

Darstellung von Dialkylphosphorsäuren durch alkalische Hydrolyse von Dialkylchlorophosphaten

VON HEINZ GROSSE-RUYKEN und KLAUS UHLIG

Inhaltsübersicht

Es wurden 11 Dialkylphosphorsäuren $(RO)_2POOH$ ($R=C_3H_7$, bis $C_{10}H_{21}$) durch alkalische Hydrolyse von Dialkylchlorophosphaten dargestellt und durch ihre Molrefraktionen und Elementaranalyse charakterisiert.

Dialkylphosphorsäuren haben in den letzten Jahren als Extraktionsmittel beträchtliche Bedeutung erlangt. Sie wurden z. B. zur Extraktion von Uran, Zirkonium und Hafnium¹⁾, Thorium²⁾, Protaktinium³⁾, Seltene Erden⁴⁾ und der Actiniden⁵⁾ benutzt. Ihre Gewinnung erfolgt durch partielle Hydrolyse von Trialkylphosphaten⁶⁾, Umsetzung von P_2O_5 mit Alkoholen oder Alkoholaten^{7) 8)}, N_2O_4 -Oxydation von Dialkylhydrogenphosphiten⁹⁾ oder Hydrolyse von Dialkylchlorophosphaten¹⁰⁾. Nach dem letzten Verfahren wurden z. B. mit guten Ausbeuten Di-n- und Di-isobutyl- und -amylphosphorsäure erhalten.

Zur Untersuchung der Extraktionsfähigkeit von Dialkylphosphorsäure für Seltene Erden in Abhängigkeit von der Kettenlänge der Alkylgruppen wurden von uns Substanzen mit Alkylgruppen von C_3H_7 , bis $C_{10}H_{21}$ durch Hydrolyse der entsprechenden Dialkylchlorophosphate mit Natronlauge

¹⁾ C. A. BLAKE, C. F. BAES u. K. B. BROWN, *Ind. Engng. Chem.* **50**, 1763 (1958).

²⁾ D. F. PEPPARD, G. W. MASON u. S. McCARTY, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **13**, 138 (1960).

³⁾ W. B. SCHEWTSCHENKO, *Shur. neorg. Chimii* **3**, 1955 (1958).

⁴⁾ D. F. PEPPARD, G. W. MASON, W. J. DRISCOLL u. S. McCARTY, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **4**, 334 (1957).

⁵⁾ D. F. PEPPARD, G. W. MASON, W. J. DRISCOLL u. J. L. MAIER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **12**, 141 (1959).

⁶⁾ W. LOSSEN u. A. KÖHLER, *Liebigs Ann. Chem.* **262**, 196 (1891).

⁷⁾ C. A. HOCHWALT, J. K. LUM, J. E. MALOWAN u. C. P. DYER, *Ind. Engng. Chem.* **34**, 20 (1942).

⁸⁾ W. AUTENRIETH, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **30**, 2369 (1897).

⁹⁾ K. A. PETROW, E. J. NIFANTEJEW u. T. N. LYSSENKO, *Shur. obstschej Chimii* **31**, 1709 (1961).

¹⁰⁾ K. A. PETROW, N. K. BLISNJUK u. F. L. MACKLAJEW, *Shur. obstschej Chimii* **29**, 3403 (1959).

dargestellt. Durch das alkalische Milieu sollte nicht nur die Hydrolyse beschleunigt, sondern auch die Neigung zur Dismutation in Monoalkylphosphorsäure und Trialkylphosphat, die in Gegenwart von Salzsäure vorhanden ist, eingeschränkt werden.

Dabei wurden die in Tab. 1 aufgeführten Dialkylphosphorsäuren in guter Ausbeute erhalten. Die Reaktionsprodukte enthielten jedoch auch unter den von uns benutzten Darstellungsbedingungen etwa 5–15% Monoalkylphosphorsäure. Sie wurden entweder durch Verteilung zwischen Tetrachlorkohlenstoff und Wasser¹¹⁾ oder Benzol und Glykol¹²⁾ gereinigt. Hiernach konnte mittels potentiometrischer Titration keine Monoalkylphosphorsäure mehr nachgewiesen werden. Aus der Äquivalentgewichtsbestimmung ergab sich, daß höchstens Spuren von Lösungsmitteln in den aufgeführten Substanzen sein können. Dafür spricht auch die gute Übereinstimmung zwischen berechneter und gefundener Molrefraktion und der Analysenergebnisse. Die in Tab. 1 aufgeführten Substanzen wurden mit Ausnahme der Di-*n*-decylphosphorsäure, die einen Schmelzpunkt von 37–39 °C hatte, als farblose bis gelbe viskose Flüssigkeiten erhalten.

Experimentelles

Die in Tab. 1 aufgeführten Dialkylphosphorsäuren wurden durch Umsetzung von PCl_3 mit den entsprechenden Alkoholen zu Dialkylhydrogenphosphiten¹³⁾, Chlorierung zu Dialkylchlorophosphaten¹³⁾ und alkalische Hydrolyse der Chlorophosphate erhalten. Der Reinheitsgrad aller verwendeten Substanzen war „zur Analyse“ oder „reinst“. Vor ihrem Einsatz wurden alle Substanzen einer fraktionierten Destillation unterworfen. In den Tab. 2 und 3 sind die Ausbeuten, Siedepunkte und Brechungsindizes der dargestellten Zwischenprodukte zusammengestellt. Die Dialkylchlorophosphate mit Alkylresten größer als C_8H_{17} ließen sich nicht mehr destillieren, da bei derartigen Versuchen thermische Zersetzung eintrat. Einzelheiten der Hydrolyse von Dialkylchlorophosphaten sollen am Beispiel des Di-*n*-octylchlorophosphates beschrieben werden.

Di-*n*-octylphosphorsäure

Zu einer Lösung von 80 g (2 Mol) NaOH in 400 ml Wasser, die sich in einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Thermometer befand, wurde im Laufe von 3 Std. bei einer Temperatur von 60 °C 170 g (0,5 Mol) Di-*n*-octylchlorophosphat gegeben. Zur Vervollständigung der Hydrolyse wurde dann noch 5 Stunden bei 60–70 °C gerührt. Anschließend wurde das Natriumsalz der Di-*n*-octylphosphorsäure, welches sich während der Hydrolyse abgeschieden hatte, abgesaugt und zur Entfernung von neutralen Verunreinigungen (Octanol, Octylchlorid, Trioctylphosphat) viermal mit Benzol digeriert und zentrifugiert. Nach Zugabe von 100 ml 1 m NaOH wurde das Natriumsalz mit 600 ml

¹¹⁾ C. J. HARDY u. D. J. SCARGILL, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **10**, 323 (1959).

¹²⁾ D. F. PEPPARD, J. R. FERRARO u. G. W. MASON, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **7**, 231 (1958).

¹³⁾ H. MCCOMBIE, B. C. SAUNDERS u. G. J. STACEY, *J. chem. Soc. London* **1945**, 381.

Tabelle 1
 Ausbeuten und Eigenschaften der dargestellten Dialkylphosphorsäuren (RO)₂POOH

R	Ausb. (%)	Äqui.Gew.		d ₂₀	n _D ²⁰	MR		C (%)		H (%)		P (%)	
		ber.	gef.			ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.		
n-Propyl-	62,5	182,2	185,4	1,135	1,4198	41,73	40,62	39,55	39,86	8,30	8,12	17,00	16,99
n-Butyl-	67,2	210,2	213,6	1,062	1,4288	50,97	51,01	45,71	45,42	9,11	9,20	14,74	15,00
iso-Butyl-	83,3	210,2	208,1	1,048	1,4248	51,04	51,26	45,71	46,04	9,11	9,13	14,74	15,03
n-Amyl-	71,4	238,3	241,4	1,045	1,4370	60,30	59,75	50,40	49,78	9,72	9,48	13,00	12,81
iso-Amyl-	87,5	238,3	238,1	1,030	1,4327	60,19	59,83	50,40	50,01	9,72	9,80	13,00	13,01
n-Hexyl-	89,6	266,3	271,1	1,021	1,4472	69,51	69,71	54,12	53,97	10,22	10,33	11,63	11,30
n-Heptyl-	69,4	294,4	291,7	0,983	1,4421	78,90	79,26	57,12	57,33	10,61	10,72	10,52	10,96
n-Octyl-	81,3	322,4	320,6	0,978	1,4464	88,07	87,99	59,61	59,30	10,94	11,02	9,61	9,82
2-Äthylhexyl-	80,7	322,4	319,1	0,965	1,4448	88,12	88,47	59,61	60,37	10,94	10,89	9,61	9,40
n-Nonyl-	65,4	350,5	355,2	0,985	1,4609	97,36	97,61	61,65	61,27	11,22	11,11	8,84	9,06
n-Decyl-	75,1	378,5	377,0	¹⁾	—	—	—	63,47	62,88	11,45	11,51	8,18	8,34

¹⁾ Fp. 37—39°C

Äther extrahiert und zur Entfernung der Hauptmenge an Mono-n-octylphosphorsäure-Verunreinigung fünfmal mit 150 ml 0,5 m NaOH gewaschen. Danach wurde die ätherische Lösung eingedampft, der Rückstand in Wasser suspendiert und mit 10 m HCl gerührt,

Tabelle 2
Ausbeute und Eigenschaften der dargestellten
Di-alkyl-hydrogenphosphite $(RO)_2POH$

R	Ausbeute (%)	Kp. (°C) (mm)	n_D^{25}
n-Propyl-	66,3	90 ₍₅₎	1,4085
n-Butyl-	76,7	100—3 ₍₁₋₂₎	1,4175
iso-Butyl-	74,4	88 ₍₂₎	1,4113
n-Amyl-	75,0	118—22 ₍₁₋₂₎	1,4201
iso-Amyl-	77,4	110—12 ₍₁₋₂₎	1,4254
n-Hexyl-	79,0	140—5 ₍₁₋₂₎	1,4317
n-Heptyl-	67,3	165—70 ₍₁₎	1,4362
n-Octyl-	72,0	175—80 ₍₁₎	1,4402
2-Äthylhexyl-	62,0	160—65 ₍₁₎	1,4372
n-Nonyl-	69,6	188—92 ₍₁₎	1,4438
n-Decyl-	55,8	200—5 ₍₁₎	1,4460

Tabelle 3
Ausbeute und Eigenschaften der dargestellten Di-alkyl-chlorophosphate
 $(RO)_2POCl$

R	Ausbeute (%)	Kp. (°C) (mm)	n_D^{25}	P-Gehalt (%)	
				ber.	gef.
n-Propyl-	91,3	93—6 ₍₁₋₂₎	1,4334	15,5	15,5
n-Butyl-	87,5	112—14 ₍₁₎	1,4378	13,6	13,5
iso-Butyl-	83,4	100—5 ₍₁₎	1,4358	13,6	13,8
n-Amyl-	96,8	131—33 ₍₁₎	1,4373	12,1	12,4
iso-Amyl-	91,2	122—24 ₍₁₎	1,4346	12,1	12,1
n-Hexyl-	87,9	—	1,4392	10,9	10,7
n-Heptyl-	92,8	—	1,4410	9,9	9,8
n-Octyl-	93,5	—	1,4452	9,1	9,3
2-Äthylhexyl-	93,6	—	1,4480	9,1	9,2
n-Nonyl-	90,4	—	1,4527	8,4	8,5
n-Decyl-	95,5	—	1,4552	7,8	8,1

die abgeschiedene Di-n-octylphosphorsäure in 300 ml Benzol aufgenommen, die Lösung dreimal mit 100 ml Wasser gewaschen und zur Abtrennung restlicher Mono-n-octylphosphorsäure achtmal mit 100 ml Glykol und noch viermal mit 100 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der Benzollösung mit Natriumsulfat und Entfärbung durch Aktivkohle wurde sie unter vermindertem Druck (20 Torr) eingedampft und Lösungsmittelreste 8 Stunden lang bei 50 C und 1 Torr abgesaugt.

Die so erhaltene Di-n-octylphosphorsäure war eine hellgelb gefärbte viskose Flüssigkeit mit den in Tab. 1 angegebenen Eigenschaften. Ausbeute: 127 g = 81,3% d. Th.

Nach dem gleichen Verfahren wurden die in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen 7–11 erhalten. Die Reinigung der Dialkylphosphorsäuren 1–6 (Tab. 1) ließ sich einfacher durchführen. Hier wurden die wäßrigen Lösungen, welche die Natriumsalze der Di-alkylphosphorsäuren enthielten, zur Entfernung neutraler Verunreinigungen viermal mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Anschließend wurde angesäuert, die freie Dialkylphosphorsäure mit CCl_4 extrahiert und durch sechsmaliges Auswaschen mit Wasser von Monoalkylphosphorsäure befreit. Die Entfernung des Lösungsmittels geschah wiederum durch Erwärmen unter vermindertem Druck.

Die Bestimmung des Äquivalentgewichtes erfolgte nach Lösen einer Dialkylphosphorsäureprobe in gleichen Teilen Methanol und Wasser durch potentiometrische Titration mit $n/10$ NaOH. Dabei ergab sich gleichzeitig der evtl. vorhandene Gehalt an Monoalkylphosphorsäure (Empfindlichkeit etwa 3% Monoalkylphosphorsäure). Die Bestimmung des Phosphorgehaltes erfolgte nach Zerstörung der Substanz mit einem H_2SO_4 – HNO_3 -Gemisch durch Fällung als Ammoniumphosphormolybdat. Die Molrefraktionen wurden aus den bei 20°C gemessenen Dichten und Brechungsindizes ermittelt und mit den berechneten Werten¹⁴⁾ verglichen.

Wir danken Frau Chem.-Ing. CH. REITZENSTEIN für ihre Hilfe bei den präparativen und analytischen Arbeiten und Fräulein GÖHLER für die Durchführung der Mikroelementaranalysen.

¹⁴⁾ G. H. JEFFERY u. A. J. VOGEL, J. chem. Soc. London 1948, 1804.

Dresden, Institut für Anwendung radioaktiver Isotope der TU
Dresden, Abteilung chemische Kerntechnik.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. April 1962.