

ÜBER DEN BEI DER EXTRAKTION
VON MOLYBDATOPHOSPHORSÄURE UND CÄSIUMMIKROMENGEN
IN NITROBENZOL HERRSCHENDEN MECHANISMUS

J. RAIS

*Institut für Kernforschung, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften,
Řež bei Prag*

Eingegangen am 5. Februar 1970

Ionenverbindungen, die in Nitrobenzol extrahiert werden, sind in der organischen Phase häufig ziemlich stark dissoziiert. Während bei den Reagentien vom Typ Dipikrylamin¹, Pikryl-2,4-dinitronaphthylamin² und Pikrinsäure³ das ¹³⁷Cs nur aus alkalischen oder neutralen wäßrigen Lösungen extrahiert werden kann und die entsprechenden Säuren sich in der Nitrobenzolphase wie schwache Säuren verhalten, wurde in der Literatur eine Reihe von Reagentien beschrieben, in deren Gegenwart die Cäsiumextraktion auch aus starksauren wäßrigen Lösungen erfolgt. Diese Reagentien (Polyjodwasserstoff-^{4,5}, Polybromwasserstoff-⁶, Tetrajodowismut(III)-⁷ und Molybdato-phosphorsäure^{8,9}) verhalten sich in der Nitrobenzolphase auf Grund sämtlicher uns zugänglicher Angaben wie starke Säuren. Als überzeugendster Beweis ihrer vollständigen Dissoziation in Nitrobenzol können die Leitfähigkeitsmessungen der organischen Extrakte^{5,8,9} angeführt werden, sowie auch die Möglichkeit des zahlenmäßigen Ausdrucks der Gleichgewichtskonstanten des Extraktionsaustausches $\text{Cs}_a^+ + \text{H}_o^+ \rightleftharpoons \text{Cs}_o^+ + \text{H}_a^+$, dessen Wert für die drei angeführten Systeme der gleiche ist und sich vom Reagensanion als unabhängig erweist^{10,11}.

In unserer vorhergehenden Arbeit wurde die Verteilung der Molybdato-phosphorsäure und der Cäsiummikromenge zwischen Wasser und Nitrobenzol untersucht^{8,9}. Auf Grund der Leitfähigkeitsmessungen wurde der Schluß gezogen, daß die Molybdato-phosphorsäure in der organischen Phase bei sämtlichen verwendeten Mineralsäurekonzentrationen in der wäßrigen Phase (0,1—2M-HNO₃) praktisch vollkommen dissoziiert ist⁹. In dieser Arbeit werden einige Beziehungen abgeleitet, welche die Verteilungsverhältnisse einer *n*-basischen Säure zwischen dem Wasser und der polaren organischen Phase angeben und auf ihrer Grundlage wird die Extraktion der Molybdato-phosphorsäure und der Cäsiummikromenge in Nitrobenzol erörtert. Der experimentelle Teil wurde aus der Arbeit^{8,9} übernommen.

THEORETISCHER TEIL

Bei der Extraktion der *n*-basischen Säure H_{*n*}A, die sowohl in der wäßrigen als auch in der organischen Phase vollkommen dissoziiert ist, wird das Extraktionsgleichgewicht durch die Extraktionskonstante^{1,2}

$$K^{n\text{H}^+, \text{A}^{n-}} = \frac{([\text{H}^+]_o^n [\text{A}^{n-}]_o)}{([\text{H}^+]_a^n [\text{A}^{n-}]_a)} \quad (1)$$

und durch die Elektroneutralitätsbedingung in der organischen Phase ($[\text{H}^+]_o = n [\text{A}^{n-}]_o$) bestimmt. Durch Ausschneiden der Konzentrationen in der organischen Phase kann man die Endbeziehung für die Verteilung des Anions einer starken Säure erhalten:

$$D_A = \frac{[\text{A}^{n-}]_o}{[\text{A}^{n-}]_a} = n^{n+1} \sqrt[n]{K^{n\text{H}^+, \text{A}^{n-}} [\text{H}^+]_a^n / (n^n [\text{A}^{n-}]_a^n)}, \quad (2)$$

wo die Indices *a* und *o* die wäßrige und organische Phase bedeuten und wo der Einfachheit halber der Einfluß der Aktivitätskoeffizienten vernachlässigt wurde.

Praktisch können die Versuchsbedingungen so angeordnet werden, daß die $[H^+]_a$ -Konzentration in einer Versuchsserie konstant und praktisch der Mineralsäureanfängskonzentration in der wäßrigen Phase gleich ist. Wie aus Beziehung (2) ersichtlich ist, muß dann für den häufigsten Fall, und zwar wenn die entsprechende Säure H_nA einbasisch ist, die Abhängigkeit des Logarithmus des Verteilungsverhältnisses gegen den Logarithmus der Gleichgewichtskonzentration des Anions in der wäßrigen Phase Gerade mit der Tangente des Neigungswinkels $-1/2$ geben. Für eine zwei- und dreiwertige Säure würden sich die entsprechenden Tangenten des Neigungswinkels der Geraden auf $-2/3$ und $-3/4$ belaufen. Dieses Absinken des Verteilungsverhältnisses mit wachsender Anionenkonzentration in der wäßrigen Phase ist mit keiner etwaigen Anionenpolymerisation in der wäßrigen Lösung verbunden, sondern ist als einfacher Ausdruck der Extraktionsverhältnisse im System, wo eine bereits von Diamond^{1,2} aufgezeigte Dissoziation in der organischen Phase erfolgt, zu werten.

Insofern man sich auf den Fall beschränkt, bei dem es sich um eine einbasische Säure in der organischen Phase handelt, kann desweiteren darauf hingewiesen werden, daß sich bei einer allfälligen Teilassoziatioin in der organischen Phase das Verteilungsverhältnis des Anions um den Wert $K^{H^+ \cdot A^-} \cdot [H^+]_a / K_{HA}^0$ gegen eine einfache, aus der Beziehung (2) hervorgehende Beziehung erhöht, wo K_{HA}^0 die Dissoziationskonstante der Säure HA in der organischen Phase bezeichnet^{1,2}.

Die Verteilung von Cäsiummikromengen im gegebenen System wird durch das Gleichgewicht $Cs_a^+ + H_0^+ \rightleftharpoons Cs_0^+ + H_a^+(K_H^{Cs})$ bestimmt und für das Verteilungsverhältnis D_{Cs} gilt dann unter Vernachlässigung der Bildung von CsA_0 -Assoziaten $D_{Cs} = K_H^{Cs} \cdot [H^+]_0 / [H^+]_a$.

Da die $[H^+]_0$ -Konzentration mit wachsender Gleichgewichtskonzentration des Reagens in der organischen Phase ($[H^+]_0 = n [A^{n-}]_0$) direktproportional steigt, muß auf gleiche Weise auch das Verteilungsverhältnis für Cäsiummikromengen steigen. Hier müssen wiederum die geradlinigen Abhängigkeiten $\log D_{Cs}$ vom Logarithmus der Anionenkonzentration in der organischen Phase (Tangente des Neigungswinkels $+1$) mit der Bildung von Komplexen oder Assoziaten vom Typ 1 : 1 nicht zusammenhängen, sondern geben lediglich die einfache Elektroneutralitätsbedingung in der organischen Phase an.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Verteilung der Molybdatophosphorsäure zwischen Wasser und Nitrobenzol in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration in der organischen Phase auf Grund der Bestimmung in den

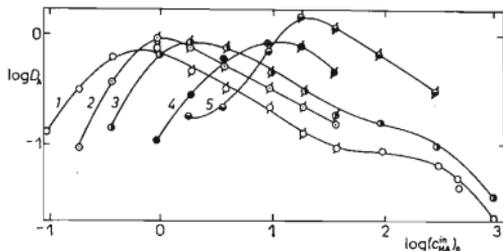


ABB. 1

Abhängigkeit des Verteilungsverhältnisses D_A von der HA-Anfangskonzentration (g/l) in der organischen Phase

$v_a : v_0 = 1 : 1$; 1 0,1M-HNO₃ (in der wäßrigen Phase), 2 0,2M-HNO₃, 3 0,4M-HNO₃, 4 1M-HNO₃, 5 2M-HNO₃, ○ Punkte, die zur Konstruktion der Abb. 2 genommen wurden.

Arbeiten^{8,9} ist in Abb. 1 angeführt. Bei allen Kurven zeigt sich ein deutliches Maximum des Verteilungsverhältnisses, das sich mit wachsender Azidität der wäßrigen Phase in der Richtung zu den höheren Molybdato-phosphorsäurekonzentrationen verschiebt. Das Absinken der Werte des Verteilungsverhältnisses des Reagens bei dessen niedrigen Konzentrationen wurde bereits teilweise erörtert⁹. Bei wachsenden Aziditäten und beim Verdünnen der Molybdato-phosphorsäure tritt nämlich Zersetzen des Komplexes unter Bildung der Teilchen $(\text{MoO}_3)_m\text{H}^+$ ($m = 1, 2$) ein^{13,14}, die in weit geringerem Maß als der Komplex $\text{H}_7\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6$ (im weiteren HA) in die organische Phase übergehen. Für das Abfallen der D_{HA} -Werte in der Richtung rechts vom Maximum schien die Erklärung annehmbar zu sein, daß Polymerisation des Molybdato-phosphorsäureanions in der wäßrigen Lösung erfolgt⁹. Durch eine im weiteren durchgeführte eingehendere Analyse kommt man zu einer anderen Schlußfolgerung.

Durch Umzeichnen der Abb. 1 in die Koordinaten $\log D_{\text{HA}}$ gegen $\log [\text{HA}]_a$ erhält man für einen verhältnismäßig weiten Konzentrationsbereich (durch Punkte in Abb. 1 gekennzeichnet) geradlinige Abhängigkeiten mit der Tangente des Neigungswinkels $-1/2$, die, wie aus dem theoretischen Teil hervorgeht (Abb. 2), der Extraktion eines einwertigen Anions in Nitrobenzol entsprechen. Daß diese Übereinstimmung nicht zufällig ist, kann durch die in Tabelle I angeführten Ergebnisse aufgezeigt werden. Die in Zahlen ausgedrückten Extraktionskonstanten ändern sich, und zwar namentlich für niedrigere HNO_3 -Konzentrationen, mit der Ionenstärke nicht besonders und können demnach als Beweis für die Korrektheit des vorgeschlagenen Extraktionsmechanismus dienen. Aus den in Abb. 2 angeführten Ergebnissen kann desweiteren auf die Stärke dieser einbasischen Säure in Nitrobenzol geschlossen werden. Insofern Bildung der assoziierten Moleküle in der Nitrobenzolphase erfolgte, wäre der Einfluß auf D_{HA} beim letzten Punkt auf Kurve 5 (Abb. 2) am größten. Mit Bezug auf die beobachtete Messungsgenauigkeit, kann verlässlich gesagt werden, daß man beim letzten Punkt imstande wäre, eine Erhöhung des Wertes $\log D_{\text{HA}}$ um 0,2 gegen die Gerade mit der Tangente des Neigungswinkels $-1/2$

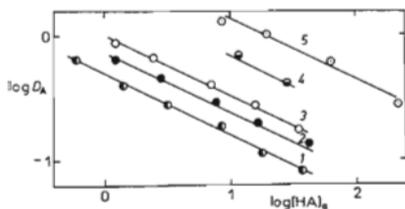


ABB. 2

Bestimmung der Extraktionskonstanten der Molybdato-phosphorsäure

$v_a : v_0 = 1 : 1$, $[\text{HA}]_a$ in g/l. 1 0,1M- HNO_3 (in der wäßrigen Phase), 2 0,2M- HNO_3 , 3 0,4M- HNO_3 , 4 1M- HNO_3 , 5 2M- HNO_3 .

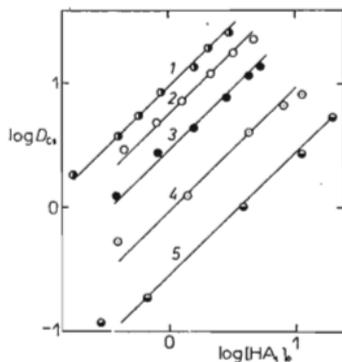


ABB. 3

Verteilung der Cäsiummikromengen in Abhängigkeit von der HA-Gleichgewichtskonzentration in der organischen Phase

$v_a : v_0 = 1 : 1$; $[\text{HA}]_0$ in g/l. Weiter das Gleiche wie in Abb. 2.

zu beobachten. Auf Grund des theoretischen Teils gilt dann, daß $K_{\text{HA}}^0 \cdot 0,2 > 2,4 \cdot 10^{-3}$ und $pK_{\text{HA}}^0 < 1,4$. Dieser niedrige pK^0 -Wert wird durch die Messung der Äquivalenzleitfähigkeit der HA-Lösungen in Nitrobenzol, die in Grenzen von ca 10–40 g HA/l praktisch konstant ist, bestätigt.

Die Extraktion von Cäsiummikromengen in Abhängigkeit von der HA-Gleichgewichtskonzentration in der organischen Phase ist in Abb. 3 angegeben. Da es sich in unserem Fall um die Extraktion einer starken einbasischen Säure in Nitrobenzol handelt und damit also gilt, daß $[\text{H}^+]_0 = [\text{A}]^-_0$, kann das Verteilungsverhältnis D_{Cs} als

$$\log D_{\text{Cs}} = \log K_{\text{H}}^{\text{Cs}} - \log [\text{H}^+]_a + \log [\text{A}^-]_0 \quad (3)$$

ausgedrückt werden.

Die Korrektheit des vorgeschlagenen Mechanismus der Cäsiummikromengenextraktion wird wiederum durch die Werte der Extraktionsaustauschkonstanten K_{H}^{Cs} (Tab. II) bestätigt. Das mäßige Sinken der K_{H}^{Cs} -Werte mit wachsender Ionenstärke der wäßrigen Phase wurde auch in anderen Systemen beobachtet. Was den absoluten Wert der Konstante K_{H}^{Cs} anbelangt, stimmt unser Wert $\log K_{\text{H}}^{\text{Cs}} = 3,37$ ($I \rightarrow 0$) sehr gut mit den Angaben von Tribalat und Grall¹⁵ überein ($\log K_{\text{H}}^{\text{Cs}} = 3,36$ bei der Extraktion des Anions J_5^-), ist aber ungefähr um 0,3–0,4 Einheiten in der logarithmischen Skala höher als die auf Grund der potentiometrischen Bestimmung des H^+ -Ions in der organischen Phase^{10,11} gewonnenen Angaben. Eine definitive Schlußziehung hinsichtlich der Größe dieses Wertes kann erst dann vorgenommen werden, wenn die Zusammensetzung des Molybdato-phosphorsäurekomplexes in der Nitrobenzolphase eindeutig bekannt sein wird und mehr Systeme durch die Methode der potentiometrischen H^+ -Ionen titration in der organischen Phase sowie auch mittels des in dieser Arbeit angedeuteten Verfahrens untersucht wurden.

Die Molybdato-phosphorsäure geht also im weiten Konzentrationsbereich in Form eines einwertigen Anions in das Nitrobenzol über, wobei sich die ihm entsprechende Säure in Nitrobenzol wie eine starke einbasische Säure verhält ($pK_{\text{HA}}^0 < 1,4$). Die Extraktionskonstante der

TABELLE I

Extraktionskonstanten der Molybdato-phosphorsäure im System Wasser–Nitrobenzol^a

$I, \text{ mol HNO}_3/\text{l}$	0,1	0,2	0,4	1	2
$\log K^{\text{H}^+, \text{A}^-}$	–2,96	–2,88	–2,92	–2,68	–2,38

^a Anion A^- wird in dieser Arbeit als identisch mit $\text{H}_6\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)^-$ angenommen.

TABELLE II

Extraktionsaustauschkonstanten der Reaktion $\text{Cs}_a^+ + \text{H}_0^+ \rightleftharpoons \text{Cs}_0^+ + \text{H}_a^+$ im untersuchten System

$I, \text{ mol HNO}_3/\text{l}$	0,1	0,3	0,4	1	2
$\log K_{\text{H}}^{\text{Cs}}$	3,34	3,41	3,42	3,32	3,10

Molybdato-phosphorsäure ist $\log K = -2.94$ und die Extraktionskonstante des Cäsiummolybdato-phosphats ist ungefähr um drei Größenordnungen höher. Die Tatsache, daß die Cäsiummikromengen trotzdem verhältnismäßig wirkungsvoll in die organische Phase übergehen, kann auf Grund der in der vorhergegangenen Mitteilung³ eingehender erörterten Konzeption der Grenzverteilungsverhältnisse erläutert werden. Dieser Konzeption zufolge kann auch die Tatsache erklärt werden, daß das Verteilungsverhältnis des Cäsiums mit wachsendem Cäsiumgehalt im System⁸ absinkt.

Interessant ist der Umstand, daß die Molybdato-phosphorsäure trotz des großen Anionenvolumens eine nur geringe Affinität zur Nitrophenzolphase zeigt (der Wert der Extraktionskonstanten des Anions liegt zwischen der Extraktionskonstanten des Pikrat-anions³ und des J_3^- -Anions¹⁵). Scheinbar könnte sich hier die stärkere Interaktionen mit dem Wassermolekül, derzufolge sich hochgesättigte Molybdato-phosphorsäurehydrate im festen Zustand bilden, einen bestimmten Einfluß ausüben.

LITERATUR

1. Rais J., Kyrš M., Pivoňková M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30, 611 (1968).
2. Rais J., Kyrš M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31, 2903 (1969).
3. Rais J., Selucký P.: diese Zeitschrift, im Druck.
4. Kyrš M., Podešva S.: *Ž. Neorgan. Chim.* 8, 499 (1963).
5. Vdovenko V. M., Buljanica L. S.: *Radiochimija* 6, 385 (1964).
6. Smit J. van R., Pummery F. C. W.: Report AERE-R 4039 (1962).
7. Kyrš M., Podešva S.: *Anal. Chim. Acta* 27, 183 (1962).
8. Rais J., Podešva S., Kyrš M.: *Anal. Chim. Acta* 36, 90 (1966).
9. Rais J., Podešva S., Kyrš M.: *Proc. Radiochemical Conference*, Starý Smokovec, October 1965. Institute of Nuclear Research, Řež.
10. Rais J., Kyrš M.: *Proc. Int. Conference on Solvent Extraction Chemistry*, S. 595. North Holland, Amsterdam 1967.
11. Rais J., Kyrš M.: diese Zeitschrift 34, 949 (1969).
12. Diamond R. M., Tuck D. G.: *Extraction of Inorganic Compounds Into Organic Solvents*, S. 39. Interscience, New York-London 1960.
13. Sillén L. G.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 9, 93 (1959).
14. Souchay P.: *Polyanions et Polycations*, S. 52. Gauthier-Villars, Paris 1963.
15. Tribalat S., Grall M.: *Compt. Rend.* 263, 399 (1966).

Übersetzt von F. Grundfestová.