

n-OCTYLPHENYLPHOSPHONSÄURE ALS EXTRAKTIONSMITTEL FÜR Hf(IV)*

O. NAVRÁTIL

*Institut für anorganische Chemie,
Purkyně-Universität 611 37 Brno*

Eingegangen am 21. Mai 1974

Es wurde die Verteilung des Phenylphosphonsäure-n-octylesters (HA) zwischen Benzol, Cyclohexan und n-Octan und 2M-HClO₄, bzw. HCl untersucht. Es wurden die entsprechenden Dissoziations-, Dimerisations- und Verteilungskonstanten des HA bestimmt. Auf Grund der Untersuchung der Hafniumverteilung wurde festgestellt, daß der Komplex HfXA₃ in die organische Phase extrahiert wird, wo X den Rest der Mineralsäure bezeichnet. Im sauren Medium der wäßrigen Phase (>3M-HCl) wird der ursprüngliche Ionenaustauschmechanismus der Extraktion durch den Solvatationsmechanismus ersetzt. Die Verwendung neutraler Organophosphorverbindungen als Zugaben führt zu keiner synergetischen Hafniumextraktion.

Der Phenylsulfonsäure-n-octylester, n-C₈H₁₇OC₆H₅P(O)OH, (im weiteren nur HA), diente bisher nur selten als Extraktionsmittel. Peppard und Mason beobachteten die Extraktion von Seltenerden systematisch und untersuchten unter anderem auch den Einfluß verschiedener Alkyle in der Estergruppe¹. Desweiteren wurde von Peppard, Mason und McCarty die Extraktion von Erdalkalimetallen in Xylol als Lösungsmittel überprüft, wobei sie feststellten, daß die Komplexe in der organischen Phase die Zusammensetzung MA₂ · 4 HA aufweisen². In den letzten Jahren diente HA zur Natrium- und Strontiumextraktion in Cyclohexan³, wo die Zusammensetzung der extrahierten Komplexe von der Anfangskonzentration der untersuchten Metalle abhängig war; während sich bei niedrigen Natrium- und Strontiumkonzentrationen die extrahierbaren Komplexe NaA · 3 HA, bzw. SrA₂ · 3 HA bildeten, wurde bei höheren Konzentrationen die Extraktion der Polymeren mNaA · nHA und der gemischten Komplexe SrA₂ · mNaA · nHA beobachtet. Ähnlich wurde auch die Extraktion einiger Lanthanide aus dem Medium von 1M-(NaNO₃ + HNO₃) in Toluol untersucht⁴, wobei der Schluß gezogen wurde, daß es sich um Komplexe HA₃ · xHA handelt, wo x = 2 oder 3. In der letzten Zeit wurde der Extraktion einiger dreiwertiger Transuran- und Seltenerd-kationen in Diäthylbenzol Beachtung geschenkt und in Zusammenhang mit der Untersuchung des Einflusses der Kettenlänge und

* XVIII. Mitteilung in der Reihe Hafnium(IV)-Extraktion; XVII. Mitteilung: diese Zeitschrift 40, 546 (1975).

Alkylverzweigung wurden neben HA desweiteren auch weitere Phenylphosphonsäurealkylester überprüft, wo es sich beim Alkyl um n-Pentyl, Isopentyl, 2-Äthylhexyl und n-Decyl handelte⁵. Wie festgestellt wurde, führt die Vergrößerung der Kettenlänge zur Vergrößerung, die Kettenverzweigung zur Verminderung der Extraktionsfähigkeit der Phosphate.

Von den dem HA ähnlichen Reagentien muß der Phenylphosphonsäure-2-äthylhexylester erwähnt werden, der in der Untersuchungsreihe der Extraktion der dreiwertigen Lanthanide herangezogen wurde⁶⁻⁸. Wie aus den kryoskopischen, isopiesticen und Infrarotuntersuchungen festgestellt wurde, findet sich HA, ähnlich wie eine Reihe anderer saurer Organophosphorverbindungen, in nichtpolaren Lösungsmitteln praktisch nur in der dimeren Form⁶ und mit steigender Basizität des Lösungsmittels sinkt die Stabilität der dimerisierten HA-Form zugunsten des Monomers.

In dieser Arbeit haben wir es uns zur Aufgabe gemacht, die Verteilung des Hf(IV) zwischen HA-Lösungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln und HClO₄- und NaClO₄-, bzw. HCl- und NaCl-Lösungen mit einer Ionenstärke von 2,0 zu untersuchen. Da keine, die Dissoziations-, Dimerisations- und Verteilungskonstanten des HA in den entsprechenden Medien betreffenden Angaben zur Verfügung standen, wurde auch der Versuch ihrer Bestimmung unternommen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und Apparate

HA wurde im Institut für Kernforschung, Řež, auf Grund eines früher beschriebenen Verfahrens⁷ hergestellt. Seine Reinheit wurde mittels NMR-Spektren überprüft. Bei den übrigen Chemikalien handelte es sich um analysenreine Präparate. Die organischen Lösungsmittel wurden durch Destillation gereinigt. Die radioaktive Hf(ClO₄)₄-Lösung wurde aus ¹⁷⁵+¹⁸¹HfO₂ (Erzeugnis d. UdSSR) hergestellt, das in Fluorwasserstoffsäure gelöst und mehrmals mit HClO₄ abgeraucht wurde; der Rückstand wurde in 2M-HClO₄, bzw. 2M-HCl gelöst. Die Hafniumkonzentration in den Arbeitslösungen betrug $3-8 \cdot 10^{-7}$ M, seine Aktivität 0,5–2,0 µCi/ml. Die Gamma-Strahlung wurde mit dem Apparat „Tesla NAQ 232“ zusammen mit dem Rechner „VAM-15 D Vakutronik“, der pH-Wert der wäßrigen Phase wurde, und zwar nur im Chloridionenmedium, mittels einer Glaselektrode mit Hilfe des Apparats „OP-205“ (Ungarn) gemessen. Zur spektrophotometrischen Untersuchung diente der Apparat „Spektromom 201“ (Ungarn). Sämtliche Messungen wurden bei 20 ± 1 °C durchgeführt.

Arbeitsgang

Gleiche Volumina der wäßrigen und organischen Phase (5, bzw. 10 ml) wurden während mindestens 8 Stunden gemischt. Diese Zeitdauer war auf Grund der vorläufigen Versuche zur Erreichung des Extraktionsgleichgewichtes vollkommen genügend. Nach Verteilung beider Phasen wurde der aliquote Teil von 2 ml entnommen und in 5 ml-Glasampullen im NaJ(Tl)-Brunnenkristall gemessen.

Zur Bestimmung der Dissoziations-, Dimerisations- und Verteilungskonstanten des HA wurde die HA-Gleichgewichtskonzentration in der wäßrigen Phase indirekt ermittelt. Der aliquote Teil der wäßrigen Phase nach der HA-Verteilung zwischen beide flüssigen Phasen wurde nach der pH-Messung so eingestellt, daß sein pH-Wert gleich war dem Wert 1,0–1,5; er wurde von neuem mit dem reinen Lösungsmittel, d.i. mit der organischen Phase, geschüttelt. Damit ging dieser HA-Anteil praktisch vollständig in die organische Phase über, da durch vorhergehende Versuche festgestellt wurde, daß das Verteilungsverhältnis des Reagens D_{HA} in dem oben angeführten pH-Bereich größer als 100 ist. Die so gewonnene HA-Lösung im organischen Lösungsmittel wurde dann entweder *a*) bei 215 nm (nur n-Octan) photometriert oder *b*) es wurde ihr das gleiche Volumen einer in 1M-HCl gelösten Lösung radioaktiven Hafniums zugegeben, worauf die Hafniumverteilung beobachtet wurde. Durch Vergleichen der Eichkurven — gleichgültig, ob photometrisch oder radiometrisch — wurde die ursprüngliche HA-Gleichgewichtskonzentration in der wäßrigen Phase rückbestimmt.

Die Azidität der wäßrigen Phase wurde, damit in allem Fällen die Ionenstärke gleich war dem Wert 2,0, mit Hilfe der Lösungen $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$, bzw. $\text{HCl} + \text{NaCl}$ eingestellt. Zwecks Eliminierung des Einflusses der Flüssigkeitstrennfläche bei der pH-Messung der wäßrigen Phase mit Hilfe der Glas- und Kalomelektrode bei der $\text{p}K_{\text{a}}$ -Bestimmung des Reagens wurde das pH-Meter mit Hilfe von 2 molCl/l enthaltenden HCl-Standardlösungen geeicht.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bestimmung der HA-Dissoziations-, Dimerisations- und Verteilungskonstanten

Die Dissoziationskonstante $K_{\text{a}} = [\text{H}][\text{A}][\text{HA}]^{-1}$, die Dimerisationskonstante $K_2 = [\text{H}_2\text{A}_2]_{\text{org}}[\text{HA}]_{\text{org}}^2$ und die Verteilungskonstante $K_{\text{D}} = [\text{HA}]_{\text{org}}[\text{HA}]^{-1}$ des Reagens wurden auf Grund der Beziehung

$$D_{\text{HA}} = ([\text{HA}]_{\text{org}} + 2[\text{H}_2\text{A}_2]_{\text{org}})/([\text{HA}] + [\text{A}^-]) = K_{\text{D}}/\varphi + 2K_2K_{\text{D}}^2c_{\text{aq}}/\varphi^2 \quad (1)$$

bestimmt, wo mit HA das monomere Reagensmolekül, in eckigen Klammern die Gleichgewichtskonzentration, mit dem Index „org“ die organische Phase, ohne

TABELLE I
Dissoziations- (K_{a}), Dimerisations- (K_2) und Verteilungskonstanten (K_{D}) des HA
 $I = 2,0$.

Org. Phase	$\text{p}K_{\text{a}}$	K_{D}	K_2
Benzol	$2,68 \pm 0,10$	195 ± 10	$3\,418 \pm 15$
Cyclohexan	—	205 ± 5	$1\,766 \pm 10$
n-Octan	—	270 ± 5	170 ± 8

Index die wäßrige Phase bezeichnet werden, $\varphi = (1 + K_a/[H^+])$ und $c_{aq} = [HA] + [A^-]$. Auf Grund der Beziehung (1) kann weiter unter der Voraussetzung, daß $K_2 \gg 1$, bzw. $(2K_2c_{org})^{1/2} \gg 1$

$$D_{HA} = K_D \sqrt{(2K_2c_{org})} / \varphi \quad (2)$$

abgeleitet werden, wo $c_{org} = [HA]_{org} + 2[H_2A_2]_{org}$, d.i. die Abhängigkeit $\log D_{HA} = f(\text{pH})$ 2 Asymptoten hat, für $[H^+] \gg K_a$: $\log D = \log K_D \sqrt{(2K_2c_{org})}$, für $[H^+] \ll K_a$: $\log D = \log K_D \sqrt{(2K_2c_{org})} - \log K_a - \text{pH}$ mit dem Schnittpunkt an der Koordinate $\text{p}K_a$. Diese Abhängigkeit wurde für das System 2M-(H, Na)Cl-Benzol untersucht (Abb. 1), der gefundene $\text{p}K_a$ -Wert ist in Tabelle I angeführt. Analog wurden aus der Abhängigkeit $D = f(c_{aq})$ (s. Gleichung (1)) für die Medien Benzol, Cyclohexan und n-Octan die K_2 - und K_D -Werte gefunden (Tab. I, Abb. 2).

Stellt man einen Vergleich zwischen HA und Di-n-octylphosphorsäure an⁹, geht aus ihm hervor, daß es sich beim HA um eine schwächere Säure handelt und die Werte ihrer Verteilungskonstanten des Monomers K_D und in den Systemen wäßrige Phase-n-Octan, bzw. Cyclohexan und Benzol um mehrere Größenordnungen niedriger sind. Insofern es sich um die HA-Dimerisation in der organischen Phase handelt, unterscheidet sie sich markant von der Di-n-octylphosphorsäure in n-Octan.

Untersuchung der Komplexverbindungen des Hafniums mit HA. Zur Beurteilung der Zusammensetzung des extrahierbaren Komplexes ist die Untersuchung der Abhängigkeit $D_{Hf} = f(c_H)$ und $D_{Hf} = f(c_{HA, tot})$ ausschlaggebend, wo c_H die analytische Wasserstoffionenkonzentration und $c_{HA, tot}$ die Summe der Konzentrationen aller HA-Formen in beiden Phasen bezeichnet. Diese letztere Abhängigkeit kann bei Kenntnis der entsprechenden Konstanten K_a , K_D und K_2 in die Abhängigkeit $D_{Hf} = f([HA]_{org})$ nach der Beziehung

$$[HA]_{org} = [(-1 + K_D^{-1} + K_a K_D^{-1} [H]^{-1}) + \sqrt{\{(1 + K_D^{-1} + K_a K_D^{-1} [H]^{-1})^2 + 8K_2 c_{HA, tot}\}}] / 4K_2 \quad (3)$$

transformiert werden.

In Abb. 3 ist die Abhängigkeit des Hf-Verhältnisses von der Wasserstoffionenkonzentration in der wäßrigen Phase für das System $5 \cdot 10^{-4}$ M-HA in Benzol-HCl angeführt. Wie aus dem Kurvenverlauf ersichtlich ist, verläuft im Bereich von 3-4M-HCl, wo das Minimum der Hf-Extraktion liegt, eine Änderung des Extraktionsmechanismus. Aus der Analogie mit anderen Dialkylphosphorsäuren kann gefolgert werden, daß der Ionenaustauschextraktionsmechanismus in den Solvatationsmechanismus übergeht^{10,11}. In Gegenwart von HClO_4 konnte die gesamte analoge Kurve nicht realisiert werden, da im Bereich $c_{\text{HClO}_4} > 3\text{M}$ Sorption des radioaktiven Hafniums am Glas, bzw. durch die Zwischenphase erfolgt. Diese Tatsache wird nicht durch

Hydrolyse oder Polymerisation des Hafniums verursacht, sondern hängt offensichtlich mit der Änderung des Extraktionsmechanismus zusammen, wobei der solvatisierte, das Perchloratanion enthaltende Komplex weniger löslich ist als der die Chloride enthaltende Komplex. Dies wurde auch bei anderen ähnlichen Systemen konstatiert¹¹.

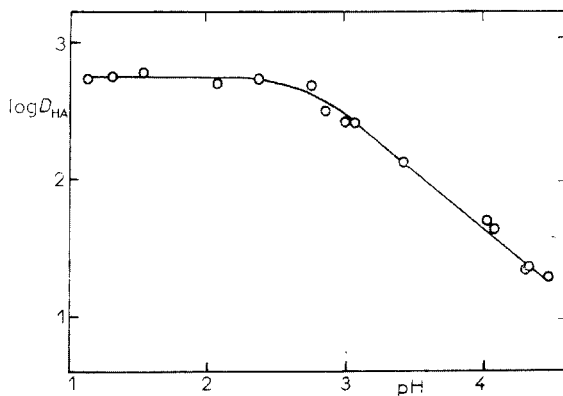


ABB. 1
HA-Verteilung zwischen 2M-(H, Na) Cl und Benzol in Abhängigkeit vom pH-Wert der wäßrigen Phase
 $c_{\text{HA,tot}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

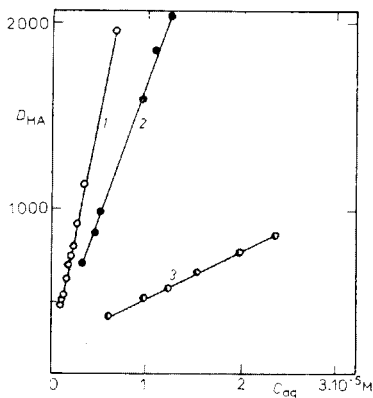


ABB. 2
Abhängigkeit der HA-Verteilung von der HA-Gleichgewichtskonzentration in der wäßrigen Phase in Gegenwart von 2M-HCl, bzw. HClO₄

○ org. Phase Benzol, wäßrige Phase HClO₄; ● org. Phase Cyclohexan, wäßrige Phase HCl; ● org. Phase n-Octan, wäßrige Phase HCl.

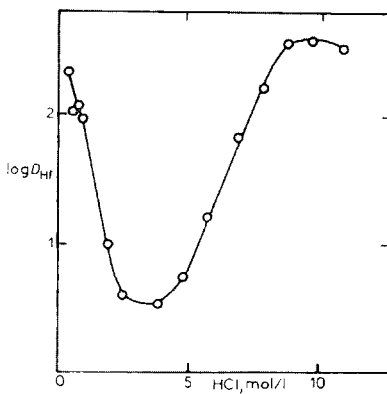


ABB. 3
Einfluß der Chlorwasserstoffsäureanfängskonzentration auf die Hf-Verteilung zwischen der wäßrigen Phase und $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ -HA in Benzol

Die Hafniumverteilung in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration in der wäßrigen Phase in Gegenwart von Perchlorat-, bzw. Chloridionen und bei konstanter Ionenstärke $I = 2,0$ ist für verschiedene organische Lösungsmittel in Abb. 4 angeführt. Aus den gewonnenen Richtungskoeffizienten kann der Schluß gezogen werden, daß die Hafniumextraktion nach der Beziehung $\log D_{\text{Hf}} = \log \text{konst.} [\text{H}^+]^{-3}$ verläuft. Die Untersuchung im breiteren c_{H} -Intervall ist nicht real, da für $c_{\text{H}} < 1\text{M}$ Polymerisation und Hydrolyse des Hafniums und für $c_{\text{H}} > 3\text{M}$ auch die Änderung des Extraktiosmechanismus in Betracht gezogen werden muß.

Die Abhängigkeiten des Hafniumverteilungsverhältnisses von der HA-Gleichgewichtskonzentration in der organischen Phase nach Umrechnung auf Grund der Beziehung (3) weisen in allen untersuchten Fällen geradlinigen Charakter mit den Richtungskoeffizienten $3,0 \pm 0,1$ auf.

Aus den angeführten Ergebnissen kann geschlossen werden, daß die Hafniumextraktion mit Hilfe von HA in die organische Phase (für $c_{\text{Hf}} \leq 4 \cdot 10^{-7}\text{M}$) nach dem Schema

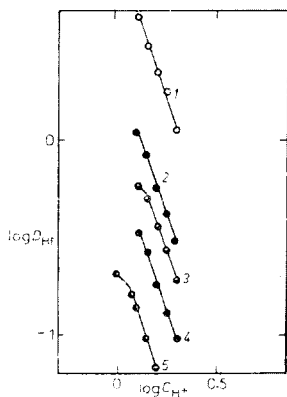


ABB. 4

Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration (mol. l^{-1}) auf die Hf-Verteilung zwischen der wäßrigen Phase mit der Ionenstärke 2,0 und den HA-Lösungen in den organischen Lösungsmitteln

$c_{\text{Ha,tot}} \text{ } \circledast 3 \cdot 10^{-5}\text{M}$, $\bullet 7 \cdot 10^{-5}\text{M}$, $\circ 1 \cdot 10^{-4}\text{M}$, org. Phase Benzol, Perchloratmedium; $c_{\text{Ha,tot}} 2 \cdot 10^{-5}\text{M}$: \bullet Cyclohexan, \bullet n-Octan, Chloridmedium.

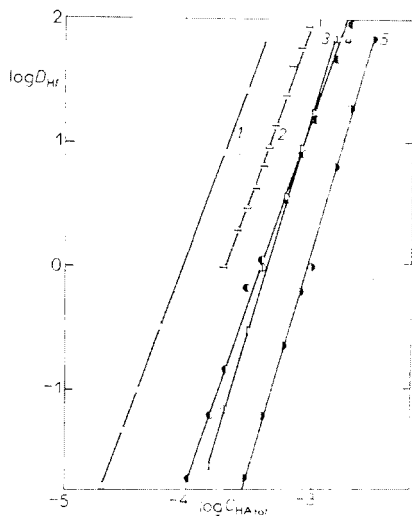
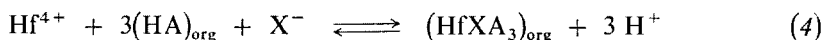


ABB. 5

Abhängigkeit der Hf-Verteilung von der analytischen Konzentration einiger saurer Organophosphorreagentien in Benzol, wäßrige Phase 2M-HClO_4

\circ HA, \ominus Di-n-amyolphosphorsäure, \circledast Di-n-butylphosphorsäure, \bullet Di-n-octylphosphorsäure, \bullet Di-2-äthylhexylphosphorsäure.



verläuft, wo $\text{X} = \text{Cl}$ oder ClO_4 . Auch wenn experimentell nicht direkt nachgewiesen wurde, daß in den extrahierten Hafniumkomplexen X-Teilchen zugegen sind, ist die oben angeführte Zusammensetzung am wahrscheinlichsten, da bei den verwendeten analytischen Konzentrationen des Hafniums und der Mineralsäuren weder Hydrolyse noch Polymerisation des Hafniums in Betracht gezogen werden muß. Ein ähnlicher Extraktionsmechanismus wurde auch beispielsweise bei Verwendung anderer Dialkylphosphorsäuren^{10,11} oder β -Diketone¹² beobachtet.

Die aus der Beziehung abgeleitete entsprechende Extraktionskonstante $K_{\text{ex}} = \frac{[\text{HfXA}_3]_{\text{org}}}{[\text{H}^+]^3 [\text{Hf}] [\text{HA}]_{\text{org}}^3 [\text{X}^-]}$ ist gleich dem Wert 13,08 für Benzol, 14,70 für Cyclohexan und 15,00 für n-Octan. Insofern die wäßrige Phase Chloride enthält, wurde das Entstehen der entsprechenden Chlorokomplexe des Hafniums in Betracht gezogen und die Korrektur des Hafniumverteilungsverhältnisses vorgenommen¹⁰.

In Abb. 5 sind weiter zu Vergleichszwecken die Abhängigkeiten der Hafniumverteilungsverhältnisse von der analytischen Konzentration verschiedener saurer Organophosphorverbindungen angeführt. Von den angeführten Reagentien wird Hafnium mit Hilfe von HA offensichtlich am besten extrahiert.

Zwecks Beurteilung, ob in Gegenwart neutraler, Donorgruppen enthaltender Reagentien synergetische Hafniumextraktionen erfolgen, wurde auch die Abhängigkeit der Hafniumverteilung von der analytischen Konzentration des zugegebenen Tri-n-butylphosphats, Tri-n-butylphosphinoxids und Tri-n-octylphosphinoxids bei konstanter HA-Konzentration und Azidität der wäßrigen Phase untersucht. In keinem Fall wurde ein erhöhter Wert des Hafniumverteilungsverhältnisses gefunden und es erfolgt also nicht dessen synergetische Extraktion.

LITERATUR

1. Peppard D. F., Mason G. W.: *Liquid-Liquid Extraction of Trivalent Rare Earths Using Acidic Phosphonates as Extractants*; Rare Earths Research. MacMillan, New York 1961.
2. Peppard D. F., Mason G. W., McCarty S.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24, 321 (1962).
3. Šistková N., Kolařík Z., Chotivka V., Pánková H.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 33, 1139 (1971).
4. Kolařík Z., Dražanová S.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 33, 1125 (1971).
5. Zajcev A. A., Nazarova I. I., Petuchova I. V., Filimonov V. T., Jakovlev G. N.: *Radiokhimiya* 16, 176 (1974).
6. Ferraro J. R., Peppard D. F.: *Nucl. Sci. Eng.* 16, 389 (1963).
7. Fidelis I.: Raport No 1393/V/C und No 1394/V/C (1972), Institut Badań Jadrowych, Warszawa.
8. Peppard D. F., Mason G. W., Hucher I.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 18, 245 (1961).
9. Kolařík Z., Hejná J., Pánková H.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30, 253 (1968).
10. Navrátil O.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30, 1605 (1968).
11. Navrátil O.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29, 2007 (1967).
12. Hála J.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29, 187 (1967).

Übersetzt von K. Grundfest.