

EXTRAKTION EINIGER METALLE MIT HILFE VON *n*-ALKYLPHENYLPHOSPHONSÄURE

O. NAVRÁTIL

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

Eingegangen am 6. Januar 1977

Es wurde die Verteilung des Hexylesters (HA) und *n*-Decylesters (HB) der Phenylphosphonsäure zwischen Benzol und 2*M*-(H, Na)Cl untersucht. Es wurden die entsprechenden Dissoziations-, Dimerisations- und Verteilungskonstanten ermittelt. Aus der Untersuchung der Hafniumverteilung wurde festgestellt, daß im Bereich der verwendeten Reagensanfangskonzentrationen in die organische Phase der Komplex $\text{HfXA}_3(\text{HA})_2$, bzw. HfXB_3 , übergeht, wo X Cl oder ClO_4 bedeutet. Eine Änderung im Extraktionsmechanismus erfolgt in der wäßrigen Phase bei der 5*M* übersteigenden Mineralsäurekonzentration.

Die Scandiumextraktion aus dem Medium von 2*M*-HCl in Benzol verläuft in Form des Komplexes $\text{ScA}_3(\text{HA})_3$, bzw. ScB_3 , der Extraktionsmechanismus ändert sich in den Solvatierungsmechanismus bei $c_{\text{HCl}} > 8*M*$. Europium wird in Benzol aus dem Medium der schwachsauren wäßrigen Phase ($I = 0,1$) extrahiert, das $\text{pH}_{1/2,0,0,1}$ ist für sämtliche verwendeten 0,01*M* *n*-Alkylphenylphosphonsäurelösungen in Benzol gleich 1,24. Indium wird aus dem Medium 2*M*-(H, Na)Cl mit dem pH-Wert 2,0 in Form der Komplexe $\text{InA}_3(\text{HA})_2$, InB_3 und InR_3 extrahiert, wo HR den Oktylester der Phenylphosphonsäure bezeichnet. Zum Unterschied von den oben untersuchten Elementen wird Indium selbst im Medium konz. HCl nicht mittels des Solvatierungsmechanismus extrahiert. Die Stabilität seiner Komplexe mit HR in der wäßrigen Phase ($I = 0,1$) wurde berechnet.

In den vorhergegangenen Arbeiten^{1,2} beschäftigten wir uns mit der Untersuchung der Nutzbarmachung des Phenylphosphonsäure-*n*-oktylesters, $\text{n-C}_8\text{H}_{17}\text{OC}_6\text{H}_5(\text{O})\cdot\text{OH}$ (im weiteren nur HR) für die Extraktion des Hf(IV) und Sc aus dem Medium wäßriger Mineralsäurelösungen in Benzol, Cyclohexan und *n*-Oktan und ermittelten die Dissoziations-, Dimerisations- und Verteilungskonstanten des HR für die Ionenstärke 2,0.

In dieser Arbeit wird die Nutzung weiterer analoger Reagentien, *n*-Hexylester(HA) und *n*-Decylester (HB) der Phenylphosphonsäure für Extraktionszwecke untersucht. Aus der Verteilung der Reagentien als solchen zwischen der wäßrigen Phase und Benzol wurden die entsprechenden Werte ihrer Dissoziations-, Dimerisations- und Verteilungskonstanten gewonnen und desweiteren wurde aus ihrer Gegenwart die Verteilung von Hf, Sc, Eu, und In überprüft; bei den letzteren zwei Elementen wurde auch HR herangezogen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und Apparatur

Die verwendeten Phenylphosphonsäure-n-alkylester wurden auf früher beschriebene Weise³ hergestellt und gereinigt, ihre Reinheit wurde ähnlich wie in Arbeit² kontrolliert. Die übrigen Chemikalien waren analysenreine Präparate. Die Herstellung, Ausgangskonzentrationen und Aktivitäten der radioaktiven Hf-, Sc- und Eu-Lösungen sowie die Apparatur und Arbeitsvorgänge waren die gleichen wie in den vorangegangenen Arbeiten^{2,4}. Die ^{114m}In-Arbeitslösungen wurden aus einer InCl₃-Vorratslösung hergestellt und enthielten 5,8 bis 31,2 · 10⁻⁶ M-In mit einer Aktivität von 1 bis 3 · 10⁴ s⁻¹ ml⁻¹.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bestimmung der Dissoziations-, Dimerisations- und Verteilungskonstanten der Reagentien

Die Dissoziationskonstante $K_a = [H^+][A^-][HA]^{-1}$, die Dimerisationskonstante $K_2 = [H_2A_2]_{org}[HA]_{org}^{-2}$ und die Verteilungskonstante $K_D = [HA]_{org}[HA]^{-1}$ des Reagens wurde auf Grund der Beziehung $D_{HA} = K_{D/\varphi} + 2K_2K_D^2c_{aq}/\varphi^2$ auf die eingehender in der früheren Arbeit¹ beschriebene Weise bestimmt. Das Symbol HA bezeichnet das Monomermolekül des HA-Reagens, die eckigen Klammern die Gleichgewichtskonzentrationen, der Index org die organische Phase, die eckigen Klammern ohne Index verdeutlichen die wäßrige Phase, $\varphi = (1 + K_a[H^+]^{-1})$. Ähnliche Beziehungen gelten auch für die Reagentien HB und HR.

In Abb. 1 ist die Verteilung von HA und HB zwischen Benzol und 2M-(H, Na)Cl in Abhängigkeit vom pH-Wert der wäßrigen Phase und zu Vergleichszwecken auch die Verteilung der in Arbeit¹ überprüften HR-Verteilung zwischen diese Phasen

TABELLE I

Werte der Dissoziations-, Verteilungs- und Dimerisationskonstanten der n-Alkylphenylphosphonsäuren

$I = 2,0$

n-Alkyl	Org. Phase	pK _a	K _D	K ₂
Hexyl	Benzol	1,36 ± 0,10	11,2 ± 0,2	56 200 ± 200
Oktyl ^a	Benzol	2,68 ± 0,10	195 ± 10	3 418 ± 15
	Cyclohexan		205 ± 5	1 766 ± 10
	n-Oktan		270 ± 5	170 ± 8
Decyl	Benzol	2,94 ± 0,10	16 800 ± 500	22 ± 1

^a Aus der Arbeit¹.

angeführt. Die durch den Asymptoten-Schnittpunkt der geradelinigen Kurventeile gegebenen pK_a -Werte sind in Tabelle I angeführt. Analog wurden aus der Untersuchung der Abhängigkeit $D = f(c_{aq})$ für Benzol als organische Phase die Dimerisations- und Verteilungskonstanten des HA und HB gefunden, deren Werte zusammen mit den Werten der Konstanten für HR in Tabelle I angeführt sind. Wie aus ihnen hervorgeht, spielt die Länge der Alkylkette im Reagensmolekül die grundsätzliche Rolle bei der Löslichkeit und der Dimerisation in der organischen Phase, und zwar in der Weise, daß mit dem Anwachsen der Kette die Monomerlöslichkeit des Reagens im Benzol erheblich wächst und die Dimerisation absinkt. Demgegenüber sinkt sukzessive die Wasserstoffazidität in der —OH-Gruppe des Reagens mit dem Ansteigen der Kette. Die angeführten Abhängigkeiten hängen mit den Eigenschaften der sauren Organophosphorreagentien im breiten Maßstab zusammen. So unterscheiden sich beispielsweise die Verteilungs- und Dimerisationskonstanten der Di-n-alkylphosphorsäure, wo das Alkyl Butyl-, Hexyl- und Oktyl bedeutet und die organische Phase n-Oktan bezeichnet, auf analoge Weise⁵.

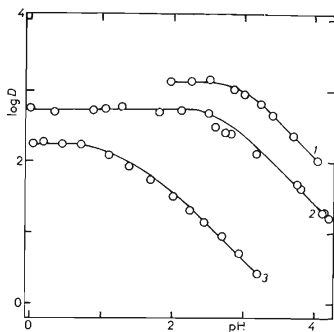


ABB. 1

Verteilung von HA, HB und HR zwischen 2M-(H, Na)Cl und Benzol in Abhängigkeit vom pH-Wert der wäßrigen Phase

Kurve 1 HB, 2 HR, 3 HA.

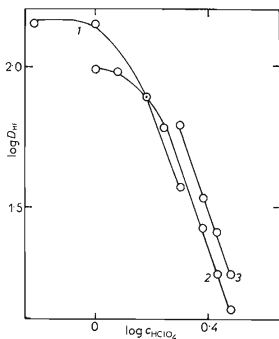


ABB. 2

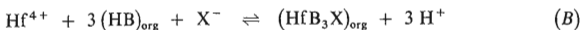
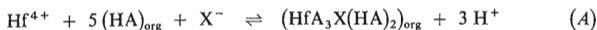
Einfluß der analytischen $HClO_4$ -Konzentration auf die Hafniumverteilung zwischen $5 \cdot 10^{-4}M$ HA- und HB-Lösungen in Benzol und 2,0M, bzw. 3,0M-(H, Na) ClO_4 -Lösungen
2,0M-(H, Na) ClO_4 : Kurve 1 HA; 3,0M-(H, Na) ClO_4 : Kurve 2 HA, Kurve 3 HB.

Untersuchung der HA- und HB-Komplexverbindungen mit Hafnium

Die Abhängigkeit des Wertes $\log D_{\text{Hf}}$ von $\log c_{\text{HClO}_4}$ in Gegenwart von $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ -HA und -HB in Benzol ist in Abb. 2 angeführt. Es gelangte die konstante Ionenstärke 2,0 (Kurve 1) und 3,0 (Kurve 2 und 3), die mit Hilfe der NaClO_4 - und HClO_4 -Lösungen eingestellt wurden, zur Anwendung. Wie aus der Hf-Verteilung hervorgeht, verläuft seine Extraktion in die organische Phase nach der Beziehung $\log D_{\text{Hf}} = \log (\text{konst. } [\text{H}^+]^{-3}$, in keinem Fall – auch nicht bei der Ergänzungsuntersuchung – wurde ein kleinerer Richtungskoeffizient als -3 erreicht. Wie aus der weiteren Untersuchung der Hf-Verteilung in Abhängigkeit von der analytischen HClO_4 - und HCl -Konzentration ohne konstante Ionenstärke hervorgeht, erfolgt analog wie beim HR (siehe¹) im 4–5M-Bereich der angeführten Mineralsäure eine Änderung der Extraktionsmechanismen aus dem Ionenaustausch- in den Solvatierungsmechanismus, wodurch das Entstehen eines markanten Minimums auf der Extraktionskurve verursacht wird. Darüberhinaus bewirkt die Veränderung im Medium von HClO_4 wieder, daß bei $c_{\text{HClO}_4} > 5\text{M}$ die Hafniumsorption am Glas, bzw. an der Zwischenphase erfolgt; dies wird offensichtlich zufolge der geringen Löslichkeit des $\text{Hf}(\text{ClO}_4)_4 \cdot (\text{HA})_m$, bzw. $\text{Hf}(\text{ClO}_4)_4 \cdot (\text{HB})_n$ in der wäßrigen und organische Phase verursacht. Diese unsere Voraussetzung wird beispielsweise durch die Tatsache unterstützt, daß die analoge 2-Äthylhexylphenylphosphonsäure (HÄHPhPh) im Medium $c_{\text{HClO}_4} \geq 6\text{M}$ ein Addukt mit der Zusammensetzung $(\text{HÄHPhPh})_2 \cdot \text{HClO}_4$ bildet, das in Wasser wie auch in organischen Lösungsmitteln schlecht löslich ist⁶.

Zwecks Beurteilung der Zusammensetzung der extrahierten Komplexe wurde desweiteren die Abhängigkeit der Hafniumverteilung von der analytischen c_{HA} - c_{HB} -Konzentration und ihre Gleichgewichtskonzentration $[\text{HA}]_{\text{org}}$ und $[\text{HB}]_{\text{org}}$ in der organischen Phase untersucht. Diese letztere Abhängigkeit kann auf Grund der bekannten Werte K_a , K_D und K_2 nach der Beziehung $[\text{HA}]_{\text{org}} = -(1 + K_D^{-1} + K_a K_D^{-1} [\text{H}^+]^{-1} + \{(1 + K_D^{-1} + K_a K_D^{-1} [\text{H}^+]^{-1})^2 + 8K_2 c_{\text{HA}}\}^{1/2} / 4K_2$ berechnet werden. Die $\log D_{\text{Hf}}$ -Werte in Abhängigkeit vom $\log [\text{HA}]_{\text{org}}$, bzw. $\log [\text{HB}]_{\text{org}}$ sind für das Medium 2M- HClO_4 und 2M- HCl mit dem Richtungskoeffizienten $5,0 \pm 0,3$ und $3,0 \pm 0,2$ geradlinig.

Die Bildung extrahierbarer Hafniumkomplexe kann durch die Gleichung



ausgedrückt werden, wo $\text{X}^- = \text{ClO}_4^-$ oder Cl^- bedeutet. Diese Komplexe unterscheiden sich also nicht durch die Zusammensetzung vom Hafniumkomplex mit HR mit Ausnahme der Anzahl der addierten HA-Moleküle ((Gleichung (A)), ein Um-

stand der sich durch den hohen K_2 -Wert für HA in Benzol erklären läßt. Die entsprechenden Extraktionskonstanten haben den Wert

$$K_{\text{ex(A)}} = [\text{HfA}_3\text{X}(\text{HA})_2]_{\text{org}}[\text{H}^+]^3/[\text{Hf}][\text{HA}]_{\text{org}}^5[\text{X}^-] \leq 10^{23,3}$$

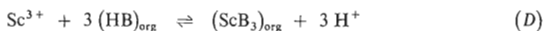
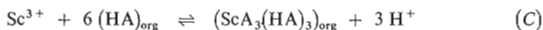
und

$$K_{\text{ex(B)}} = [\text{HfB}_3\text{X}]_{\text{org}}[\text{H}^+]^3/[\text{Hf}][\text{HB}]_{\text{org}}^3[\text{X}^-] = 10^{12,4}.$$

Die Zusammensetzung der solvatisierten, aus dem starksauren Medium der wäßrigen Phase extrahierten Hafniumkomplexe wurde nicht eingehender überprüft.

Untersuchung der Scandiumkomplexverbindungen

Diese Untersuchung wurde auf analoge Weise wie beim Hafnium durchgeführt. Wie aus der Abhängigkeit der Scandiumverteilung von der Azidität der wäßrigen Phase bei konstanter und nichtkonstanter Ionenstärke im Perchlorsäure- sowie Chlorwasserstoffsäuremedium von der analytischen Gleichgewichtskonzentration der Reagentien hervorgeht, wird das Scandium in Benzol nach dem Schema



extrahiert, wobei die Richtungskoeffizientenanalyse praktisch präzise der Anzahl der reagierenden, in den Gleichungen (C) und (D) angeführten Teilchen entspricht.

Die entsprechenden Extraktionskonstanten haben die Werte

$$K_{\text{ex(C)}} = [\text{ScA}_3(\text{HA})_3]_{\text{org}}[\text{H}^+]^3/[\text{Sc}][\text{HA}]_{\text{org}}^6 = 10^{26,6},$$

$$K_{\text{ex(D)}} = [\text{ScB}_3]_{\text{org}}[\text{H}^+]^3/[\text{Sc}][\text{HB}]_{\text{org}}^3 = 10^{11,4}.$$

Wie aus der Abhängigkeit $\log D_{\text{Sc}} = f(a_{\text{HCl}})$ (Abb. 3) hervorgeht, erfolgt wieder die Änderung des Extraktionsmechanismus, und zwar auf die Weise, daß er bei $c_{\text{HCl}} \geq 8\text{M}$ unter Verwendung von $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ Reagenslösungen in Benzol in den Solvatierungsmechanismus übergeht. Der Komplex $\text{ScCl}_3(\text{HA})_m$, bzw. $\text{ScCl}_3(\text{HB})_n$ wird in die organische Phase extrahiert, also analog wie $\text{ScCl}_3(\text{HR})_z$. Die Anzahl der addierten Teilchen m , n , z wurde nicht überprüft. Die Verwendung des Perchlorsäuremediums war, soweit es sich um Sorptionserscheinungen handelt, von ähnlichen Schwierigkeiten begleitet, wie im vorhergehenden Teil beim Hafnium beschrieben wurde.

Untersuchung der Europium(III)-Komplexverbindungen

Das dreiwertige Europium wurde mit Hilfe von $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ HA-, HB- und HR-Lösungen in Benzol aus dem Medium von $0,1 \text{ M}-(\text{Na}, \text{H})\text{ClO}_4$ auf die Weise extrahiert, daß sich die einzelnen Abhängigkeitskurven $\log D_{\text{Eu}} = f(\text{pH})$ in ihrem linken aufsteigenden Teil praktisch decken; im pH-Bereich 1,0–1,8 sind die Richtungskoeffizienten der Tangenten dieser Kurven gleich dem Wert $3,0 \pm 0,1$ und $\text{pH}_{1/2;0,01} = 1,24$. Die Europiumextraktion in die organische Phase beim pH-Wert der wäßrigen Phase 2,6–4,5 geht quantitativ vor sich, $\log D_{\text{Eu}}$ erreicht hier Werte von 3,5 und darüber. Da von uns die Werte der Verteilungskonstanten der nichtgeladenen Komplexe nicht festgestellt wurden und auch der Verlauf der gesamten Extraktionskurven uns nicht bekannt ist, wurde von der Berechnung der einzelnen Stabilitätskonstanten der EuA_n^- , EuB_n^- , bzw. EuR_n -Komplexe Abstand genommen. Bei weiterer Erhöhung des pH-Wertes der wäßrigen Phase (über pH 4,5) erfolgt deren Trübung, bzw. Ausscheiden einer dritten Phase, und zwar offensichtlich durch die Bildung weniger löslicher Natriumsalze der Reagentien.

Die Abhängigkeiten $D_{\text{Eu}} = f(c_{\text{Reagens}})$ beim pH-Wert der wäßrigen Phase 2,0 und der Ionenstärke 0,1 bilden mit den Richtungskoeffizienten $3,0 \pm 0,1$ Gerade. Wird die Umrechnung der angeführten Abhängigkeiten von der Reagensgleichgewichts-

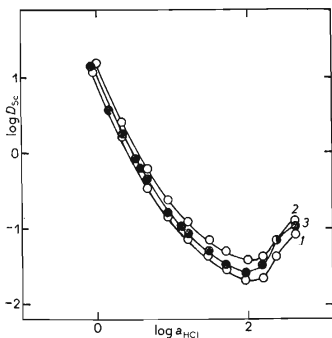


ABB. 3

Einfluß der Chlorwasserstoffsäureaktivität in der wäßrigen Phase auf die Scandiumverteilung

$c_{\text{Reagens}} 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, Kurve 1 HA, 2 HR, 3 HB.

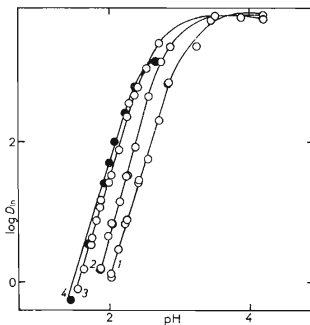
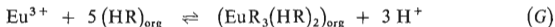
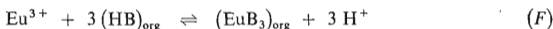
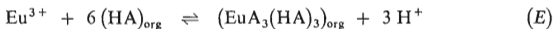


ABB. 4

Einfluß des pH-Wertes der wäßrigen Phase auf die Indiumverteilung zwischen HR- und HB-Lösungen in Benzol und $0,1 \text{ M}-(\text{H}, \text{Na})\text{Cl}$

c_{HR} : Kurve 1 $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, 2 $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, 3 $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; c_{HB} : Kurve 4 $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

konzentration in der organischen Phase in Betracht gezogen, kann die Europiumextraktion durch die Beziehung



und durch die Extraktionskonstanten

$$K_{\text{ex}(E)} = [\text{EuA}_3(\text{HA})_3]_{\text{org}} [\text{H}^+]^3 / [\text{Eu}] [\text{HA}]_{\text{org}}^6 = 10^{17,6},$$

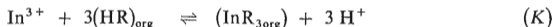
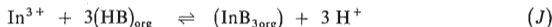
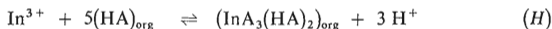
$$K_{\text{ex}(F)} = [\text{EuB}_3]_{\text{org}} [\text{H}^+]^3 / [\text{Eu}] [\text{HB}]_{\text{org}}^3 = 10^{2,5};$$

$$K_{\text{ex}(G)} = [\text{EuR}_3(\text{HR})_2]_{\text{org}} [\text{H}^+]^3 / [\text{Eu}] [\text{HR}]_{\text{org}}^5 = 10^{11,0}.$$

ausgedrückt werden.

Untersuchung der Indiumkomplexverbindungen

Wie aus der Indiumverteilung zwischen die wäßrige Phase mit der Ionenstärke 2,0 (eingestellt mittels HCl- und NaCl-Lösungen so, daß pH 2,0) und mittels der einzelnen HA-, HB-, HR-Reagenslösungen in Benzol hervorgeht, sind die Abhängigkeiten $\log D_{\text{In}} = f(c_{\text{Reagens}})$ und weiter $\log D_{\text{In}} = f(\text{pH})$ im linken aufsteigenden Teil der Extraktionskurven Gerade mit dem Richtungskoeffizienten $3,0 \pm 0,1$. Bei der ersteren angeführten Abhängigkeit wurde desweiteren die Umrechnung auf die Gleichgewichtskonzentration der einzelnen Reagentien in der organischen Phase durchgeführt; während bei HB und HR keine Änderung im Wert des Richtungskoeffizienten der angeführten Abhängigkeiten erfolgte, wurden bei HA höhere Richtungskoeffizienten $5,1 \pm 0,2$ erhalten. Auf Grund der oben angeführten Untersuchungen kann die Indiumextraktion aus dem Medium von 2M-HCl mittels der Beziehungen



formuliert werden. Zur Berechnung der entsprechenden Extraktionskonstanten aus den Gleichungen (H) bis (K) muß die Bildung der relativ stabilen Indiumchlorokom-

plexe in der wäßrigen Phase in Betracht gezogen werden⁷; nach ihrer rechnungsmäßigen Eliminierung erhält man die Werte $K_{\text{ex(H)}} = 10^{16.3}$, $K_{\text{ex(J)}} = 10^{7.6}$ und $K_{\text{ex(K)}} = 10^{7.4}$. Da durch eine Voruntersuchung festgestellt wurde, daß der Verlauf der Indiumextraktion mit Hilfe von HR in Benzol in Abhängigkeit vom pH-Wert der wäßrigen Phase dem Verlauf der üblichen Extraktionskurve von Chelaten entspricht, wurde der Versuch bezüglich der Berechnung der Stabilitätskonstanten der Indiumkomplexe mit HR in der wäßrigen Phase unternommen. Wie aus Abb. 4 hervorgeht, zeigt der extrahierte Komplex die Zusammensetzung InR_3 und in der wäßrigen Phase kann neben dem In^{3+} -Kation mit den Teilchen InR^{2+} , InR_2^+ und InR_3 gerechnet werden. Um den Extraktionsverlauf im saureren Medium der wäßrigen Phase zu gewährleisten und beispielsweise die Hydrolyse des Zentralatoms zu eliminieren, wurde die Ionenstärke 0,1 herangezogen (geringere Konkurrenz der Indiumchlorokomplexe). Nach Umrechnung der einzelnen Kurven in Abb. 4 auf die Abhängigkeit $\log D_{\text{In}} = f(-\log [\text{R}^-])$, wo $[\text{R}^-]$ die Konzentration des freien Liganden bedeutet, und mit Berücksichtigung der Chlorokomplexbildung in der wäßrigen Phase wurden mittels der Zweiparameter-Methode⁸ die Stabilitätskonstanten der Komplexe $\beta_n = [\text{InR}_n]/[\text{In}^{3+}][\text{R}^-]^n$ berechnet. Ihre Werte sind gleich $\beta_1 = 10^{6.5}$, $\beta_2 = 10^{12.9}$ und $\beta_3 = 10^{19.3}$.

Zu Vergleichszwecken wurde auch der Verlauf der Indiumextraktion mittels HB unter analogen Bedingungen geprüft (Abb. 4, Kurve 4. Die Extraktionskurve ist analog der bei Verwendung von HR gewonnenen Kurve.

Zum Unterschied von den untersuchten Reagenskomplexverbindungen des Hafniums, Scandiums und Europiums, wird Indium im Medium konzentrierterer Mineralsäuren mit dem Solvatisierungsmechanismus nicht extrahiert. Auch wenn seine Sorption an den Gefäßwänden beispielsweise im Medium von 10M-HClO_4 keine Rolle spielt, ist seine Extraktion mit Hilfe von $1 \cdot 10^{-2}\text{M-HR}$ in Benzol vernachlässigbar.

LITERATUR

1. Navrátil O.: diese Zeitschrift 40, 1711 (1975).
2. Navrátil O., Vykoupil J.: diese Zeitschrift 42, 2126 (1977).
3. Kolařík Z., Dražanová H., Chotívka V.: J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 1125 (1971).
4. Navrátil O.: diese Zeitschrift 42, 2140 (1977).
5. Ulyanov V. S., Sviridinova R. A.: Radiokhimiya 7, 538 (1965).
6. Barketov E. S., Adaikin N. A., Zaicev A. A.: Radiokhimiya 18, 399 (1976).
7. Sillén L. G., Martell A. E.: *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Publ. No 17. The Chemical Society, London 1964.
8. Dyrssen D., Sillén L. G.: Acta Chem. Scand. 7, 663 (1953).

Übersetzt von K. Grundfest.