

## SCANDIUMEXTRAKTION MIT EINIGEN DIALKYLPHOSPHORSÄUREN AUS EINEM PERCHLORAT- UND NITRATMEDIUM

O. NAVRÁTIL und P. LINHART\*

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

Eingegangen am 13. Dezember 1974

Es wurde die Verteilung des  $^{46}\text{Sc}$  zwischen wäßrige Lösungen des  $\text{HClO}_4$  und  $\text{NaClO}_4$ , bzw.  $\text{HNO}_3$  und  $\text{LiNO}_3$  sowie zwischen Lösungen der Di-n-butylphosphorsäure in Benzol, Di-2-äthylhexyl- und Di-n-octylphosphorsäure in n-Octan untersucht. Wie aus der Untersuchung der Abhängigkeit des Scandiumverteilungsverhältnisses von der analytischen Wasserstoffionen- und der Gleichgewichtskonzentration der Dialkylphosphorsäuren HA in der wäßrigen Phase hervorgeht, wird Scandium in die organische Phase in Form der Komplexe  $\text{ScA}_3(\text{HA})_3$  extrahiert. Im stark-sauren Perchlorsäuremedium ( $>5\text{M}$ ) erfolgt Änderung aus dem Ionenaustausch- in den Solvationsmechanismus und der extrahierte Komplex weist die Zusammensetzung  $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3(\text{HA})_3$  auf. Die Scandiumextrahierbarkeit wächst mit der Länge der Kohlenstoffkette in HA, sinkt jedoch mit ihrer Verästelung. Es wurden die entsprechenden Extraktionskonstanten bestimmt. Bei der Scandiumextraktion aus dem Gemisch der Mineralsäuren  $\text{HClO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  erfolgt kein synergistischer Effekt, es wurde im Gegenteil in einigen Fällen Antagonismus beobachtet.

Von Organophosphor(V)-reagentien gelangten bisher zur Scandiumextraktion Lösungen der Di-2-äthylhexylphosphorsäure (HDEHP) in verschiedenen Lösungsmitteln<sup>1-3</sup> und desweiteren der Di-n-butylphosphorsäure (HDBP) und der Diisooamylphosphorsäure in Isobutylacetat<sup>4</sup>, bzw. eines unverdünnten Gemisches verschiedener nicht näher definierter Dialkylphosphorsäuren<sup>5</sup> zur Anwendung. Aus dem mittelsauren Medium von Mineralsäuren wurden in die organische Phase die Komplexe  $\text{ScA}_3$ , bzw.  $\text{Sc}(\text{HA}_2)_3$  extrahiert, die zweite Form wird bei hinreichendem HA-Überschuß gebildet, wobei ihre Struktur der des Dimers  $\text{H}_2\text{A}_2$  analog ist. Falls das Medium der wäßrigen Phase nur neutral oder schwach sauer ist ( $\text{pH} \geq 2,8$ ), muß mit der Bildung von hydrolytischen Scandiumprodukten, beispielsweise mit dem Mischkomplex  $\text{ScA}_m(\text{OH})_n$  gerechnet werden<sup>6</sup>. Die mit Hilfe von HA aus sehr starksaurem Medium von Mineralsäuren extrahierten Scandiumkomplexe wurden nicht untersucht; es kann jedoch angenommen werden, daß, insofern Änderung des ursprünglichen Ionenaustauschmechanismus im mittelsauren Medium in den Solvationsmechanismus im starksauren Medium der wäßrigen Phase erfolgt, Scandium, ähnlich wie mit TBP, extrahiert wird<sup>7</sup>. Da bei Verwendung von TBP Scandium aus

\* Jetzige Adresse: Zařízení Severomoravského KNV, PF 40, 744 11 Frenštát p. R.

dem Medium zweier Mineralsäuren synergetisch offenbar als Mischkomplex extrahiert wird<sup>8</sup>, muß auch diese Möglichkeit in Betracht gezogen werden.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### Chemikalien und Apparatur

Beim verwendeten HDBP handelte es sich um ein analysenreines Präparat (Koch & Light, England), HDEHP und Di-n-octylphosphorsäure (HDOP) wurden im Institut für Kernforschung, Řež erzeugt und gereinigt. Die übrigen Chemikalien waren analysenreine Präparate (Lachema, Brno), n-Octan (Apolda, DDR). Die radioaktive <sup>46</sup>Sc-Vorratslösung wurde in Form des aus der DDR gelieferten Chlorids gewonnen. Zur weiteren Verwendung wurde es bei allen Versuchen verdampft und mit Hilfe von HNO<sub>3</sub>- und HClO<sub>4</sub>-Lösungen auf die Arbeitskonzentration von 1,45 · 10<sup>-6</sup>M eingestellt. Ihre Aktivität bewegte sich in Grenzen von 0,1–1,0 µCi/ml, die radioaktive Reinheit wurde gamma-spektrometrisch mit Hilfe des Einkanalspektrometers „Tesla NZQ 714T“ unter Verwendung des spektrometrischen Kristalls SKG 1 S 50 × 35 mm und <sup>137</sup>Cs- und <sup>60</sup>Co-Etalonon kontrolliert. Mit diesem Apparat wurde auch die Gamma-Aktivität der einzelnen Proben mit Hilfe des Brunnenkristalls NaI(Tl) 45 × 50 mm gemessen.

### Arbeitsgang

5 ml der <sup>46</sup>Sc und HNO<sub>3</sub>- oder HClO<sub>4</sub>-Lösungen, bzw. deren Gemisch enthaltenden wäßrigen Phase wurden mit 5 ml HA-Lösung im gegebenen organischen Lösungsmittel gemischt und während 2 Stunden bei 20 ± 1,0°C im Rotationsschüttelapparat geschüttelt. Diese Zeitdauer erwies sich, wie aus den Versuchen ermittelt wurde, zur Einstellung des Extraktionsgleichgewichtes als vollkommen ausreichend. Nach Verteilung der Phasen wurden aus jeder Phase 2 ml Probe in 5 ml-Glasampullen gebracht und im Brunnenkristall gemessen. Die quadratische Standardabweichung betrug nicht mehr als 2%. Die analytische HA-Konzentration bewegte sich bei den verschiedenen Untersuchungen je nach Art des verwendeten HA in Grenzen von 8 · 10<sup>-6</sup>–1 · 10<sup>-2</sup>M, wobei HDBP stets in Benzol und HDEHP sowie HDOP in n-Octan gelöst wurden, da für die angeführten Lösungsmittel aus anderen Arbeiten die Werte der Dissoziationskonstanten der verwendeten Reagentien  $K_a = [H^+][A^-]/[HA]$  und weiter die der Verteilungskonstanten des Monomers  $K_D = [HA]_{org}/[HA]$  und der Dimerisationskonstanten  $K_2 = [H_2A_2]_{org}/[HA]_{org}^2$  bekannt sind<sup>9,10</sup>. Auf Grund dieser Angaben konnten dann die Werte der HA-Gleichgewichtskonstanten in der organischen Phase

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

berechnet werden, wo  $c_{HA}$  die analytische HA-Anfangskonzentration bedeutet.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### *Einfluß der analytischen Mineralsäurekonzentration*

In Abb. 1 und 2 sind die Abhängigkeiten des Scandiumverteilungsverhältnisses  $D_{Sc}$  von der analytischen HClO<sub>4</sub>- und HNO<sub>3</sub>-Gesamtkonzentration ohne Rücksicht

auf die Änderung der Ionenstärke der wäßrigen Phase in Gegenwart von  $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$  HDBP in Benzol,  $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ -HDEHP in n-Octan und  $3$ , bzw.  $2 \cdot 10^{-4}\text{M}$ -HDOP in n-Octan angeführt. Für das verwendete Perchlorsäuremedium (Abb. 1) gilt, daß Scandium in  $c_{\text{HClO}_4}$  ( $< 5\text{M}$ ) mittels des Ionenaustauschmechanismus extrahiert wird. Bei einer darüber liegenden Konzentration muß eine Extraktion mit Hilfe des Solvatationsmechanismus in Betracht gezogen werden. Dies wird durch den Umstand bestätigt, daß  $D_{\text{Sc}}$  wächst, wenn  $5\text{M}$ - $\text{HClO}_4$  mittels  $\text{NaClO}_4$  ergänzt wird und die Extraktionskurven des  $\text{HClO}_4$  allein und des  $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$ -Gemisches sich praktisch decken. Hierbei kann der Unterschied zwischen  $D_{\text{Sc}}$  für  $5$  und  $10\text{M}$ - $\text{HClO}_4$  mehrere Größenordnungen erreichen. Demgegenüber verläuft die Scandiumextraktion im  $\text{HNO}_3$ -Medium (Abb. 2) so, daß das Maximum auf den Extraktionskurven nur wenig markant ist, wenn gleichfalls mit der Änderung des Extraktionsmechanismus im Bereich um  $5\text{M}$ - $\text{HNO}_3$  gerechnet werden muß. Die Erklärung muß entweder in

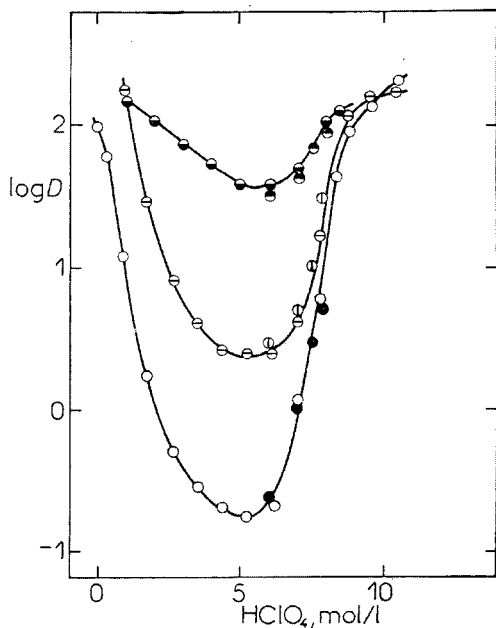


ABB. 1

Einfluß der Perchlorsäureanfangskonzentration auf die Scandiumverteilung zwischen die wäßrige Phase und  $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ -HDBP in Benzol ( $\circ$ ),  $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ -HDEHP in n-Octan ( $\square$ ) und  $3 \cdot 10^{-4}\text{M}$ -HDOP in n-Octan ( $\triangle$ ).

Punkte  $\bullet$   $\oplus$   $\ominus$ :  $c_{\text{HClO}_4} = 5,0\text{M}$ , ergänzt durch  $\text{NaClO}_4$ .

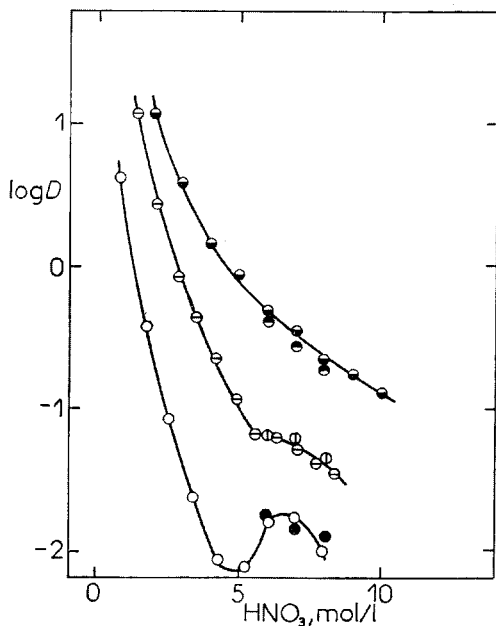


ABB. 2

Einfluß der Salpetersäureanfangskonzentration auf die Scandiumverteilung zwischen die wäßrige Phase und  $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ -HDBP in Benzol ( $\circ$ ),  $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ -HDEHP in n-Octan ( $\square$ ) und  $2 \cdot 10^{-4}\text{M}$ -HDOP in n-Octan ( $\triangle$ ).

Punkte  $\bullet$   $\oplus$   $\ominus$ :  $c_{\text{HNO}_3} = 5,0\text{M}$ , ergänzt durch  $\text{LiNO}_3$ .

der größeren Löslichkeit der solvatisierten Komplexe in der wäßrigen Phase oder in der vorrangigen  $\text{HNO}_3$ -Extraktion mittels HA-gesucht werden, wofür die Bildung eines Maximums, bzw. eines Plateaus im Bereich von  $7\text{M-HNO}_3$  auf den Extraktionskurven entspricht.

### Einfluß der Wasserstoffionenanzfangskonzentration

In Abb. 3 und 4 sind die Abhängigkeiten des Scandiumverteilungsverhältnisses von der analytischen Wasserstoffionengesamtkonzentration bei konstanter Ionenstärke 1,0 angeführt. Im Perchloratmedium (Abb. 3) enthält die wäßrige Phase  $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$ , im Nitratmedium (Abb. 4)  $\text{HNO}_3 + \text{LiNO}_3$ . In allen Fällen wurden geradlinige Abhängigkeiten mit den Richtungskoeffizienten mit den Werten 2,8-3,2

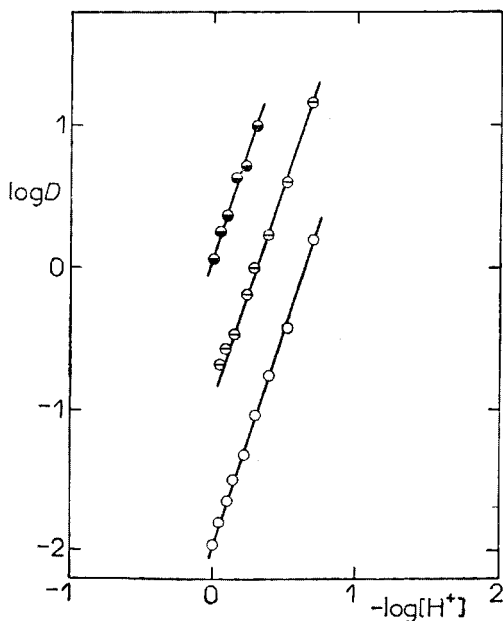


ABB. 3

Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) auf die Scandiumverteilung zwischen die  $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$ -Lösungen mit der Ionenstärke 1,0 und die HA-Lösungen in organischen Lösungsmitteln

○  $1 \cdot 10^{-4}\text{M-HDBP}$  in Benzol, ⊙  $8 \cdot 10^{-5}\text{M-HDEHP}$  in n-Octan, ●  $2 \cdot 10^{-5}\text{M-HDOP}$  in n-Octan.

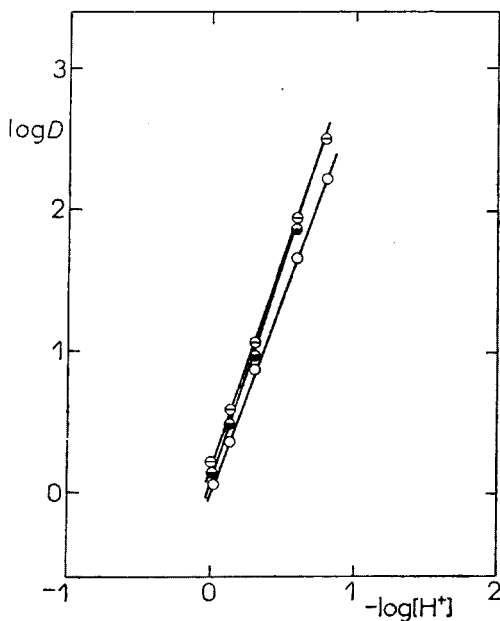


ABB. 4

Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) auf die Scandiumverteilung zwischen die  $\text{HNO}_3 + \text{LiNO}_3$ -Lösungen mit der Ionenstärke 1,0 und die HA-Lösungen in organischen Lösungsmitteln

○  $5 \cdot 10^{-4}\text{M-HDBP}$  in Benzol, ⊙  $2 \cdot 10^{-4}\text{M-HDEHP}$  in n-Octan, ●  $1 \cdot 10^{-5}\text{M-HDOP}$  in n-Octan.

gemessen, lediglich im System HDOP–n-Octan war der Wert des Richtungskoeffizienten etwas höher, u.zw. 3,4. Es kann demnach allgemein die Beziehung  $\log D_{sc} = \log (\text{konst. } [H]^{-3})$  geschrieben werden.

### *Einfluß der Konzentration des Monomers HA in der organischen Phase*

Die Abhängigkeit des Scandiumverteilungsverhältnisses von der analytischen HA-Konzentration kann auf Grund der Beziehung (1) in die Abhängigkeit  $D_{sc} = f[HA]_{org}$  transformiert werden. Hieraus können Schlüsse hinsichtlich der Anzahl der interagierenden HA-Teilchen mit dem Scandiumzentralatom gezogen werden. In Abb. 5 ist diese Abhängigkeit für das 1M-HClO<sub>4</sub>- und in Abb. 6 für das 0,95M-HNO<sub>3</sub>-Medium angeführt. Bei Verwendung von HDBP-Lösungen in Benzol und

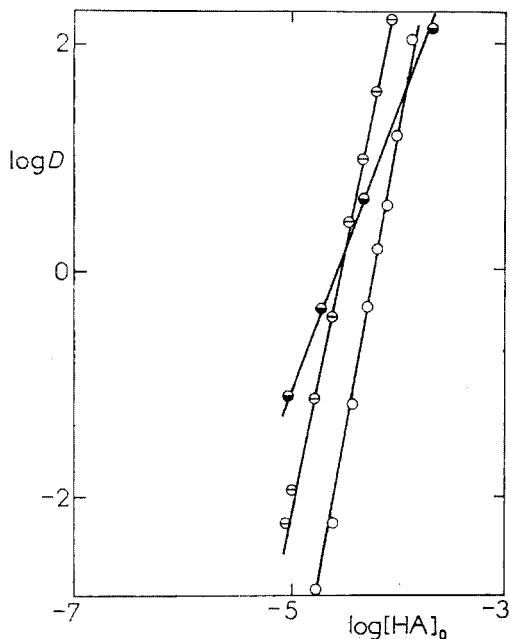


ABB. 5

Einfluß der HA-Gleichgewichtskonzentration in der organischen Phase ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) auf die Scandiumverteilung zwischen 1M-HClO<sub>4</sub> und HA-Lösungen in organischen Lösungsmitteln

Organische Phase: ○ HDBP in Benzol, ◻ HDEHP in n-Octan, ● HDOP in n-Octan.

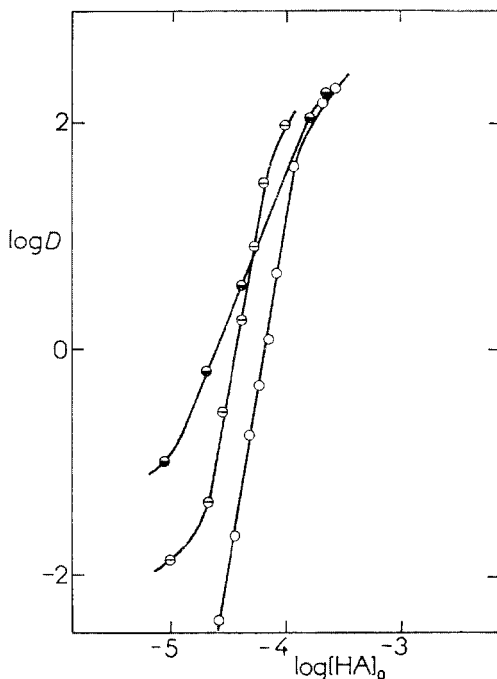


ABB. 6

Einfluß der HA-Gleichgewichtskonzentration in der organischen Phase ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) auf die Scandiumverteilung zwischen 0,95M-HNO<sub>3</sub> und die HA-Lösungen in den organischen Lösungsmitteln

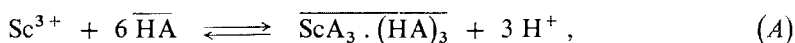
Organische Phase: gleiche Symbole wie in Abb. 5.

HDEHP in *n*-Octan ist der Richtungskoeffizient der Geraden der untersuchten Abhängigkeit gleich dem Wert 5,6–6,2, demgegenüber weist er bei Verwendung von HDOP in *n*-Octan den Wert 2,7–2,9 auf. Dies deutet im ersten Fall auf die Abhängigkeit  $\log D_{\text{Sc}} = \log (\text{konst } [\text{HA}]_{\text{org}}^6)$ , im zweiten Fall auf die Abhängigkeit  $\log D_{\text{Sc}} = \log (\text{konst } [\text{HA}]_{\text{org}}^3)$  hin. Die Unterschiedlichkeit im Verhalten des HDOP ist offensichtlich dadurch gegeben, daß seine Fähigkeit, Dimerteilchen in der organischen Phase zu bilden, gegenüber HDBP und HDEHP geringer ist (Unterschied im  $K_2$ -Wert größer als 1 Größenordnung), wogegen der Wert der Verteilungskonstanten des Monomers um eine halbe Größenordnung höher ist<sup>9,10</sup>.

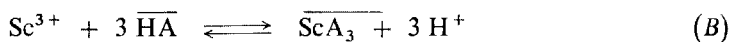
#### Scandiumextraktion im HClO<sub>4</sub>- und HNO<sub>3</sub>-Gemisch

Diese Extraktion wurde nur für das System HDBP–Benzol und bei Verwendung der analytischen Gesamtkonzentration beider Säuren im Gemisch gleich 7, 5, 3,5 und 1M untersucht. In keinem Fall wurde festgestellt, daß die Kurven der Abhängigkeit des Scandiumverteilungsverhältnisses von der steigenden Konzentration der einen Säure bei gleichzeitigem Absinken der Konzentration der anderen Säure Maxima enthielten. Damit kann praktisch die Bildung synergetisch sich extrahierender Mischkomplexe und ebenso der positive Einfluß des HClO<sub>4</sub> im Sinn des Solvatationsmechanismus ausgeschlossen werden. Demgegenüber könnten die unausgeprägten Minima auf den Extraktionskurven auf die Möglichkeit einer vorrangigen Extraktion des Komplexes HNO<sub>3</sub> · HA hindeuten.

Die experimentell ermittelten Abhängigkeiten gestatten die Schlußfolgerung, daß mit der Änderung des Scandiumextraktionsmechanismus eine Änderung der Zusammensetzung der extrahierten Komplexe erwartet werden muß. Dies wurde auch bei der Extraktion anderer drei- und vierwertiger Elemente mit Hilfe von HA aus dem Medium starker Mineralsäuren beobachtet<sup>11,12</sup>. Aus den untersuchten Abhängigkeiten kann geschlossen werden, daß auf Grund des Ionenaustauschmechanismus die Sc-Extraktion nach Beziehung



bzw.



für das System HDOP–*n*-Octan verläuft, wo die Formel mit dem Strich das Teilchen in der organischen Phase bezeichnet.

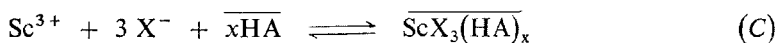
Für das Gleichgewicht (A) und (B) gilt

$$\begin{aligned} K_{\text{ex}} &= \frac{[\overline{\text{ScA}_3(\text{HA})_3}]_{\text{org}} [\text{H}^+]^3}{[\text{Sc}] [\text{HA}]_{\text{org}}^6} = \\ &= D_{\text{Sc}} \left( \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{HA}]_{\text{org}}^6} \right), \end{aligned} \quad (2)$$

bzw.

$$K_{ex} = ([ScA_3]_{org} [H]^3) / ([Sc] [HA]_{org}^3) = D_{Sc}([H]^3 / [HA]_{org}^3). \quad (3)$$

Die Werte der Wasserstoffionenaktivität wurden auf Grund von Literaturangaben<sup>13</sup> berechnet, die Aktivitätskoeffizienten der HA-Teilchen in der organischen Phase wurden der Einfachheit halber als einheitlich angenommen. Dann sind die  $K_{ex}$ -Werte für die im weiteren angeführten Medien der wäßrigen und organischen Phase: 1M-HClO<sub>4</sub>; HDBP-Benzol 10<sup>25,6</sup>, HDEHP-n-Octan 10<sup>26,8</sup>, HDOP-n-Octan 10<sup>13,6</sup>; 0,95M-HNO<sub>3</sub>; HDPB-Benzol 10<sup>24,5</sup>, HDEP-Octan 10<sup>29,5</sup>, HDOP-n-Octan 10<sup>13,5</sup>. Mit der Änderung des Extraktionsmechanismus wird die Scandiumextraktion auf Grund der Beziehung



vorausgesetzt, wo X = ClO<sub>4</sub>, bzw. NO<sub>3</sub>. Wiewohl ein Versuch unternommen wurde, die x-Werte aus der Untersuchung der Abhängigkeit  $\log D_{Sc} = f[HA]_{org}$  für den Bereich 8M Mineralsäure zu bestimmen und der Endrichtungskoeffizient der Geraden die Werte 2,9–3,6 aufwies, können aus diesen Ergebnissen keine verbindlichen Schlüsse gezogen werden, da die Werte der Gleichgewichtskonzentrationen des  $[HA]_{org}$  aus den Daten berechnet wurden, die sich auf die Ionenstärke 1,0 beziehen, und demnach mit einem nichtvernachlässigbaren Fehler behaftet sein müssen.

#### LITERATUR

1. Erdei M., Gromov B. V.: Tr. Mosk. Khim.-Tekhnol. Inst. 1968, Nr. 58, 71.
2. Smirnov V. F., Nikonov V. I., Moiseeva E. I.: Zh. Neorg. Khim. 14, 3068 (1969).
3. Czovary M., Czegledi B., Kuzin I. A.: Magy. Kem. Lapja 24, 596 (1969).
4. Samodejov A. P.: Radiokhimiya 6, 286, 568 (1964).
5. Chernjak A. S., Naftanovich M. L.: Zh. Prikl. Khim. 34, 916 (1961).
6. 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.
7. Korovin S. S., Berezko P. G., Reznik A. M.: *Khimiya Processov Ekstrakcii*, S. 172. Nauka, Moskau 1972.
8. Sekine T., Hamada T., Sakairi M.: Bull. Chem. Soc. Jap. 39, 244 (1966).
9. Hardy C. J., Scargill D.: J. Inorg. Nucl. Chem. 11, 128 (1959).
10. Kolařík Z.: diese Zeitschrift 32, 311 (1967).
11. Navrátil O.: J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2007 (1967).
12. Navrátil O., Dubinin I.: J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 2927 (1969).
13. Parsons R.: *Handbook of Electrochemical Constants*. Butterworths, London 1959.

Übersetzt von K. Grundfest.