

Über die Extraktion von Vanadium(V) aus salzsaurer Lösung
mit Tributylphosphat. I

Die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der HCl-Konzentration

Von G. GÜNZLER

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Für verschiedene TBP-Konzentrationen (10, 30, 50, 80 — 100 Vol.-%) wird die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten des Vanadium(V) von der HCl-Konzentration (1 — 9 n) im System Vanadium(V) $[\text{VOCl}_3]/\text{HCl}-n\text{-TBP}/\text{Benzin}$ bestimmt.

Einleitung

Über die Flüssig-Flüssig-Extraktion von Vanadium(V) aus salzsaurer Lösung mit TBP ist aus der Literatur nur wenig bekannt. MAJUMDAR und DE¹⁾ extrahierten eine Lösung von NH_4VO_3 in HCl mit TBP/ CHCl_3 und bestimmten die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der HCl-Konzentration und dem TBP-Gehalt. GAL und RUVARAC²⁾ führten Untersuchungen mit dem Lösungsmittelgemisch TBP/Dibutyläther aus und legten die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der HCl-Konzentration für 30% TBP fest. Im Rahmen von Arbeiten zur Darstellung von Reinststoffen mittels Extraktion untersuchten wir das System Vanadium(V) $[\text{VOCl}_3]/\text{HCl}-\text{TBP}/\text{Verdünnungsmittel}$ (Benzin).

Ausgangsstoffe

Vanadium(V)-Lösung: NH_4VO_3 wurde in HCl bestimmter Konzentration gelöst. Um die Bildung von Vanadium(IV) zu verhindern, muß in der Kälte und mit nicht zu hoher HCl-Konzentration gearbeitet werden. In verdünnter salzsaurer Lösung soll auch nach längerem Stehen keine Bildung von Vanadium(IV) zu befürchten sein¹⁾. Wir erhielten jedoch auch unter diesen Bedingungen einen geringen, aber nachweisbaren

¹⁾ S. K. MAJUMDAR u. A. K. DE, *Analytic. Chem.* **33**, 297 (1961).

²⁾ J. V. GAL u. A. RUVARAC, *Bull. Inst. Nucl. Sci. „Boris Kidrich“* **8**, 67 (1958).

Vanadium(IV)-Gehalt, der in der Größenordnung von 1–2% (bezogen auf den Gesamtgehalt von Vanadium) lag und vernachlässigt wurde.

TBP: Handelsübliches n-TBP. In Vorversuchen wurde festgestellt, daß ein auf bekannte Weise³⁾ gereinigtes TBP gegenüber dem ungereinigten Produkt keinen Unterschied bezüglich des Verteilungskoeffizienten von Vanadium(V) zeigte, so daß das TBP stets ohne Vorreinigung verwendet werden konnte. $D_n = 0,979 \text{ g/cm}^3$.

Benzin: Handelsübliches Benzin des VEB Berlin-Chemie; $D_n = 0,658 \text{ g/cm}^3$, Kp. = 60–75 °C.

Versuchsdurchführung

In 1 – 9n HCl wurden Einwaagen von NH_4VO_3 gelöst, so daß Lösungen mit etwa 50 mg V/20 ml entstanden. 20 ml dieser Lösungen wurden mit jeweils 20 ml organischer Phase (10, 30, 50, 80 – 100% TBP, Verdünnungsmittel Benzin) ausgeschüttelt. Vanadium(V)-Bestimmungen wurden sowohl in der wäßrigen, als auch – nach mehrmaligem Zurückschütteln mit Wasser – in der organischen Phase auf schon beschriebene Weise⁴⁾⁵⁾ durchgeführt. Da wir in keinem Falle von Chloriden ausgehen, setzen wir die zum Lösen des zwischenzeitlich gebildeten V_2O_5 verbrauchte Menge HCl und den durch das dabei entstehende Wasser hervorgerufenen Verdünnungseffekt in Rechnung und geben nur die darüber hinaus vorhandene Normalität der „freien“

³⁾ D. F. PEPPARD, W. J. DRISCOLL, R. J. SIRONEN u. S. McCARTY, J. Inorg. Nucl. Chem. 4, 326 (1957).

⁴⁾ A. SERONEIT u. H. LILLE, Chem. Techn. 8, 295 (1956).

⁵⁾ G. GÜNZLER, Z. Chem. 1, 276 (1961).

Tabelle 1

n-HCl	10% TBP		30% TBP		50% TBP		80% TBP		90% TBP		100% TBP	
	K	% V _{org.}	K	% V _{org.}	K	% V _{org.}	K	% V _{org.}	K	% V _{org.}	K	% V _{org.}
1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0,084	3,3
2	+	+	+	+	0,025	2,4	0,20	18,4	0,35	25,9	0,29	22,2
3	<	0,005	0,08	3,5	0,15	13,3	0,85	45,9	1,4	57,7	1,8	64,3
4	0,007	0,7	0,21	17,5	0,86	46,3	3,7	78,6	5,9	85,3	6,6	86,8
5	0,071	6,6	1,2	53,9	3,9	79,8	11,8	92,2	20	95	21	95,5
6	0,75	42,8	7,1	87,7	19	95	45	97,7	46	97,8	50	98,2
7	3,0	75	25	96	64	98,5	102	98,8	129	99,2	128	99,2
8	10	91	57	98,2	119	99,1	+	+	+	+	+	+
9	31	97	149	99,4	+	+	+	+	+	+	+	+

+ Werte wurden nicht bestimmt.

HCl an. Die Versuchstemperatur betrug $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Der Verteilungskoeffizient wird nach

$$K = \frac{\text{absoluter V-Gehalt d. org. Phase}}{\text{absoluter V-Gehalt d. wäBr. Phase}} = \frac{C_{\text{org.}}}{C_{\text{w}}}$$

berechnet.

Ergebnisse und Auswertung

Die in Tab. 1 zusammengestellten Ergebnisse sind in den Abb. 1 und 2 graphisch dargestellt. Dabei wurde einmal der Verteilungskoeffizient (Abb. 1), zum anderen der Prozent-Gehalt Vanadium(V) in der organischen Phase (Abb. 2) gegen die HCl-Konzentration aufgetragen. In der Tabelle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit die Ausgangskonzentrationen der HCl eingetragen, während in den Abbildungen die „freien“ HCl-Konzentrationen abgetragen worden sind.

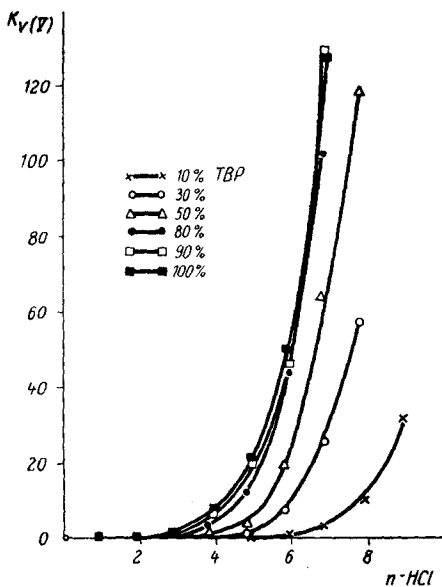


Abb. 1. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der HCl-Konzentration für verschiedene TBP-Konzentrationen. Verdünnungsmittel: Benzin

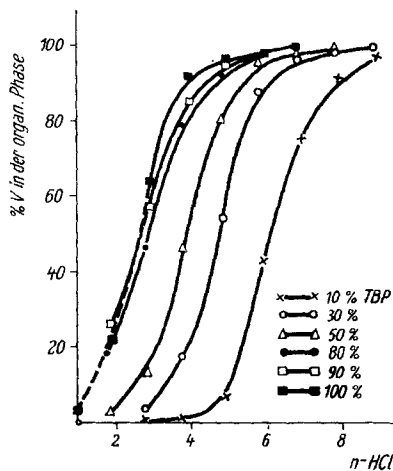


Abb. 2. Prozent Vanadium(V) in der organischen Phase in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration für verschiedene TBP-Konzentrationen. Verdünnungsmittel: Benzin

Der Verteilungskoeffizient ist stark von der HCl-Konzentration abhängig. Im Gebiet oberhalb 5–6 n HCl bewirken kleine Änderungen der HCl-Konzentration erhebliche Veränderungen der Verteilungskoeffizienten speziell bei höheren TBP-Konzentrationen.

Die Extraktion wird annähernd quantitativ bei 30% TBP aus 9 n HCl (99,4%), 50% TBP aus 8 n HCl (99,1%) bzw. 100% TBP aus 7 n HCl (99,2%).

Die Genauigkeit der Ergebnisse wird entscheidend beeinflusst durch Fehlerquellen der Versuchsdurchführung (z. B. Emulsionsbildung, unvollständiges Zurückschütteln aus der organischen Phase usw.) und durch die Fehlergrenze der analytischen Bestimmungsmethode. Die relativ geringe Anzahl von Versuchswerten gestattet keine exakte Fehleranalyse, so daß wir nur in der Lage sind abzuschätzen, daß die angegebenen K-Werte mit einem durchschnittlichen Fehler von $\pm 10-15\%$ behaftet sein dürften. Der prozentuale Fehler wird sich zwangsläufig dann am stärksten auswirken, wenn $C_{\text{org.}} \ll C_w$ bzw. $C_w \ll C_{\text{org}}$ ist.

In Abb. 3 ist die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der HCl-Konzentration für 100% TBP mit den Werten von MAJUMDAR und DE¹⁾ verglichen. Es treten ab 5 n HCl erhebliche Unterschiede auf, die durchaus auf die verschiedene Analytik bei der Bestimmung des Vanadiums zurückgeführt werden können.

Dresden, Institut für angewandte Physik der Reinststoffe.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juni 1962.

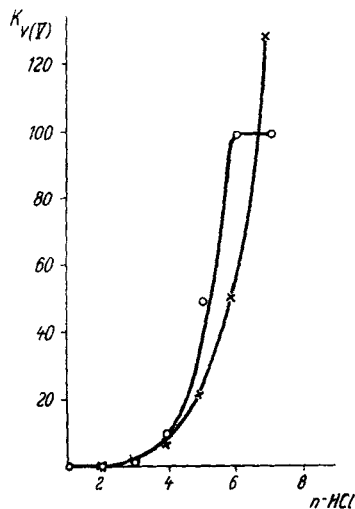


Abb. 3. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der HCl-Konzentration für 100% TBP. o—o MAJUMDAR u. DE; x—x eigene Werte