

Solventextraktion organischer Verbindungen. II

## Der Einfluß der Verdünnerkonzentration auf den Verteilungskoeffizienten

Von S. NIESE und E. LEIBNITZ

Mit 6 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Es wird die Verteilung von Thoriumnitrat zwischen Lösungsmittelgemischen und wäßrigen Nitratlösungen beschrieben. Bei der Auswertung der Verteilungsdaten wurde festgestellt, daß sich mit Ketonen und einfachen Äthern keine definierten Solvate wie mit den Alkylphosphaten bilden.

### Allgemeines

Bei der Extraktion anorganischer Verbindungen finden oft Extraktionsmittelgemische Anwendung. Der Einfluß der Extraktionsmittelkonzentration im Verdünnner auf den Verteilungskoeffizienten hängt unter anderem auch von der Bildung von Solvaten und ihrer Zusammensetzung ab. ROZEN<sup>1)</sup> behandelt das Problem der Solvatation am Beispiel des Uranyl-nitrats, IRVING und ROSOTTI<sup>2)</sup> behandeln die Thermodynamik der Extraktion in Extraktionsmittelgemischen am Beispiel des Indiumbromids.

Anhaltspunkte für die Existenz definierter Solvate liefern:

1. Die Analysen isolierter reiner Solvate, die als feste Verbindungen ausfallen, bzw. neue organische flüssige Phasen bilden oder die Zusammensetzung gesättigter Lösungen der Salze in unverdünntem Extraktionsmittel.

2. Verteilungsdaten, insbesondere die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von der Extraktionsmittelkonzentration.

Bildet das Salz  $\text{MeX}_n$  mit dem Extraktionsmittel S ein Solvat der Zusammensetzung  $\text{MeX}_n \cdot q\text{S}$ , so gilt auf Grund des MWG für die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten VK von der Extraktionsaktivität  $a_s$

$$\text{VK} = \text{prop. } a_s^q. \quad (1)$$

<sup>1)</sup> A. M. ROZEN, *Atomnaja Energija* **2**, 445 (1957).

<sup>2)</sup> H. IRVING, F. J. C. ROSOTTI, *J. chem. Soc.* **1956**, 2475.

Es ist dabei üblich, für die Aktivität des Extraktionsmittels in einer Annäherung die Konzentration  $c_{S, \text{frei}}$  des nicht im Solvat gebundenen Extraktionsmittels einzusetzen

$$a_S \approx c_{S, \text{frei}} = c_S - q c_{\text{MeX}_n} \quad (2)$$

Findet keine Solvatbildung statt, so gilt für die Extraktion in Gemischen die Gleichung

$$\log VK_M = (1 - \gamma_B) \log VK_A + \gamma_B \log VK_B \quad (3)$$

$VK_A$ ,  $VK_B$ ,  $VK_M$  sind die Verteilungskoeffizienten zwischen den Extraktionsmitteln A, B bzw. deren Gemisch M und der wäßrigen Lösung.  $\gamma_B$  ist der Molenbruch von B in der Mischung M.

Diese Gleichung leiteten IRVING und ROSOTTI (s. o.) unter Benutzung einiger Näherungen aus der allgemeinen Beziehung

$$\overline{G}_M^0 = (1 - \gamma_B) \overline{G}_A^0 + \gamma_B \overline{G}_B^0 \quad (4)$$

ab.

$\overline{G}_A^0$ ,  $\overline{G}_B^0$ ,  $\overline{G}_M^0$  bedeuten die chemischen Standardpotentiale der verteilten Substanz in den reinen Extraktionsmitteln A und B und der Mischung M mit dem Molenbruch  $\gamma_B$ .

Die Gl. (3) wurde von den Autoren für die Indiumbromidextraktion geprüft.

In der Praxis findet man alle Übergänge zwischen den durch die Gln. (1) und (3) charakterisierten Grenzfällen.

### Ergebnisse und Diskussion

Es gibt keine Anhaltspunkte dafür, daß Thoriumnitrat mit einfachen Äthern und Ketonen definierte Solvate bildet. Wir prüften deshalb die Gültigkeit der Gl. (3) bei der Extraktion von Thoriumnitrat durch die genannten Lösungsmittel. Die Bestimmung der Verteilungskoeffizienten wurde dabei in der im Teil I<sup>3)</sup> beschriebenen Weise durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse mit Keton-Keton-Gemischen, Äther-Äther-Gemischen und Keton-Kohlenwasserstoff-Gemischen sind in den Abb. 1 bis 5 graphisch dargestellt. In Abb. 6 wird die Verteilung der Salpetersäure zwischen Keton-Heptan-Gemischen und wäßrigen Lösungen gezeigt. Die Konzentrationsangaben gelten für die Ausgangslösungen, von denen jeweils gleiche Volumina organische und wäßrige Lösung bis zur Gleichgewichtseinstellung bei 20 °C miteinander gerührt wurden.

Die Konzentration an Thorium war etwa  $10^{-6}$  m (Abb. 1–5).

Der Verlauf der Kurven (1–5) stimmt mit dem der von IRVING und ROSOTTI<sup>2)</sup> am System  $\text{InBr}_3\text{—HBr—H}_2\text{O}$ -Keton-Verdüner erhaltenen überein. Für das Keton—Keton-Gemisch gilt Gl. (3) exakt über den ge-

<sup>3)</sup> S. NIESE, J. prakt. Chem. 7, 251 (1959), s. a. Dissertation Leipzig 1959.

samten Mischungsbereich, für das Äther—Äther-Gemisch annähernd exakt über den gesamten Bereich und für Keton-Kohlenwasserstoffgemische bei höheren Ketonkonzentrationen. Bei der Betrachtung der Abb. 4 und 5 ist zu beachten, daß, ebenso wie bei der  $\text{InBr}_3$ -Verteilung, die extrapolierten Geraden und damit auch die entsprechenden Werte für reinen Kohlenwasserstoff keinen realen Sinn haben; letztere stellen aber insofern wichtige Rechengrößen dar, da die extrapolierten Geraden für alle Ketone zum gleichen Punkt führen. Die Kurven biegen bei geringen Ketonkonzentrationen nach den letzten mit unserer Methode genügend genau meßbaren Werten wie in Abb. 3 steil nach unten ab, wie orientierende Messungen zeigten.

Beim Versuch, die in Abb. 4 dargestellten Ergebnisse durch die Existenz von Solvatgemischen verschiedener Solvationszahlen zu erklären<sup>4)</sup>, ergeben sich Solvationszahlen  $> 10$ . Es ist aber unwahrscheinlich, daß über 10 organische Moleküle von einem Molekül Metallsalz mit einiger Festigkeit koordinativ gebunden wurden.

Aus der Abb. 4 ist weiterhin zu entnehmen, daß die Aussalzwirkung von 6 m

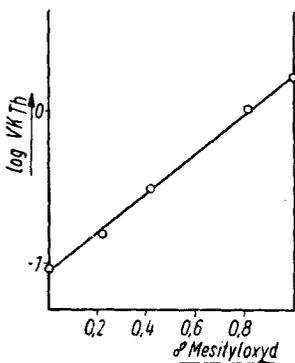


Abb. 1. Verteilung von Th(IV) zwischen Mesityloxyd-Methylisobutylketon-Gemischen und wäßrigen Lösungen. (1 m  $\text{HNO}_3$ , 8,5 m  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )

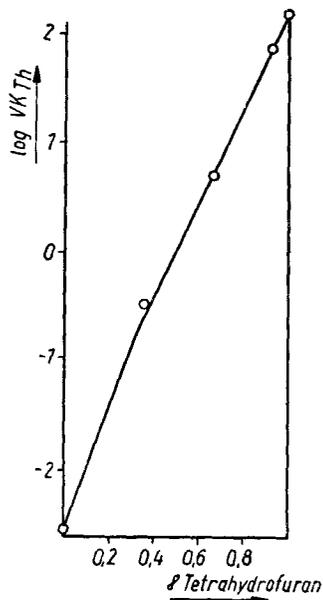


Abb. 2. Verteilung von Th(IV) zwischen Tetrahydrofuran-Diäthyläther-Gemischen und wäßrigen Lösungen. (1 m  $\text{HNO}_3$ , 6 m  $\text{NaNO}_3$ )

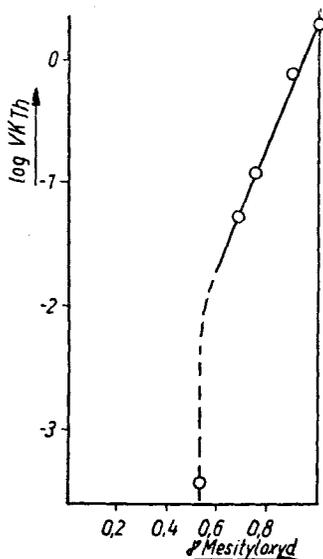


Abb. 3. Verteilung von Th(IV) zwischen Mesityloxyd-Heptan-Gemischen und wäßrigen Lösungen. (1 m  $\text{HNO}_3$ , 8,5 m  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )

<sup>4)</sup> E. GLUECKAUF u. a., Trans. Faraday. Soc. 47, 437 (1951).

$\text{NaNO}_3$  und 7,7 m  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  für Gemische verschiedener Ketone mit Kohlenwasserstoffen äquivalent ist, d. h., die geringere Nitrations-

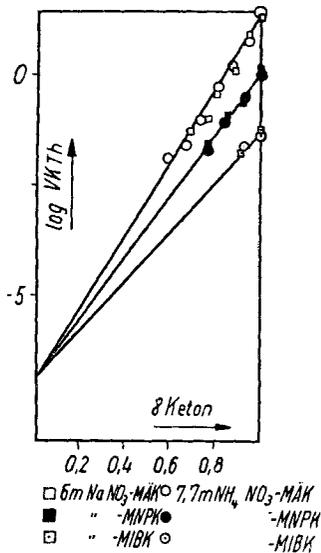


Abb. 4

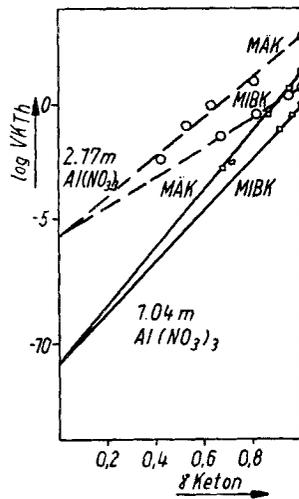


Abb. 5

Abb. 4 u. 5. Verteilung von Th(IV) zwischen Keton-Heptan-Gemischen und wäßrigen Nitratlösungen. (1 m  $\text{HNO}_3$ , weitere Nitrate s. Bild.) MÄK = Methyläthylketon, MNPK = Methyl-n-propylketon, MIBK = Methylisobutylketon

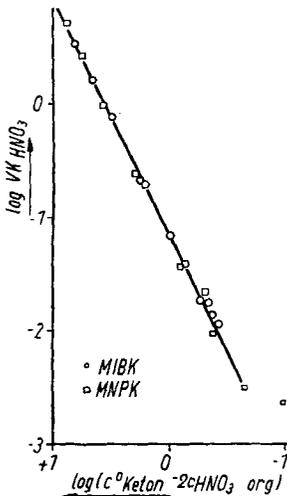


Abb. 6. Verteilung von  $\text{HNO}_3$  zwischen Keton-Heptan-Gemischen und wäßrigen Lösungen. (5,97 m  $\text{LiNO}_3$ )

konzentration der Natriumnitratlösung wird durch die stärkere Aussalzwirkung des Kations<sup>3)</sup> für die verschiedenen Ketone und deren Gemische mit Heptan in gleicher Weise kompensiert.

Die Verhältnisse werden durch die zur Verhinderung der Hydrolyse notwendige Säure, die, wie uns scheint, unter Bildung definierter Solvate extrahiert wird, etwas kompliziert. In der Abb. 6 wird die Gültigkeit der Gl. (1) illustriert. Wir konnten in gleicher Weise wie Tuck<sup>5)</sup> für Dibutylcarbitol bestätigen, daß  $\text{HNO}_3$  im mittleren Konzentrationsbereich als Monohydrat extrahiert wird. Allerdings ist die Gültigkeit der Gl. (1) für die Extraktion der Salpetersäure der einzige An-

<sup>5)</sup> D. G. Tuck, J. chem. Soc. London 1957, 3202.

haltspunkt für die Existenz des Disolvates  $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{Keton})_2$ . Es ist noch zu bemerken, daß für die Salpetersäureextraktion im Gegensatz zur Thoriumnitratextraktion das Prinzip der imitierten Extraktionsmittel<sup>6)</sup> gilt, das besagt, daß das Extraktionsverhalten bei gleicher Ketogruppenkonzentration in der Volumeneinheit von längerkettigen Ketonen gleich dem von Gemischen niederer Ketone mit Kohlenwasserstoffen ist.

In Extraktionsmitteln stärkerer Extraktionskraft, wie sie z. B. neutrale Phosphorsäureester darstellen, liegen definierte Solvate des Thoriumnitrates von der Zusammensetzung  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 (\text{Ester})_q$  vor. Im Gegensatz zu  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  und  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$  sowie  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  ist der experimentell erhaltliche Wert für  $q$  nicht ganzzahlig. Aus den bei 20° gesättigten Lösungen in Tri-*n*-butyl-phosphat<sup>7)</sup>, und Di-*n*-butyl-*n*-butylphosphonat<sup>8)</sup> erhält man einen Wert für  $q$  von 2,5 bzw. 2,4. Wir konnten ein festes Produkt mit Tri-*i*-butylphosphat vom Smp. 101° isolieren, dessen Thoriumgehalt von 20,48% auf einen  $q$ -Wert von 2,5 hinweist. KATZIN u. a.<sup>9)</sup> stellten fest, daß man aus der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung nicht auf Assoziationen oder Dissoziationen, sondern nur auf das gleichzeitige Nebeneinanderbestehen von zwei verschiedenen Solvaten schließen kann.

In Auswertung der Verteilungsdaten konnte SIDDAL<sup>8)</sup> bei verschiedenen Estern bei geringen Konzentrationen an Thoriumnitrat und Ester einen Wert von 3 finden. Mit TBP erhalten FOMIN und MAIJAROVA<sup>10)</sup> aus Verteilungsdaten bei Zimmertemperatur und HEALY und MCKAY für die Zusammensetzung der gesättigten Lösung bei 100° einen Wert für  $q$  von 2.

Wenn auch die Verhältnisse beim Thoriumnitrat etwas komplizierter sind als beim Uranyl nitrat, so kann man aus unseren Untersuchungen entnehmen, daß die Koordinationskraft der Ketone und Äther nicht zur Bildung definierter Solvate mit Thoriumnitrat ausreicht.

Diese Arbeit wurde im Zentralinstitut für Kernphysik, Bereich Radiochemie, ausgeführt und aus Mitteln des Amtes für Kernforschung und Kerntechnik bei der Regierung der DDR finanziert.

Herrn Prof. Dr.-Ing. K. SCHWABE danken wir für fördernde Hinweise.

<sup>6)</sup> V. I. KUZNETSOV u. E. V. MITROFANOVA, Z. neorg. Chim. (Moskva) **1**, 1117 (1956).

<sup>7)</sup> T. V. HEALY u. H. A. C. MCKAY, Trans. Faraday. Soc. **52**, 633 (1956).

<sup>8)</sup> SIDDAL, T. H. III., Ind. Engng. Chem. **51**, 41 (1959).

<sup>9)</sup> L. I. KATZIN u. a., J. Amer. chem. Soc. **78**, 5139 (1956).

<sup>10)</sup> V. V. FOMIN u. E. P. MAIJAROVA, Z. neorg. Chim. (Moskva) **1**, 1703 (1956).

*Rosendorf über Dresden, Zentralinstitut für Kernphysik, Bereich Radiochemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. September 1959.