

SYNERGISMUS BEI DER EXTRAKTION EINIGER CHELATOKOMPLEXE
DES 1-PHENYL-3-METHYL-4-BENZOYL-5-PYRAZOLONS

O. NAVRÁTIL und Z. MIKULEC*

*Institut für theoretische und physikalische Chemie,
Purkyně-Universität, 611 37 Brno*

Eingegangen am 18. Juli 1972

In den letzten Jahren wurde die Verteilung der Komplexe des Kobalts, Cers und Europiums mit 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolon (HA) zwischen Benzol, bzw. Toluol und die wäßrige Phase mit der Ionenstärke 0,1 untersucht. In die organische Phase wurden die Komplexe des CoA_2 , EuA_3 und CeA_3 , für $c_{\text{HA}} \geq 0,02\text{M}$ auch die Komplexe des $\text{CoA}_2 \cdot \text{HA}$ und $\text{EuA}_3 \cdot \text{HA}$ extrahiert. Es wurden die entsprechenden Extraktionskonstanten der untersuchten Komplexe bestimmt. Es wurde der auf die Extraktion der angeführten Elemente wirkende Einfluß von Tri-n-butylphosphat, Triäthylhexylphosphat, Tri-n-butylphosphinoxid, Tri-n-oktylphosphinoxid, Chinolin und Isoamylalkohol als Zusätze (S) untersucht. Starke synergistische Effekte bei allen Systemen verursacht Tri-n-butylphosphinoxid und Tri-n-oktylphosphinoxid, die übrigen Zusätze wirken entweder synergistisch oder beim Cer auch antagonistisch. Zum ursprünglichen Komplex sind ein oder zwei Moleküle (S) addiert. Es wurden die entsprechenden Additionskonstanten bestimmt.

In den letzten Jahren gewann 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolon (HA) an Wichtigkeit als chelatbildendes Reagens bei Extraktionen. Es ist dem 2-Theonyltrifluoraceton vergleichbar, hinsichtlich einiger Eigenschaften verdient es sogar den Vorrang; die Werte der Extraktions- und Verteilungskonstanten seiner Komplexe sind groß. In Gegenwart der entsprechenden elektroneutralen Verbindungen vom Donatortyp wurde bei einigen untersuchten Systemen mit HA ein synergistischer Effekt beobachtet; seine Ursache kann hauptsächlich im Austausch der an das Zentralatom, beispielsweise an das des Wassers, koordinierten ursprünglichen Moleküle, für Moleküle, durch die die Stabilität, bzw. Löslichkeit der untersuchten Komplexverbindung in der organischen Phase erhöht wird^{1,2}, erblickt werden.

Die Kobaltextraktion mit Hilfe von HA in Isoamylalkohol wurde vom Gesichtspunkt des synergistischen Effektes aus¹ durch Einfluß des Tri-n-butylphosphats (TBP) und Tri-n-oktylphosphinoxids (TOPO) untersucht und von diesem Aspekt aus wurden auch die Lösungs-paare überprüft. Von den Autoren wird vorausgesetzt, daß der Komplex mit der Zusammensetzung CoA_2 in Isoamylalkohol (i-AmOH), bzw. Benzol, der Komplex mit der Zusammensetzung $\text{CoA}_2 \cdot \text{S}$ in Gegenwart von S extrahiert wird; es wurden die entsprechenden Extraktions- und Additionskonstanten bestimmt. Von den Seltenerden wurde die Aufmerksamkeit aus praktischen Gründen hauptsächlich auf das Europium gelenkt. Wie bei Verwendung von Cyclohexan und einigen Alkoholen als organische Phase festgestellt wurde, wird der Komplex mit der Zusammensetzung EuA_3 aus dem Salpetersäuremedium extrahiert; in Gegenwart von TBP, TOPO, bzw.

* Jetzige Adresse: Forschungsinstitut für Eisenmetallurgie, Dobrá, okr. Frýdek-Místek.

Alkoholen, wird desweiteren die Extraktion der Komplexe $\text{EuA}_3 \cdot 2\text{S}$ sowie $\text{EuA}_2(\text{NO}_3) \cdot 2\text{S}$ vorausgesetzt^{3,4}. Beim TBP wurden die entsprechenden Additionskonstanten bestimmt⁵. Einige untersuchten dreiwertigen Transurane verhielten sich analog^{3,5,6}. Ähnlich wurde auch die Zusammensetzung des in Chloroform extrahierten Komplexes, CeA_3 (siehe⁷), und des Komplexes, CeB_3 , bestimmt, wo HB das 1-Phenyl-3-methyl-4-theonyl-5-pyrazolon bezeichnet⁸.

Gegenstand dieser Arbeit ist die Verteilung von Co(II) zwischen die HA-Lösungen in Benzol und die wäßrige HClO_4 - und NaClO_4 -Lösung sowie die Verteilung von Eu(III) und Ce(III) zwischen HA-Lösungen in Toluol und die wäßrige HNO_3 - und NaNO_3 -Lösung mit der Ionenstärke von 0,1 in Abhängigkeit vom pH-Wert und weiter zwischen dieselben flüssigen Phasen in Abhängigkeit von der analytischen S-Konzentration bei konstantem pH-Wert. Als S wurde TBP, Triäthylhexylphosphat (TEHP), Tri-n-butylphosphinoxid (TBPO), TOPO, Chinolin (chin) und i-AmOH herangezogen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und Apparat

Die Herstellung und Reinigung von HA wurden früher beschrieben⁹. Seine Lösungen sowie die S-Lösungen in Benzol, bzw. Toluol wurden aus präzisen Einwaagen hergestellt. Die übrigen Chemikalien waren analysenreine Präparate; Chinolin und Isoamylalkohol wurden vorher destilliert, TBP und TEHP wurden erst in 1M-NaOH und dann in Wasser aufgenommen. Der pH-Wert der wäßrigen Phase wurde mit Hilfe einer Lösung von HClO_4 , NaClO_4 , HNO_3 , NaNO_3 und NaOH so eingestellt, daß $I = 0,1$. Die radioaktive Arbeitslösung wurde folgendermaßen hergestellt: $^{60}\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ durch Lösen der entsprechenden Metallmenge von ^{60}Co (Erzeugnis der UdSSR) in Perchlorsäure. Seine Anfangsaktivität und -konzentration in der wäßrigen Phase betrug $0,4 \mu\text{Ci/ml}$ und $4,4 \cdot 10^{-6}\text{M}$. Die Lösung von $^{152+154}\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ wurde durch Lösen von $^{152+154}\text{Eu}_2\text{O}_3$ (Institut für Kernforschung, Řež) in Salpetersäure hergestellt, die Anfangsaktivität und -konzentration in der wäßrigen Phase belief sich auf $0,016 \mu\text{Ci/ml}$ und $4,6 \cdot 10^{-7}\text{M}$, die Lösung von $^{144}\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ wurde durch Verdünnen eines handelsüblichen, zugänglichen Präparats (DDR) gewonnen. Die Anfangsaktivität und -konzentration in der wäßrigen Phase betrug $0,032 \mu\text{Ci/ml}$ und $1,0 \cdot 10^{-8}\text{M}$.

Die Gamma-Strahlung wurde mit Hilfe der Sonde NAQ 232 (Tesla, Liberec) zusammen mit dem Rechner VA-M-15 D (Vakutronik, Dresden) gemessen. Zur pH-Messung der wäßrigen Phase diente eine Glaselektrode, eine gesättigte Kalomel-Beziehungselektrode und der Apparat OP-205 (Radelkis, Ungarn); seine Eichung wurde mittels des mit dem Apparat gelieferten Puffers durchgeführt.

Arbeitsgang

Das gleiche Volumen der wäßrigen und organischen Phase (10 ml) wurde 12(Eu, Co), bzw. 24 Std. (Ce) bei $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ gemischt. Diese Zeitdauer war auf Grund der vorhergehenden Messung zur Einstellung des Extraktionsgleichgewichts ausreichend. Nach Trennen der Phasen wurde aus jeder Phase ein aliquoter Anteil von 2 ml entnommen und seine Aktivität in 5 ml Glasampullen im NaI(Tl) -Hohlkristall gemessen. Die Cer-Proben wurden zwecks Einstellung des

radioaktiven Gleichgewichts ^{144}Ce - ^{144}Pr vor der Messung mindestens 4 Stunden abstehen gelassen. Im verbliebenen Volumen der wäßrigen Phase wurde der pH-Wert gemessen. Das Verteilungsverhältnis von Co, Eu und Ce (D) wurde aus dem Aktivitätsverhältnis beider Phasen berechnet.

Berechnung der Extraktions-, Additions- und Stabilitätskonstanten der untersuchten Komplexe

Die Bestimmung der Zusammensetzung der extrahierten Komplexe sowie der Extraktions-, Additions- und Stabilitätskonstanten der einzelnen Komplexe wurde auf Grund der Kenntnis der Extraktion des allgemeinen Komplexes durchgeführt^{10,11}; zur Berechnung der Stabilitätskonstanten diente die Dyrssen-Sillén'sche Methode zweier Parameter¹² und die Ledensche Methode¹³.

Nach Extraktion des einfachen Komplexes vom Typ MA_n gilt die Extraktionskonstante

$$K_{\text{ex}} = ([\text{MA}_n]_{\text{org}} [\text{H}^+]) / ([\text{M}^{n+}] [\text{HA}]_{\text{org}}^n), \quad (1)$$

wo der Index „org“ die Gegenwart der gegebenen Komponente in der organischen Phase bedeutet, während es sich bei den Zeichen ohne Index um Komponenten in der wäßrigen Phase handelt.

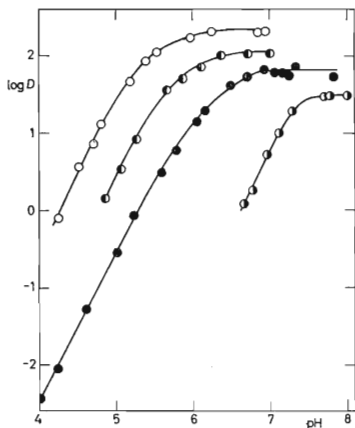


ABB. 1

Verteilung des Kobalts zwischen die HA-Lösungen in Benzol und die 0,1M- NaClO_4^- , HClO_4^- , bzw. NaOH -Lösung

c_{HA} : ○ 0,1M, ● 0,05M, ● 0,02M, ○ 0,002M.

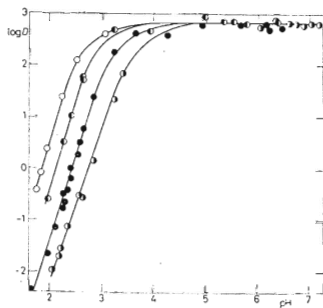


ABB. 2

Verteilung des Cers zwischen die HA-Lösungen in Toluol und die 0,1M- NaNO_3^- , HNO_3^- , bzw. NaOH -Lösung

c_{HA} : ○ 0,1M, ● 0,05M, ● 0,02M, ○ 0,01M.

Falls an das Zentralatom weitere nichtdissoziierte HA-Moleküle gebunden sind, ist die entsprechende Extraktionskonstante gleich

$$K_{ex} \cdot \kappa_r = \{[MA_n(HA)_r]_{org} [H^+]^n\} / \{[M^{n+}] [HA]_{org}^{n+r}\}, \quad (2)$$

wo $\kappa_r = \{[MA_n(HA)_r]_{org}\} / \{[MA_n]_{org} [HA]_{org}^r\}$ die Additionskonstante bezeichnet. Ist die Konzentration von MA_n in der wäßrigen Phase vernachlässigbar, dann gilt für $r = 0$ und 1

$$K_{ex} = \{D_r([H^+]^n/[HA]_{org}^n)\} (1 + \kappa_1[HA]_{org})^{-1}, \quad (3)$$

wo $D_r = [MA_n]_{org} + [MA_n(HA)_r]_{org} / [M^{n+}]$. Für die Berechnung der Werte der gesamten Stabilitätskonstanten der MA_n -Komplexe in der wäßrigen Phase gilt: Falls in der wäßrigen Phase weder Hydrolyse noch Polymerisation des Kations M^{n+} erfolgt, erhält man eine einzige Kurve der Abhängigkeit $\log D_r - r \log [HA]_{org} = f(pA)$ für verschiedene c_{HA} -Werte.

Wird in die organische Phase ein Komplex extrahiert, der außer dem Rest des chelatbildenden Reagens noch weitere neutrale Teilchen des Donatortyps S (mit Ausnahme des nichtdissoziierten

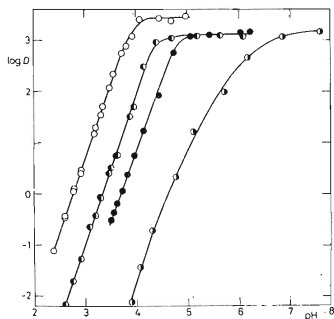


ABB. 3

Verteilung des Europiums zwischen die HA-Lösungen in Toluol und 0,1M-NaNO₃-, HNO₃-, bzw. NaOH-Lösung

c_{HA} : ○ 0,05M, ● 0,02M, ● 0,01M, ● 0,002M.

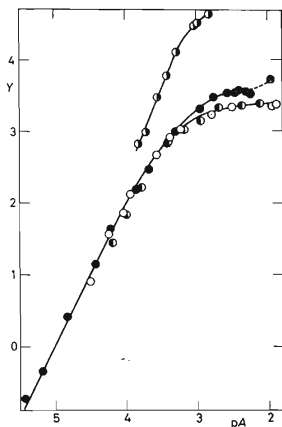


ABB. 4

Verlauf der Abhängigkeit $Y = \log D - \log [HA]_{org} = f(pA)$ für Kobalt

Die Experimentalpunkte haben stets die gleiche c_{HA} -Markierung wie in Abb. 1.

HA) enthält, kann die Extraktion des Zentralatoms durch die den Gleichungen (2) und (3) analoge Beziehung

$$K_{\text{ex}} \alpha_s = ([MA_n S_s]_{\text{org}} [H^+]^n) / ([M^{n+}] [HA]_{\text{org}}^n [S]_{\text{org}}^s), \quad (4)$$

ausgedrückt werden, wo $\alpha_s = ([MA_n S_s]_{\text{org}}) / ([MA_n]_{\text{org}}) [S]_{\text{org}}^s$ die Additionskonstante bedeutet.

Unter der Voraussetzung, daß $[MA_n] \ll [M^{n+}]$, kann für $s = 0, 1$ und 2

$$K_{\text{ex}} = D_s ([H^+]^n / [HA]_{\text{org}}^n) (1 + \alpha_1 [S]_{\text{org}} + \alpha_2 [S]_{\text{org}}^2)^{-1} \quad (5)$$

geschrieben werden. Allgemein kann auch die Bildung gemischter Komplexe vom Typ $MA_n \cdot (HA)_r S_s$ vorausgesetzt werden, das bedeutet, daß die durch die Gleichungen (2), (3) und (4), (5) beschriebene Extraktion simultan verlaufen kann.

Die α_s -Werte können vorteilhaft graphisch aus den Werten der Extraktionskurven bestimmt werden. Die Kurve der Abhängigkeit $D_s D^{-1} = f(\log [S]_{\text{org}})$ hat zwei Asymptoten:

$$\text{für } [S]_{\text{org}} \rightarrow 0: \log D_s [H^+]^n [HA]_{\text{org}}^{-n} = \log K_{\text{ex}} \quad (6)$$

$$\log D_s D^{-1} = 0$$

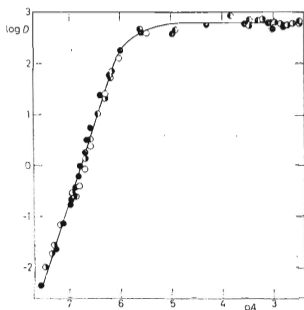


ABB. 5

Verlauf der Abhängigkeit $\log D = f(pA)$ für Cer

Die Experimentalpunkte haben die gleiche c_{HA} -Markierung wie in Abb. 2.

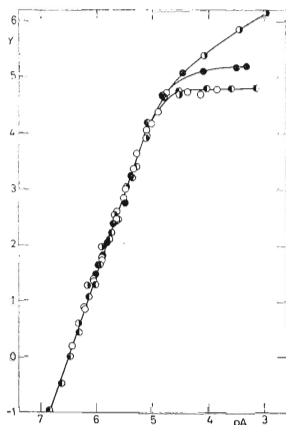


ABB. 6

Verlauf der Abhängigkeit $Y = \log D - \log [HA]_{\text{org}} = f(pA)$ für Europium

Die Experimentalpunkte haben die gleiche Bezeichnung wie in Abb. 3.

$$\text{für } [S]_{\text{org}} \rightarrow \infty: \log D_s [H^+]^n [HA]_{\text{org}}^{-n} = \log K_{c,s} \kappa_s [S]_{\text{org}}^s \quad (7)$$

$$\log D_s D^{-1} = \log \kappa_s [S]_{\text{org}}^s.$$

Analoge Beziehungen gelten auch für die Bestimmung der Konstanten κ_r . Die in den Gleichungen (6) und (7) angeführten Abhängigkeiten können auf Grund des Vergleichs der Experimentalkurven mit einem Satz normaler Kurven ausgewertet werden^{12,14}.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Verteilung des Reagens allein zwischen die organische und wäßrige Phase. Auf Grund der Untersuchung der Abhängigkeit $\log D_{\text{HA}} = f(\text{pH})$ wurden die Werte der Verteilungskonstanten des Reagens $K_{D(\text{HA})}$ und seine Dissoziationskonstanten

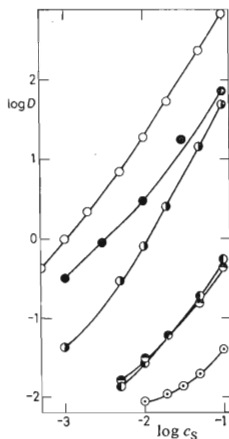


Abb. 7

Einfluß der analytischen S-Konzentration von der Verteilung des Kobalts zwischen die 0,02M HA-Lösung in Benzol und die 0,1M NaClO₄- und HClO₄-Lösung (pH 4,00)

S = ○ TBPO, ● TOPO, ● TBP, ○ chin, ● TEHP, ○ IAOH.

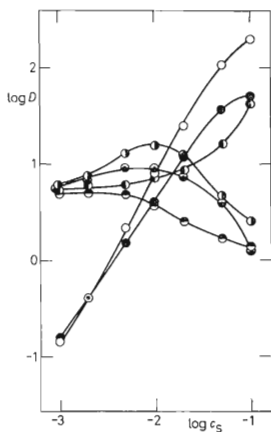


Abb. 8

Einfluß der analytischen S-Konzentration auf die Verteilung des Cers zwischen 0,02M HA-Lösung in Toluol und 0,1M-NaNO₃- und HNO₃ (pH 1,75 TBPO, TOPO, bzw. 2,67 die übrigen)

Die Experimentalpunkte haben dieselbe Markierung wie in Abb. 7.

TABELLE I

Werte der Stabilitätskonstanten der MA_n -Komplexe, der Verteilungskonstanten $K_{D(MA_n)}$ und der Additionskonstanten κ_i (siehe Gleichung (2))

Metall	org. Phase	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$
Co	Benzol	$3,06 \pm 0,05^a$	$6,62 \pm 0,10^a$	—
		$3,10 \pm 0,05^b$	$6,62 \pm 0,10^b$	—
Ce	Toluol	$5,22 \pm 0,20^a$	$11,08 \pm 0,20^a$	$17,58 \pm 0,20^a$
		$5,18 \pm 0,20^b$	$11,59 \pm 0,20^b$	$17,60 \pm 0,20^b$
Eu	Toluol	$3,51 \pm 0,20^a$	$8,34 \pm 0,20^a$	$14,49 \pm 0,20^a$
		$3,93 \pm 0,20^b$	$8,46 \pm 0,20^b$	$14,58 \pm 0,20^b$

^a Dyrssen-Sillén'sche Methode zweier Parameter¹², ^b Ledensche Methode¹³, ^c Vertrauensgrenze für $\alpha = 0,95$, berechnet aus mindestens 6 Ergebnissen.

pK_{HA} für die Ionenstärke 0,1 bestimmt. Für das System Benzol-Wasser gilt der Wert $pK_{HA} = 4,08$ und $\log K_{DHA} = 3,66$ (siehe¹⁵); in dieser Arbeit wurde weiter der Wert $\log K_{D(HA)} = 3,45$ für das System Toluol-Wasser und dieselbe Ionenstärke ermittelt.

Verteilung von Kobalt, Cer und Europium zwischen die HA und wäßrige Phase enthaltende organische Phase. In Abb. 1–3 sind die Kurven der Abhängigkeit $\log D_M = f(pH)$, $M = Co, Ce, Eu$ für verschiedene Werte der analytischen HA-Konzentration im Intervall $c_{HA} = 0,002-0,1M$ angeführt. Beim Kobalt dient Benzol, beim Cer und Europium Toluol als organische Phase. Zur Beurteilung der Möglichkeit der Addition weiterer HA-Moleküle an den extrahierbaren Komplex MA_n muß das Konstanzvermögen $\log D_M$ des rechten Teils der Extraktionskurven des gegebenen Metalls bewertet werden, wo praktisch in der wäßrigen Phase nur MA_n -Teilchen zugegen sind. Da der Einfluß der Hydrolyse des Zentralatoms beim Kobalt für $pH \leq 7,8$, beim Cer für $pH \leq 6,8$ und beim Europium für $pH \leq 6,0$ (siehe¹⁶) nicht in Betracht gezogen werden muß, ergibt sich aus dem Verlauf der Extraktionskurven der Abhängigkeit $\log D = f(pH)$, daß die Komplexe CeA_3 , $CoA_2 \cdot HA_r$ und $EuA_3 \cdot HA_r$ in die organische Phase extrahiert werden. Dies ist auch aus der Transformation der angeführten Kurven auf die Kurven der Abhängigkeit $\log D = f(pA)$ für Cer, bzw. $\log D - \log [HA]_{org} = f(pA)$ für Kobalt und Europium (Abb. 4–6) ersichtlich. Wie aus diesen Versuchen abgeleitet werden kann, wird Kobalt bei $c_{HA} \geq 0,05M$ in Benzol als Komplex $CoA_2 \cdot HA$ extrahiert, bei niedrigerem c_{HA} muß die Extraktion eines Gemisches der Komplexe $CoA_2 + CoA_2 \cdot HA$, bzw. des CoA_2 allein in Betracht gezogen werden. Dasselbe gilt auch für den Komplex des Europiums, der in Form von $EuA_3 \cdot HA$ bei $c_{HA} \geq 0,02M$ in Toluol extrahiert wird. In

TABELLE I

(Fortsetzung)

$\log K_{d(\text{MAn})}$	$\log K_{D(\text{MAn})} \cdot \kappa_1$	$\log \kappa_1$
$1,42 \pm 0,07^c$	$3,38 \pm 0,05^c$	$1,96 \pm 0,07$
$2,80 \pm 0,05$	—	—
$3,15 \pm 0,07^c$	$4,80 \pm 0,05^c$	$1,65 \pm 0,07$

Tabelle I sind die mittels der Dyrssen-Sillénschen und Ledenschen Methode berechneten β_n -Werte und weiter die Werte der Verteilungskonstanten der Komplexe $K_{D(\text{MAn})}$ sowie die Werte $K_{D(\text{MAn})} \cdot \kappa_1$ und κ_1 für Kobalt und Europium angeführt, wo κ_1 die entsprechende Additionskonstante nach Gleichung (2) bezeichnet. Wie aus den angeführten Angaben hervorgeht, sind die Komplexe von Cer mit HA in der wäßrigen Lösung stabiler als die analogen Europiumkomplexe. Die Übereinstimmung mit den Werten der Stabilitätskonstanten der CeA_n -Komplexe in Arbeit⁷ und denen in dieser Arbeit ist zufriedenstellend.

Die Werte der Extraktionskonstanten K_{ex} , bzw. $K_{\text{ex}} \cdot \kappa_1$ auf Grund der Gleichung (2) sind in Tabelle II angeführt. Der Wert der Extraktionskonstanten des Kobalts

TABELLE II

Werte der Extraktionskonstanten (siehe Gleichung (1) und (2))

Metall	org. Phase	$\log K_{\text{ex}}$	$\text{Log } K_{\text{ex}} \cdot \kappa_1$	Ref.
Co	Benzol	$-7,38 \pm 0,10$	$-5,42 \pm 0,10$	—
		$-7,25 \pm 0,08$		1
		$-6,7^a$		17
Ce	Toluol	$-2,28 \pm 0,08$		17
	Benzol	$-9,43^a$		
Eu	Toluol	$-4,87 \pm 0,10$	$-3,22 \pm 0,10$	17
	Benzol	$-7,66^a$		

^a HTTA als verwendetes Reagens.

stimmt mit dem von Zolorov und Gavrilo¹ berechneten gut überein; diese Autoren ziehen zwar die Bildung des $\text{CoA}_2\cdot\text{HA}$ -Komplexes nicht in Betracht, berechnen jedoch den K_{ex} -Wert aus den Versuchsdaten, die unter Bedingungen ermittelt wurden, bei denen auf Grund unserer Ergebnisse das Gemisch der Komplexe $\text{CoA}_2\cdot\text{HA} + \text{CoA}_2$ existiert. Damit ist der Fehler, der durch unterschiedliche Interpretation der gemessenen Ergebnisse entstand, im überwiegenden Maß eliminiert.

Zu Vergleichszwecken sind hier auch die bekannten Werte der Extraktionskonstanten für das System 2-Thenoyltrifluoracetone (HTTA)-Benzol¹⁷ angeführt; wie aus den angegebenen Daten hervorgeht, verläuft die Cer- und Europiumextraktion in Toluol mit Hilfe von HA weit günstiger.

Verteilung des Kobalt-, Cer- und Europiumkomplexes mit HA in Gegenwart von S.
In Abb. 7 bis 10 sind die Kurven der Abhängigkeit $\log D_M = f(c_S)$ für die untersuchten Metalle sowie für die konstanten pH-Werte und $c_{\text{HA}} = 2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ angeführt, wo c_S die analytische S-Konzentration bedeutet. In sämtlichen Systemen diente als

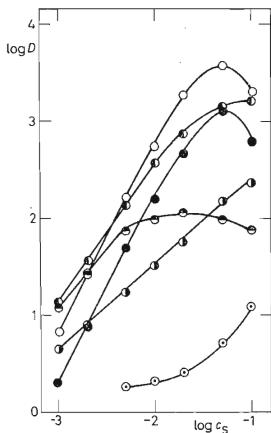


ABB. 9

Einfluß der analytischen S-Konzentration auf die Europiumverteilung zwischen 0,02M HA-Lösung in Toluol und 0,1M- NaNO_3 - und HNO_3 -Lösung

(pH 2,00 TBPO, TOPO, bzw. 3,35 die übrigen) Die Experimentalpunkte haben dieselbe Markierung wie in Abb. 7.

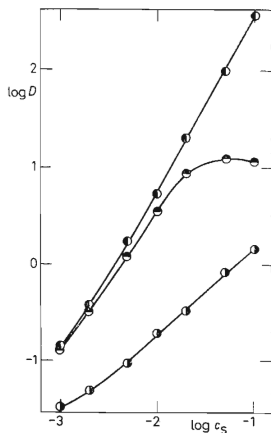


ABB. 10

Einfluß der analytischen S-Konzentration auf die Europiumverteilung zwischen 0,02M HA-Lösung in Toluol und 0,1M- NaNO_3 - und HNO_3 -Lösung (pH 2,67)

Die Experimentalpunkte haben dieselbe Markierung wie in Abb. 7.

S TBPO, TOPO, TBP, TEHP, chin und *i*-AmOH. Aus den Asymptoten-Werten auf den untersuchten Kurven für $s = 1$ und 2 wurden die entsprechenden Additionskonstanten auf Grund der Gleichung (4), bzw. (6) und (7) berechnet und in Tabelle III angeführt. Die Stabilität der Addukte sinkt offensichtlich beim Kobalt in der Reihenfolge TBPO > TOPO > chin > TBP \cong TEHP > *i*-AmOH, und zwar sowohl für den Komplex CoA_2S , als auch für CoA_2S_2 . Beim Europium ist die Situation analog, abgesehen vom Chinolin, wo im untersuchten c_{chin} -Bereich ein Komplex mit zwei addierten Molekülen nicht nachgewiesen wurde. Cer verhält sich jedoch unterschiedlich, ein Umstand, der sich schon mit Rücksicht auf sein unterschiedliches Verhalten nur in Gegenwart von HA (Abb. 2 und 3) voraussetzen läßt.

Während bei der Verwendung von TBPO, TOPO und TBP noch ein ausgeprägter synergistischer Effekt beobachtet werden kann, zeigt sich bei den übrigen untersuchten Verbindungen ein deutlicher antagonistischer Effekt, der einerseits durch die geringere Stabilität der Bindung S-Zentralatom, andererseits durch Verminderung

TABELLE III

Werte der Additionskonstanten α_s

$$c_{\text{HA}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{M.}$$

Metall	Verbindung	pH	$\log \alpha_1$	$\log \alpha_2$
Co	TBPO	4,00	$5,34 \pm 0,15$	$7,46 \pm 0,20$
	TOPO	4,00	$4,96 \pm 0,15$	$6,52 \pm 0,20$
	TBP	4,00	$2,90 \pm 0,10$	$4,18 \pm 0,15$
	TEHP	4,00	$3,00 \pm 0,10$	$4,08 \pm 0,15$
	chin	4,00	$4,05 \pm 0,15$	$6,22 \pm 0,20$
	<i>i</i> -AmOH	4,00	$2,00 \pm 0,10$	—
Ce	TBPO	1,75	—	$7,14 \pm 0,20$
	TOPO	1,75	—	$6,78 \pm 0,20$
	TBP	2,67	$1,76 \pm 0,10$	$2,88 \pm 0,15$
	TEHP	2,67	} Antagonismus	
	chin	2,67		
	<i>i</i> -AmOH	2,67		
Eu	TBPO	2,00	—	$10,70 \pm 0,15$
	TOPO	2,00	—	$10,18 \pm 0,15$
	TBP	2,67	—	$6,56 \pm 0,20$
		3,35	—	$6,85 \pm 0,20$
	TEHP	2,67	—	$6,48 \pm 0,20$
		3,35	—	$6,72 \pm 0,20$
	chin	2,67	$3,17 \pm 0,15$	—
		3,35	$3,38 \pm 0,15$	—
	<i>i</i> -AmOH	3,35	—	$3,00 \pm 0,10$

der Konzentration der freien HA-Teilchen infolge direkter Interaktion von HA—S verursacht wird. Dieser Antagonismus ist auch bei den Europiumkomplexen bei der Verwendung von Organophosphorverbindungen im Bereich ihrer maximalen Konzentrationen teilweise ersichtlich. Die in der Arbeit⁵ angegebenen Daten hinsichtlich der Extraktionskonstanten für die synergistische Europiumextraktion in Gegenwart von TBP stehen in sehr guter Übereinstimmung mit unseren, in Tabelle II und III verzeichneten Angaben. Die Stellung der Organophosphorverbindungen bei der Beurteilung der α_s -Additionskonstantenwerte entspricht im großen und ganzen ihren Eigenschaften. Die basischen Trialkylphosphinoxide sind, hauptsächlich vom Gesichtspunkt der analytischen Chemie aus, bei der praktischen Verwertung vorteilhafter. Überraschend ist die Stellung des TBPO vor TOPO, da bei der Mehrzahl der bisher beschriebenen Extraktionen dieses Typs TOPO die größeren Vorzüge aufwies. Beim TEHP muß der Einfluß der verzweigten Alkylkette in Betracht gezogen werden. Eine nicht vernachlässigbare Rolle spielt auch der Wert der *i*-AmOH-Additionskonstanten; obwohl es von allen verwendeten Zusätzen der offensichtlich der kleinste ist, muß mit der Möglichkeit der direkten *i*-AmOH-Verwendung als organisches Lösungsmittel gerechnet werden.

LITERATUR

1. Zolotov Ju. A., Gavrilová L. G.: *Radiochimija* 11, 389 (1969).
2. Zolotov Ju. A., Petručhin O. M., Gavrilova L. G.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32, 1679 (1970).
3. Čmutova M. K., Kočetkova N. E.: *Ž. Anal. Chim.* 24, 1757 (1969).
4. Čmutova M. K., Kočetkova N. E.: *Ž. Anal. Chim.* 25, 710 (1970).
5. Kočetkova N. E., Čmutova M. K., Mjasojedov B. F.: *Ž. Anal. Chim.* 27, 678 (1972).
6. Čmutova M. K., Pribylova G. A., Kočetkova N. E.: *Ž. Anal. Chim.* 25, 2357 (1970).
7. Jefimov I. P., Voroněc L. S., Makarova L. G., Pěškova V. M.: *Věst. MGU*, Nr. 4, 121 (1969).
8. Jefimov I. P., Voroněc L. S., Pěškova V. M.: *Věst. MGU* 11, 490 (1970).
9. Jensen B. S.: *Acta Chem. Scand.* 13, 1890 (1959).
10. Rydberg J.: *Arkiv Kemi* 8, 101 (1955).
11. Sekine T., D. Dyrssen D.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26, 1727 (1964).
12. Dyrssen D., Sillén L. G.: *Acta Chem. Scand.* 7, 663 (1953).
13. Leden I.: *Dissertation*. Lund 1943.
14. Sillén L. G.: *Acta Chem. Scand.* 10, 186 (1956).
15. Navrátil O., Smola J.: diese Zeitschrift 36, 3549 (1971).
16. Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillén L. G.: *Stability Constants of Metal-ion Complexes with Solubility Products of Inorganic Substances*, Part II, *Inorganic Ligands*. Chem. Soc., London 1958.
17. Poskanzer A. M., Foreman B. M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 16, 323 (1961).

Übersetzt von K. Grundfest.