

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

## **Bestimmung der komplex gebundenen Solvensmoleküle**

Von G. GÜNZLER

Mit 2 Abbildungen

### **Inhaltsübersicht**

Aus den Verteilungsdaten von Vanadium(V) zwischen HCl verschiedener Konzentration und Tributylphosphat sowie nach der Jobschen Methode der isomolaren Serie wird die Existenz eines Disolvates  $\text{VOCl}_3 \cdot 2 \text{TBP}$  bei höheren HCl-Konzentrationen ( $> 6 \text{ n HCl}$ ) nachgewiesen. Das Vorliegen eines Trisolvates  $\text{VOCl}_3 \cdot 3 \text{TBP}$  bei niederen HCl-Konzentrationen ( $3-4 \text{ n HCl}$ ) ist wahrscheinlich.

---

### **Einleitung**

Zur Ermittlung der Anzahl komplexgebundener Solvensmoleküle bei der Extraktion von Metallverbindungen mit organischen Lösungsmitteln lassen sich zwei Methoden heranziehen:

a) Die graphische Auswertung der aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleiteten Gleichung (1)

$$K = K' \cdot c^n \quad (1)$$

( $K$  = gemessener Verteilungskoeffizient,  $K'$  = Konstante,  $c$  = Konzentration des aktiven Solvens,  $n$  = Anzahl der komplexgebundenen Solvensmoleküle<sup>1)</sup>).

b) Die Methode der isomolaren Serie nach JOB<sup>2)</sup>.

Beide Methoden sind in der Literatur an vielen Beispielen angewandt und eingehend besprochen worden<sup>3)</sup>, so daß auf deren Grundlagen nicht näher eingegangen wird. Die vorliegenden Ergebnisse wurden am System Vanadium(V) [ $\text{VOCl}_3$ ]/HCl-TBP/Benzin gewonnen.

---

<sup>1)</sup> H. A. C. McKAY, Progress in Nuclear Energy, Serie III Process Chemistry **1**, 122 (1956).

<sup>2)</sup> P. JOB, Ann. Chim. **6**, (11), 97 (1936).

<sup>3)</sup> W. W. FOMIN u. a., Z. neorg. Chim. (Moskva) **5**, 1337 (1960); H. SPECKER u. E. JACKWERTH, Z. analyt. Chem. **167**, 416 (1959); H. SPECKER, M. CREMER u. E. JACKWERTH, Angew. Chem. **71**, 492 (1959).

### Versuchsdurchführung

1. Aus der Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten für Vanadium(V) von der HCl-Konzentration für verschiedene TBP-Konzentrationen<sup>4)</sup> kann die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der TBP-Konzentration für verschiedene HCl-Konzentrationen ermittelt werden. In einem  $\log K/\log c_{\text{TBP}}$ -Diagramm bestimmt man  $n$  aus der Steigung der einzelnen Geraden. Die Werte der HCl-Konzentrationen entsprechen „freier“ HCl, d. h. es wurde die zum Lösen des zwischenzeitlich gebildeten  $V_2O_5$  (bei Verwendung von  $NH_4VO_3$ ) benötigte Menge HCl und der auftretende Verdünnungseffekt in Rechnung gesetzt. Für 1 mmol V/20 ml Ausgangslösung wurde mit einer Abnahme der Normalität der Ausgangs-HCl um 0,17 n gerechnet.

2. Durch Lösen von  $NH_4VO_3$  in HCl bestimmter Konzentration konnten Lösungen mit gewünschtem Vanadium(V)-Gehalt hergestellt werden. Um die Jobsche Konzentrationsbedingung

$$c_A + c_B = \text{konst.} \quad (2)$$

( $c_A = c_{V(V)}$ ;  $c_B = c_{\text{TBP}}$  in mol/l)

zu erfüllen, wurde  $c_{V(V)}$  in der wäßrigen Phase von 0 bis 0,2 (bzw. 0,4) mol/l und gegenläufig  $c_{\text{TBP}}$  in der organischen Phase (Verdünnungsmittel Benzin) von 0,2 (bzw. 0,4) bis 0 mol/l variiert.

Die Bestimmung des Vanadiumgehaltes der organischen Phase geschah nach dem Zurückschütteln mit Wasser durch direkte Titration mit  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$  gegen Diphenylamin-Schwefelsäure<sup>5)6)</sup>.

Das verwendete Tri-iso-butylphosphat wurde vor der Extraktion mit NaOH und  $H_2O$  ausgeschüttelt, anschließend mit  $H_2O$ -Dampf behandelt und im Vakuum destilliert.  $D_n = 0,963 \text{ g/cm}^3$ .

Der Vergleich mit Werten, die aus Extraktionen mit Tri-n-butylphosphat gewonnen wurden, erscheint durchaus angängig, da zwischen beiden Extraktionsmitteln nur graduelle, aber keine prinzipiellen Unterschiede bei der Vanadium-Extraktion beobachtet werden konnten.

### Ergebnisse und Auswertung

Gleichung (1) stellt bei Verwendung der molaren Konzentrationen ein Grenzesetz dar und ist exakt gültig nur für kleine Konzentrationen des aktiven Lösungsmittels. Für größere Lösungsmittelkonzentrationen muß man deshalb setzen:

$$K = K' \cdot a_{\text{TBP}}^n \quad (3)$$

<sup>4)</sup> G. GÜNZLER, J. prakt. Chem. [4] **19**, 64 (1962).

<sup>5)</sup> A. SEBONETT u. H. LILIE, Chem. Techn. **8**, 295 (1956).

<sup>6)</sup> G. GÜNZLER, Z. Chem. **1** 307 (1961).

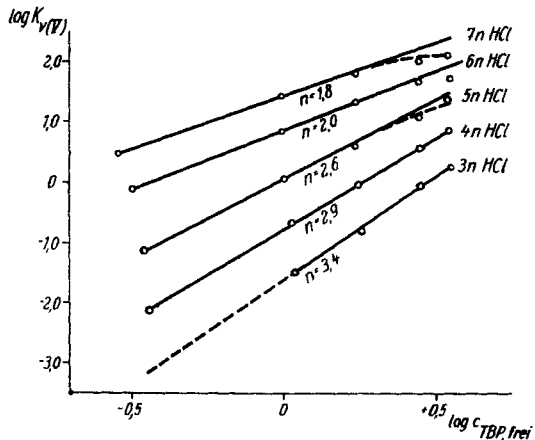


Abb. 1. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten des Vanadium(V) von der TBP-Konzentration für verschiedene HCl-Konzentrationen. Verdünnungsmittel: Benzin

Näherungsweise setzt man im allgemeinen  $a_{\text{TBP}} \sim c_{\text{TBP, frei}}$  und versteht unter  $c_{\text{TBP, frei}}$  die nicht im Solvat gebundene TBP-Konzentration, die sich somit ergibt zu

$$c_{\text{TBP, frei}} = c_{\text{TBP}} - n \cdot c_{\text{V (org.)}} \sim a_{\text{TBP}} \quad (4)$$

In Abb. 1 ist  $\log K$  gegen  $\log c_{\text{TBP, frei}}$  für 3–7 n HCl aufgetragen. Die aus der Steigung der einzelnen Geraden graphisch ermittelten Werte für

$n$  deuten für 3–4 n HCl auf ein Solvat  $\text{VOCl}_3 \cdot 3 \text{TBP}$ , für 6–7 n HCl auf ein Solvat  $\text{VOCl}_3 \cdot 2 \text{TBP}$ . Bei 5 n HCl kann man auf die Anwesenheit von Di- und Trisolvat schließen.

Die Bestätigung des Disolvates gelingt mit Hilfe der JOBSCHEN Methode sowohl in 6 n HCl, als auch in 7 n HCl (Abb. 2). Die Lage des Maximums weist eindeutig auf  $n = 2$ . In 4 n HCl durchgeführte Untersuchungen

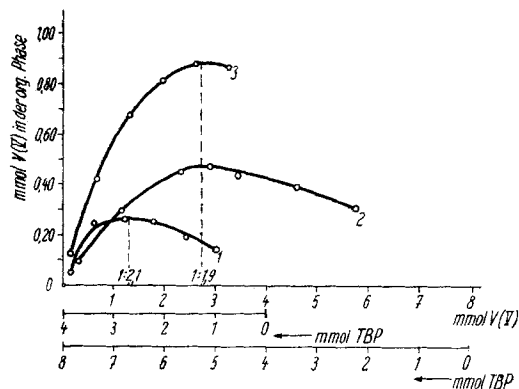


Abb. 2. Isomolare Reihen. 1: 6 n HCl,  $c_{\text{V}} + c_{\text{TBP}} = 4$  (mmol/20 ml); 2: 6 n HCl,  $c_{\text{V}} + c_{\text{TBP}} = 8$  (mmol/20 ml); 3: 7 n HCl,  $c_{\text{V}} + c_{\text{TBP}} = 8$  (mmol/20 ml)

brachten keine Bestätigung eines Trisolvates. Es resultierten nicht reproduzierbare und nicht auswertbare Kurven.

Die Existenz eines Disolvates wurde kürzlich von MAJUMDAR und DE<sup>7)</sup> bei Untersuchungen am System  $\text{VOCl}_3/\text{HCl}-\text{TBP}/\text{CHCl}_3$  für 6 bzw. 7 n HCl unter Verwendung der Gleichung (1) nachgewiesen. Es stimmt formal auch mit Additionsverbindungen überein, die von FUNK, WEISS und ZEISING<sup>8)</sup> beschrieben worden sind. Den genannten Autoren gelang die präparative Darstellung von Verbindungen wie  $\text{VOCl}_3 \cdot 2 \text{Amin}$ ,  $\text{VOCl}_3 \cdot 2 \text{Nitril}$  und  $\text{HVOCl}_4 \cdot 2 \text{Äther}$ .

<sup>7)</sup> S. K. MAJUMDAR u. A. K. DE, *Analytic. Chem.* **33**, 297 (1961).

<sup>8)</sup> H. FUNK, W. WEISS u. M. ZEISING, *Z. anorg. allg. Chem.* **296**, 36 (1958).

Dresden, Institut für angewandte Physik der Reinststoffe.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juni 1962.