Starý J.: *The Solvent Extraktion of Metal Chelates*, S. 20. Pergamon Press, New York 1964.
10. Peškova V. M., Pen An: *Ž. Neorgan. Chim.* 7, 2110 (1962).
11. Baes C. F.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24, 707 (1962).

Übersetzt von K. Grundfest.