

EXTRAKTION VON NIOB MIT HILFE EINIGER 1-PHENYL-3-METHYL-4-ACYL-5-PYRAZOLONE

O. NAVRÁTIL

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

Eingegangen am 2. Juni 1972

Es wurde die Verteilung von Nb(V) zwischen einer Chlorwasserstoffsäure und Lösungen von 1-Phenyl-3-methyl-4-acyl-5-pyrazolonen (HA) in Benzol enthaltenen wäßrigen Phase untersucht, wobei Acyl = Äthoxycarbonyl, Acetyl, Benzoyl, Butyryl, Capronyl und Capryl bezeichnet. Es wurde die Abhängigkeit des Verteilungsverhältnisses des Niobs von der Azidität der wäßrigen Phase, von der analytischen Konzentration der angeführten Reagentien und einiger Alkohole als Zusätze geprüft. Als Voraussetzung galt die Bedingung, daß Niob aus einem starksauren Medium der wäßrigen Phase überwiegend in Form von *n* ionenassoziierten Komplexen vom Typ $(RH^+, NbOCl_4 \cdot nS^-)$ extrahiert wird, wo R eine Base und S solvatisierende, bzw. hydratisierende Teilchen bezeichnet. Die Extrahierbarkeit ist im Bereich von 7–9M-HCl in der wäßrigen Phase optimal und steigt in der Reihenfolge Äthoxycarbonyl < Acetyl < Benzoyl < Butyryl < Capronyl \cong Capryl. Zusatz von *n*-Butyl-, bzw. Isoamylalkohol erhöht markant die Niobextraktion hauptsächlich dadurch, daß die Wassermoleküle, die das Anion des zu extrahierenden Ionenpaares hydratisieren, verdrängt werden.

Von den in der analytischen Niobchemie wichtigen chelatbildenden Reagentien sind jene bedeutender, die Sauerstoff als Donoratom enthalten. Dies wird durch die weitgehende Verwendung von polyphenolischen Verbindungen, aliphatischen und aromatischen Säuren, Hydroxyketonen, Diketonen sowie von Hydrochinon-, *N*-Arylhydroxylamin- und Arylhydroxamsäurederivaten bei der Niobbestimmung bewiesen¹. Aus der Reihe der β -Diketone wurde dem Acetylaceton^{2–4}, Benzoylaceton⁵, Thenoyltrifluoracetone^{6,7} und 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolon^{8,9} Aufmerksamkeit geschenkt. Die Zusammensetzung und Stabilität der entstandenen Komplexverbindungen wurden im Zweiphasensystem unter Verwendung von β -Diketonen nicht eingehender untersucht. Lediglich im alkoholischen Medium in Abwesenheit von Wasser wurden Komplexe mit der Zusammensetzung $NbX_2Acac(OR)_2$ identifiziert, wo X = Cl, Br, Acac = Acetylaceton und R = C₂H₅, CH₃ (siehe³). Analoge Komplexe im wasserfreien Medium wurden auch bei Verwendung anderer β -Diketone gewonnen¹⁰. Insofern die Niobextraktion aus starksaurem Medium untersucht wurde^{5–9}, wurde festgestellt, daß mit steigender Azidität der wäßrigen Phase allgemein die Extrahierbarkeit des Niobs wächst und im Bereich von 6–8M-HCl, bzw. 10M-HNO₃ Optimalwerte erreicht. Eine wichtige Rolle spielt hierbei die Gegenwart

einiger sauerstoffhaltiger organischen Verbindungen vom Alkohol- oder Ketontyp^{7,9}, wobei von diesen Substanzen die extrahierten Komplexe offensichtlich solvatisiert und die Werte der Verteilungshältnisse um einige Größenordnungen erhöht werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und Apparate

Die Herstellungsmethode und Reinigung der 4-Acyl-5-pyrazolone (HA) wurden von Jensen¹¹ beschrieben (Acyl im HA-Molekül ist Acetyl, Äthoxycarbonyl, Butyryl, Capronyl, Capryl und Benzoyl). Die übrigen Chemikalien waren analysenreine Präparate. Das verwendete n-Butanol wurde vorher destilliert.

Die radioaktive ⁹⁵Nb-Arbeitslösung mit dem Träger ($1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) wurde aus trägerlosem ⁹⁵Nb-Oxalat (Produkt der UdSSR) durch Zusatz einer definierten Niobmenge in konz. HCl, Fällern mit Ammoniak, Zentrifugieren des Niederschlags und dessen Lösen in konz. Chlorwasserstoffsäure hergestellt. Die trägerfreie ⁹⁵Nb-Arbeitslösung enthielt $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ Oxalsäure, deren Endkonzentration in der wäßrigen Phase sich in Grenzen von $5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$ bewegte.

Die Aktivität der Arbeitslösungen bewegte sich in Grenzen von 2–20 $\mu \text{ Ci/ml}$. Die Gammastrahlung wurde mit Hilfe der Sonde NAQ 232 (Tesla, Liberec) zusammen mit dem Zähler VA-M-15D (Vakutronik, Dresden) gemessen.

Arbeitsgang

Gleiche Volumina der wäßrigen und organischen Phase (5 ml) wurden 12 Stunden bei Raumtemperatur ($20 \pm 1^\circ \text{C}$) in Reagenzgläsern mit Schliffstopfen gemischt. Diese Zeit erwies sich auf Grund vorhergehender Messungen zur Einstellung des Extraktionsgleichgewichts als hinreichend. Nach Trennung der Phasen wurde aus jeder von ihr der aliquote Anteil von 2 ml entnommen und in 5 ml-Glasampullen im NaI(Tl)-Hohlkristall gemessen. Aus diesen Angaben wurde das Verteilungsverhältnis D_{Nb} berechnet.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Abb. 1 ist die Niobverteilung in der wäßrigen Phase, die verschiedene Mengen HCl und $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ HA-Lösung in Benzol bei Gegenwart von 4 Vol. % n-Butanol enthält, angeführt. Zu Vergleichszwecken wird hier auch die Kurve gezeigt, die der Verteilung des Niobs ohne HA-Zusatz in Gegenwart von 4% n-Butanol und die Kurve in Gegenwart von $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Tetra-n-heptylammoniumchlorid (R_4NCl) ohne n-Butanol (BuOH) entspricht. Die Extraktionskurven der Abhängigkeit $\log D_{\text{Nb}} = f/c_{\text{HCl}}$ enthalten offensichtlich in allen Fällen im Bereich $c_{\text{HCl}} = 7 - 9 \text{ M}$ ein ausgeprägtes Maximum, wobei sich der Wert $\log D_{\text{Nb}}$ im Maximum gegenüber den Werten im Bereich $c_{\text{HCl}} = 1 - 2 \text{ M}$ zumindest um drei Größenordnungen unterscheidet und in der Reihenfolge Äthoxycarbonyl < Acetyl < Benzoyl < Butyryl < Capronyl \cong Capryl steigt. In Gegenwart von R_4NCl (ohne HA) und auch in Gegenwart von n-Butanol allein haben die Extraktionskurven analogen Verlauf. Die Niobextraktion in Benzol allein ist vernachlässigbar ($\log D \leq -3$) und ohne Andeutung eines Maximums.

Da die Niobextraktion von den zugegebenen aliphatischen Alkoholen im merklichen Maß beeinflusst wird, wurde ihr Einfluß selbständig untersucht. Am wirkungsvollsten erweisen sich bei Verwendung von Benzol als organischer Phase *n*-Butyl- und Isoamylalkohol. In Abb. 2 wird die Abhängigkeit der Niobextraktion aus einer stark-sauren wäßrigen Phase (HCl) auf die analytische Alkoholkonzentration, und zwar sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von HA untersucht. Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, kann Niob auch in Abwesenheit von HA merklich extrahiert werden; für $c_{\text{HCl}} = 7,87\text{M}$ und 4 Vol. % Alkohol ist der Wert $\log D_{\text{Nb}}$ gleich $-0,10$ in Butylalkohol, bzw. $0,45$ in Isoamylalkohol. In Gegenwart von $3 \cdot 10^{-3}\text{M}$ -Benzoylderivat und 4 Vol. % BuOH in der organischen Phase für $c_{\text{HCl}} = 7,16\text{M}$ steigt der Wert $\log D_{\text{Nb}}$ auf $1,95$, also um zwei Größenordnungen; der Richtungskoeffizient der angeführten Abhängigkeit $\log D_{\text{Nb}} = f(c_{\text{BuOH}})$ ist gleich dem Wert $1,2$. In Abb. 3 ist die Abhängigkeit

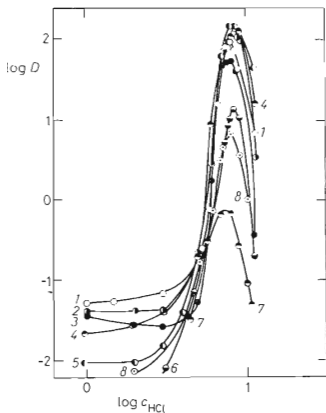


Abb. 1

Einfluß der analytischen Chlorwasserstoff-säurekonzentration von der Verteilung des Nb(V) zwischen die wäßrige Phase und die HA-, BuOH- und R_4NCl -Lösung in Benzol bei Gegenwart von 4 Vol. % BuOH und $3 \cdot 10^{-3}\text{M}$ -HA in der organischen Phase

4-Acyl = Kurve 1 ○ Benzoyl, 2 ● Butyryl, 3 ● Acetyl, 4 ● Capronyl, 5 ● Capryl, 6 ● Äthoxycarbonyl, 7 ● ohne HA. Ohne BuOH: Kurve 8 ○ $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ - R_4NCl .

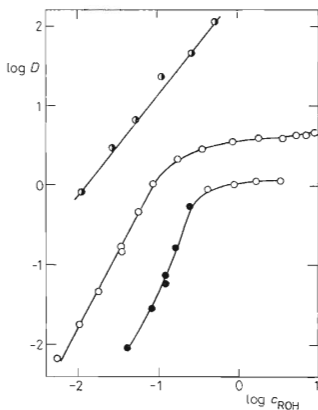


Abb. 2

Einfluß der analytischen Konzentration des zugegebenen Alkohols (ROH) auf die Verteilung des Nb(V) zwischen die wäßrige und organische Phase

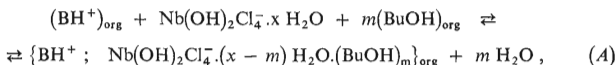
$c_{\text{HCl}} = 7,16\text{M}$; ○ 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolon in Benzol, BuOH; $c_{\text{HCl}} = 7,87\text{M}$; ○ Isoamylalkohol, ● BuOH.

der Werte $\log D_{\text{Nb}}$ vom Logarithmus der analytischen Konzentration, von HA, bzw. von R_4NCl und für $c_{\text{HCl}} = 7,87-8,00\text{M}$ angeführt. Der Richtungskoeffizient der Abhängigkeit für HA wird von der Alkoholgegenwart beeinflusst. Für Benzoyl-, Butyryl- und Äthoxycarbonylderivate hat ihr geradliniger Teil den Wert $0,9-1,2$, wenn die organische Phase 4% BuOH enthält. Bei höheren analytischen Konzentrationen der 4-Benzoyl- und 4-Butyrylderivate zeigt sich bei den Kurven eine deutliche Tendenz zur Plateau-Bildung. In Abwesenheit von BuOH zeigt der Richtungskoeffizient der angeführten Abhängigkeiten für das Benzoyl- und Butyrylderivat den Wert $1,9-2,1$. Zum Unterschied von HA verhält sich das quartäre Salz etwas abweichend. Auch in Abwesenheit von BuOH verläuft die Niobextraktion vergleichbar mit der des HA; der erreichte Richtungskoeffizient weist den Wert von 1,0 auf. Die in Abb. 1-3 angeführten Extraktionskurven wurden zu Kontrollzwecken einerseits bei Verwendung von ^{95}Nb mit Träger im HCl-Medium ($4-10,8\text{M}$) andererseits in trägerfreier Form im Oxalsäuremedium gewonnen. In beiden Fällen war der Verlauf aller Abhängigkeiten identisch, so daß vorausgesetzt werden kann, daß Niob bei der verwendeten Oxalsäurekonzentration im starksauren Medium (HCl) in Form von das Oxalatanion nicht enthaltenden Teilchen extrahiert wird.

Wie aus den bisherigen Kenntnissen der Zusammensetzung der Nioblösungen im Chlorwasserstoffsäuremedium¹ hervorgeht, muß auf Grund der Lösungsazidität die Gegenwart der Teilchen $[\text{Nb}(\text{OH})\text{Cl}_3]^+$, $[\text{Nb}(\text{OH})_2\text{Cl}_3]$ und $[\text{Nb}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^-$ in Betracht gezogen werden und es kann selbst die Gegenwart des Teilchens $[\text{Nb}(\text{OH})_2\text{Cl}_5]^{2-}$ nicht ausgeschlossen werden. Im starksauren Medium (HCl) kann lediglich mit der Gegenwart von einkernigen Komplexen gerechnet werden^{12,13}. Wie festgestellt wurde, wird Niob bei Gegenwart protonisierter organischer Basen in Form von Ionenassoziaten des Typs $\{\text{BH}^+, \text{Nb}(\text{OH})_2\text{Cl}_4^-\}$ extrahiert, wo B eine Base ist. Auf diese Weise wird beispielsweise Niob aus dem Medium $10,5\text{M-HCl}$ mit Hilfe von Tribenzylamin extrahiert¹⁴. Das Teilchen $\text{Nb}(\text{OH})_2\text{Cl}_4^-$ wurde bei den angeführten Aziditäten auch mittels anderer Methoden^{15,16} identifiziert. Analoge Bedingungen herrschen auch bei der Applikation von TBP (siehe¹⁷) und anderen sauerstoffhaltigen Reagentien vom Alkohol- und Ketontyp; hier wird der Oxoniummechanismus der Extraktion des Anions $\text{Nb}(\text{OH})_x\text{Cl}_y^-$ vorausgesetzt.

Die Frage der Koordinationszahl des Niobs in wäßrigen Lösungen ist vorläufig nicht vollkommen eindeutig beantwortet, die bisherigen Ergebnisse einer Reihe von Arbeiten bestätigen jedoch, daß sie überwiegend gleich acht ist (siehe¹). Zieht man diese Tatsachen in Betracht, dann ist es korrekter, das oben angeführte Anion als $\text{Nb}(\text{OH})_x\text{Cl}_y(\text{H}_2\text{O})_z(\text{org})_w$ zu definieren, wo $x + y + z + w = 8$ und org das Extraktionsmittel, bzw. das Lösungsmittel ist. Auf Grund der in Abb. 1-3 angeführten Ergebnisse und der Annahme der HA-Protonisierung im starksauren Medium ($7-9\text{M-HCl}$), wenn z. B. für 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolon $K_{\text{H}_2\text{A}^+} = \frac{[\text{H}][\text{HA}]}{[\text{H}_2\text{A}^+]} = 10^{0,28}$ für $I = 1,0$ (siehe¹⁸), kann die Niobextraktion in Benzol aus dem Medium $7-8\text{M-HCl}$ in Gegenwart der Base B und des entsprechen-

den, das Wasser verdrängenden Alkohols nach der Beziehung (A) geschrieben werden



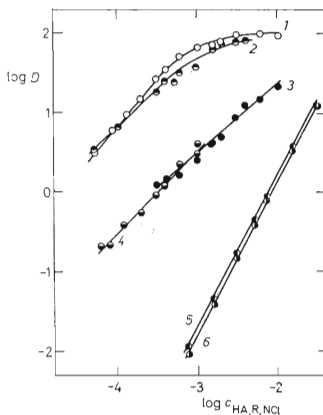
wo der Index org die Gegenwart des gegebenen Teilchens in der organischen Phase ausdrückt. Als protonisierte, in der organischen Phase als Chlorid gegenwärtige Base BH^+ können auf Grund des verwendeten Systems, beispielsweise die Teilchen H_2A^+ , BuOH_2^+ oder R_4N^+ verstanden werden. Die Tatsache, daß die geradlinige Abhängigkeit $\log D_{\text{Nb}} = f(c_{\text{HA}})$ in Abwesenheit von Alkohol den Richtungskoeffizienten 2 aufweist, kann auf zweierlei Weise erklärt werden. Entweder es bildet sich der Komplex vom Typ $\{(\text{H}_2\text{A}^+)_2, \text{Nb}(\text{OH})_2\text{Cl}_5^{2-}, x \text{H}_2\text{O}\}$ oder es tritt das zweite HA-Teilchen in den Komplex in der Weise ein, daß es das Wasser verdrängt, also $\{\text{H}_2\text{A}^+, \text{Nb}(\text{OH})_2\text{Cl}_4^- \cdot (x - 1) \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HA}\}$. Auf Grund der bisherigen Ergebnisse kann nicht entschieden werden, welche Alternative wahrscheinlicher ist; die Extraktion der ionenassoziierten Komplexe, deren Teilchen eine über eins liegende Ladung aufweisen, ist jedoch im allgemeinen viel weniger wahrscheinlich¹⁹.

Wie aus Abb. 2 weiter hervorgeht, ist die Zahl der BuOH-Moleküle (d. i. m), die bei Gegenwart von HA im Medium von 7–8M-HCl in den zu extrahierenden Komplex treten, gleich eins. Die Frage hinsichtlich der Zahl der dem Niobzentralatom koordinierten Wassermoleküle ist damit nicht beantwortet. Ihre vollkommene

Abb. 3

Einfluß der analytischen HA- und R_4NCl^- Konzentration auf die Verteilung des Nb(V) zwischen die wäßrige Phase und die HA-, BuOH- und R_4NCl^- -Lösung in Benzol

In Gegenwart von 4 Vol. % BuOH: $c_{\text{HCl}} = 8,00\text{M}$; Kurven 1 und 3: 4-Acyl = \circ Butyryl, \bullet Äthoxycarbonyl; $c_{\text{HCl}} = 7,16\text{M}$, Kurve 2: \ominus Benzoyl. Ohne BuOH: $c_{\text{HCl}} = 8,00\text{M}$, Kurven 5 und 6: 4-Acyl = \circ Butyryl, \bullet Benzoyl; $c_{\text{HCl}} = 7,87\text{M}$ Kurve 4: \ominus R_4NCl .



Verdrängung kann nicht eindeutig vorausgesetzt werden. Dies geht aus der Untersuchung der Abhängigkeit $\log D_{\text{Nb}} = f(c_{\text{R}_4\text{NCl}})$ bei der Extraktion in Abwesenheit von HA hervor, wo der extrahierte Komplex offensichtlich die Zusammensetzung $\{\text{R}_4\text{N}^+, \text{Nb}(\text{OH})_2\text{Cl}_4^- \cdot x \text{H}_2\text{O}\}$ aufweist. Die untersuchten 4-Acyl-5-pyrazolone wirken also bei der Niobextraktion aus einem Chlorwasserstoffsäuremedium mit höherer Konzentration nicht wie chelatbildende Reagentien¹. Die angeführten Reagentien bringen ihre Chelatisierungseigenschaften nicht zur Geltung, es werden jedoch die Ionenpaare extrahiert und sind offensichtlich von den $\text{p}K_{\text{H}_2\text{A}^+}$ -Werten und von der Löslichkeit der einzelnen Ionen-assoziierten Komplexe in Benzol abhängig.

Abschließend spreche ich Herrn J. Smola für die technische Mitarbeit meinen Dank aus.

LITERATUR

1. Lassner E., Püschel R.: *Chelates in Analytical Chemistry*, S. 213. M. Dekker, New York 1969.
2. Babko A. K., Štokalo M. I.: *Ukr. Chim. Ž.* 29, 1079 (1963).
3. Djordjevič C., Katovic V.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25, 1099 (1963).
4. Suzuki N., Omori T.: *Bull. Chem. Soc. Japan* 35, 515 (1962).
5. Ozerova G. P., Melčakova N. V., Nosova L. I., Peškova V. M.: *Věst. Mosk. Gos. Univ.* 1968, 89.
6. Jurriaanse A., Moore F. L.: *Anal. Chem.* 39, 494 (1967).
7. Moore F. L.: *Anal. Chem.* 31, 1148 (1959).
8. Sizoněnko N. T., Zolotov Ju. A.: *Ž. Anal. Chim.* 24, 1341 (1969).
9. Navrátil O., Jensen B. S.: *J. Radioanal. Chem.* 5, 313 (1970).
10. Johnson R. C.: *US Clearinhouse Fed. Sci. Tech. Inform.*, AD 1970, 714701; *Chem. Abstr.* 75, 14431 (1971).
11. Jensen B. S.: *Acta Chem. Scand.* 13, 1668 (1959).
12. Gridčina G. V.: *Ž. Neorgan. Chim.* 8, 634 (1963).
13. Ivanov N. A., Alimarin I. P., Gibalo I. M., Bebič G. F.: *Izv. Akad. Nauk UdSSR, Ser. Chim.* 1970, 2664.
14. Omori T., Suzuki N.: *Bull. Chem. Soc. Japan* 35, 1633 (1962).
15. Huffman E. H., Iddings G. M.: *J. Am. Soc.* 74, 4714 (1952).
16. Kanzelmeyer J. H., Ryan J., Freund H.: *J. Am. Chem. Soc.* 78, 3020 (1956).
17. Starcev V. N., Sannikov Ju. I., Stroganov S. S., Krylov E. I.: *Ž. Neorgan. Chim.* 13, 1608 (1968).
18. Zolotov Ju. A., Lambrev V. G., Čmutova M. K., Sizonenko N. T.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 165, 117 (1965).
19. Marcus Y., Kertes A. S.: *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*, S. 189. Wiley, New York 1969.

Übersetzt von K. Grundfest.