

Extraktion von Perchlorsäure mit Tributylphosphat und Tributylphosphinoxid

Von

L. Genov und M. Zahariewa

Aus der Abteilung für Anorganische Chemie des Chemisch-technologischen
Instituts, Sofia-Darwenitza (Bulgarien)

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Dezember 1969)

Es wurde die Zusammensetzung der extrahierbaren Verbindungen sowie der Extraktionsmechanismus in den Systemen HClO_4 — TBP und HClO_4 — TBPO untersucht. Die Extraktion von HClO_4 mit TBP verläuft unter Teilnahme von Wasser — nach dem Hydronium-Mechanismus. Der extrahierbare Komplex hat eine veränderliche Zusammensetzung. Dabei beobachtet man einen bestimmten Zusammenhang zwischen der Hydratations- und der Solvatationszahl, $m = h + 2$. Es wurde auch die Extraktions-Gleichgewichtskonstante berechnet. Die Extraktion von HClO_4 mit TBPO verläuft nach einem anderen Mechanismus, ohne Teilnahme von Wasser. Bei niedrigen Säurekonzentrationen bildet sich ein Monosolvat.

Extraction of Perchloric Acid with Tributyl Phosphate and Tributylphosphine Oxide

For the systems HClO_4 — TBP and HClO_4 — TBPO , the composition of the extractable compounds as well as the extraction mechanism have been investigated. The extraction of HClO_4 with TBP takes place with the participation of water according to the hydronium mechanism and the extractable complex has a variable composition. A definite relationship between the hydration and the solvation numbers, $m = h + 2$, is observed. The equilibrium constant for the extraction has been calculated. The extraction of HClO_4 with TBPO , however, takes place according to a different mechanism and with no participation of water. At lower concentrations of the acid a mono-solvate is formed.

Es wird allgemein angenommen, daß das Perchloration zur Komplexbildung mit Lanthaniden wenig geneigt ist. Demzufolge werden bei Komplexbildungsuntersuchungen während der Extraktionsprozesse Perchlorsäure bzw. Perchlorate zur Einstellung konstanter Ionenstärke verwendet. Außerdem zeichnet sich HClO_4 vor anderen Säuren durch

ihren höheren Ionisationsgrad in der organischen Phase aus. Dies alles bedingt auch das große Interesse für die Extraktion der HClO_4 speziell mit phosphor-organischen Extraktionsmitteln, welche eine Phosphorylgruppe, $\text{P}=\text{O}$, enthalten.

Die Extraktion von HClO_4 mit Tributylphosphat (*TBP*) ist von mehreren Autoren untersucht worden, während für Tributylphosphinoxid (*TBPO*) in der Literatur keine Angaben zu finden sind.

Über die in der organischen Phase gebildeten Komplexe weichen die Angaben der verschiedenen Autoren voneinander ab. Auf Grund der Ergebnisse über die Verteilung zwischen wäßrigen Lösungen und Lösungen des *TBP* in einem Verdünnungsmittel haben *Hesford* und *McKay*¹ angenommen, daß HClO_4 — ähnlich wie HCl und HNO_3 — ein Monosolvat, $\text{HClO}_4 \cdot \text{TBP}$ bildet. Zur selben Schlußfolgerung sind auch *Powitzkii* und Mitarb.² gekommen. *Naito* und *Suzuki*³, wie auch *Yoshida*⁴ nehmen dagegen Bildung eines Trisolvats, $\text{HClO}_4 \cdot 3 \text{TBP}$ an, während *Fomin* und *Majorowa*⁵ — in Abhängigkeit von der HClO_4 -Aktivität — die Bildung von $\text{HClO}_4 \cdot 4 \text{TBP}$ (bei niedrigen Aktivitäten der Säure) und Verbindungen des Typs $j\text{HClO}_4 \cdot x\text{TBP}$ (bei höheren Aktivitäten) angeben ($j > 1$, $x > 4$). Auf Grund der Methode der Isomolarserien haben *Fomin* und Mitarb.⁶ die Bildung von $\text{HClO}_4 \cdot 2 \text{TBP}$ angenommen. Der Wassergehalt in der organischen Phase ist in mehreren Arbeiten^{1, 3, 4, 7, 8} untersucht worden, deren Autoren die Existenz von einigen Hydrattypen vermuten. *Serjakowa* und Mitarb.⁹, *Whitney* und *Diamond*¹⁰, wie auch *Biddle* und Mitarb.¹¹ meinen, daß bei der Extraktion starker Säuren die Wechselwirkung zwischen dem Proton der Säure und dem Wasser maßgebend ist, und nehmen die Extraktion von Ionenassoziaten an. Es gibt auch Versuche, dies durch die IR-Spektren^{11, 12} zu stützen.

In der vorliegenden Untersuchung stellten wir uns die Aufgabe, die Zusammensetzung der extrahierbaren Verbindungen sowie den Extraktionsmechanismus bei den Systemen HClO_4 —*TBP* und HClO_4 —*TBPO* zu studieren.

¹ *E. Hesford* und *H. A. C. McKay*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **13**, 156 (1960).

² *N. S. Powitzkii* und *A. S. Solowkin*, *J. neorg. Chim. [UdSSR]* **3**, 222 (1958); *Chem. Abstr.* **52**, 16 109 c (1958).

³ *K. Naito* und *T. Suzuki*, *J. Physic. Chem.* **66**, 984 (1962).

⁴ *H. Yoshida*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 619 (1964).

⁵ *W. W. Fomin* und *E. P. Majorowa*, *J. neorg. Chim. [UdSSR]* **1**, 1703 (1956); *Chem. Abstr.* **51**, 5616 c (1957); **54**, 1100 (1960); **55**, 3259 f (1961).

⁶ *W. W. Fomin*, *R. E. Kartuschowa* und *E. P. Majorowa*, *J. neorg. Chim. [UdSSR]* **5**, 1337 (1960); *Chem. Abstr.* **57**, 9440 c (1962).

⁷ *A. S. Kertes*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **14**, 104 (1960).

⁸ *H. Irving* und *D. N. Edginston*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **10**, 307 (1959).

⁹ *N. W. Serjakowa*, *J. A. Zolotow*, *A. W. Karjakin* und *L. A. Gribow*, *J. neorg. Chim. [UdSSR]* **8**, 474 (1963); *Chem. Abstr.* **59**, 1145 c (1963).

¹⁰ *D. C. Whitney* und *R. M. Diamond*, *J. Physic. Chem.* **67**, 209 (1963).

¹¹ *P. Biddle*, *A. Coe*, *H. A. C. McKay*, *J. H. Miles* und *M. J. Waterman*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 2615 (1967).

¹² *J. H. Miles*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 711 (1965).

Die HClO_4 -Konzentration in der wäbr. und in der org. Phase bestimmten wir durch Titration mit NaOH . TBP wurde nach der *Peppardschen Methode*¹³ gereinigt; TBPO stammte von Schuchardt, München. Zur Bereitung von TBP - und TBPO -Lösungen bestimmter Konzentration benutzten wir redestill. CCl_4 . Die in der organischen Phase enthaltene Wassermenge wurde nach *Karl Fischer*¹⁴ bestimmt. Die daraus erhaltenen Werte wurden für die Wassermenge korrigiert, welche im CCl_4 gelöst und im TBP zu einem Komplex gebunden wurde.

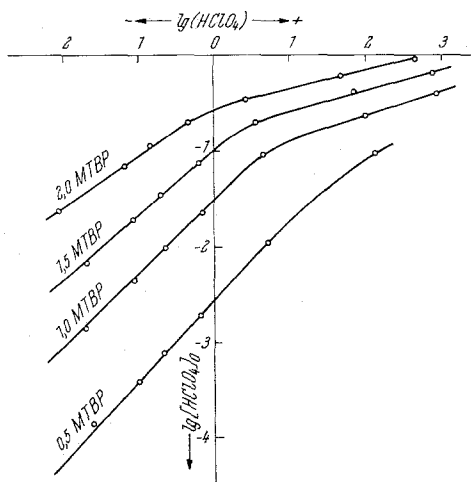


Abb. 1. Logarithmische Abhängigkeit der HClO_4 -Aktivität in der wäbr. Phase von der HClO_4 -Konzentration in der organischen Phase

Der Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der HClO_4 -Aktivität in der wäßrigen Phase, $\lg(\text{HClO}_4)$, und dem Logarithmus der HClO_4 -Konzentration in der organischen Phase, $\lg[\text{HClO}_4]_0$ ist in Abb. 1 für vier Ausgangskonzentrationen des TBP gezeigt. Man sieht, daß bei niedrigen Säurekonzentrationen in der wäßrigen Phase die Abhängigkeit einen linearen Verlauf aufweist, während sie bei höheren Konzentrationen eine Kurve darstellt. Dabei ist der Steigungskoeffizient der linearen Teile von der Ausgangskonzentration des Tributylphosphats abhängig. Mit abnehmender Konzentration des Extraktionsmittels nimmt der Steigungskoeffizient zu, indem er sich 1 nähert. Außerdem ist die Extraktion von HClO_4 mit TBP von einem Übergang des Wassers in die organische Phase begleitet. Die Hydratationszahl, h , d. h. die

¹³ D. F. Peppard, W. Y. Driscoll, K. J. Sironen und S. McKarty, J. Inorg. Nucl. Chem. 7, 326 (1957).

¹⁴ D. Mitchell und D. Smith, „Aquametry“ (Russ. Übersetzung), Moskau, 1952.

Anzahl der Wassermole pro Mol der Säure, hängt von der Säurekonzentration in der organischen Phase ab und ist praktisch unabhängig von der Ausgangskonzentration des Extraktionsmittels. Aus Abb. 2 ersieht man, daß der Zusammenhang $h = f [\text{HClO}_4]_o$ eine Gerade darstellt. Auf Grund des bisher Gesagten kann man die Extraktion der HClO_4 mit TBP durch folgende Gleichung beschreiben:

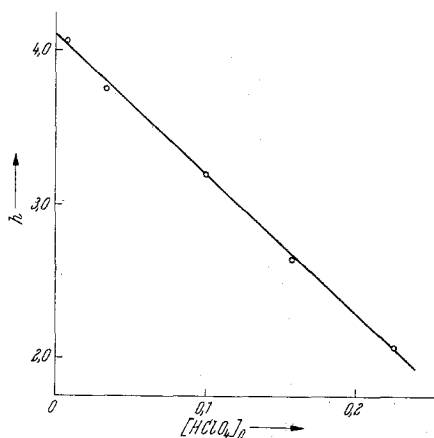
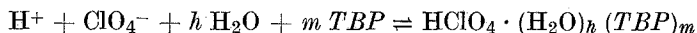


Abb. 2. Abhängigkeit der Hydratationszahl von der HClO_4 -Konzentration in der organischen Phase

und die Gleichgewichtskonstante

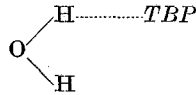
$$K = \frac{C_o}{a_{\text{HClO}_4} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^h \cdot C_s^m},$$

worin C_o die Konzentration der Säure in der organischen Phase bezeichnet; a_{HClO_4} und $a_{\text{H}_2\text{O}}$ sind die Aktivitätskonzentrationen der Säure bzw. des Wassers; C_s bedeutet die Gleichgewichtskonzentration des Extraktionsmittels, während h und m die Hydratations- bzw. die Solvatationszahl bezeichnen.

Die Hydratationszahl — wie aus Abb. 2 zu ersehen ist — hängt ab von der Säurekonzentration in der organischen Phase. Die Tatsache, daß die Steigung der in Abb. 1 dargestellten Kurven bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen des Tributylphosphats verschieden ist, deutet darauf hin, daß die Solvatationszahl (m) nicht konstant ist. Dies zeigt, daß sich in der organischen Phase Solvate veränderlicher Zusammensetzung bilden. Dabei beweist die Analyse der experimentellen Ergeb-

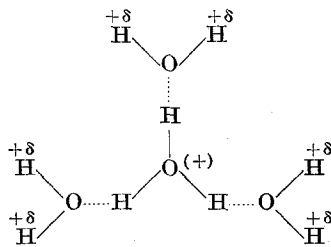
nisse eine bestimmte Abhängigkeit zwischen der Hydratations- und der Solvatationszahl.

Das Wasser hat eine beschränkte Löslichkeit in reinem *TBP* (50 Mol. %). Wir nehmen an, daß diese beschränkte Löslichkeit durch chemische Effekte zu erklären ist. Das *TBP*-Molekül und das Wasser verbinden sich durch eine Wasserstoffbindung, wobei folgender Komplex gebildet wird:



Die Bildung einer Bindung zwischen einem Wasserstoffatom des Wassers und einem Sauerstoffatom des *TBP* führt zur Polarisierung der Bindung zwischen dem zweiten Wasserstoffatom und dem Sauerstoff des Wassermoleküls. Als Folge davon kann ein weiteres *TBP*-Molekül nicht von dem Wassermolekül gebunden werden. In dieser Weise ist die beschränkte Löslichkeit des Wassers und das Molverhältnis 1 : 1 leicht zu verstehen.

Die Prozesse bei der Extraktion der Perchlorsäure unterscheiden sich aber etwas davon. Nach *Whitney* und *Diamond*¹⁰, wie auch nach *Serjakowa* und Mitarb.⁹ verlaufen die Prozesse nach dem Hydroniummechanismus, wenn man bei der Extraktion einer Mineralsäure auch die Extraktion von Wasser beobachtet. In der organischen Phase werden aus dem Anion der Säure und dem hydratierten Hydroniumion Ionenassoziate mit der maximalen Hydratationszahl drei gebildet.



Unter Wirkung der positiven Ladung des Hydroniumions tritt Polarisierung der O—H-Bindung in den Wassermolekülen ein, welche das Hydroniumion hydratisieren. Als Folge dessen erhalten die Wasserstoffatome eine zusätzliche δ^+ -Ladung.

Es besteht nun die Möglichkeit, daß *TBP* eine Wasserstoffbindung über die beiden Wasserstoffatome ein und desselben Wassermoleküls bilden. Bei einem Mechanismus von diesem Typ ist die Solvatationszahl des Hydroniumions gleich der Anzahl der Wasserstoffatome, die zur

Bildung von Wasserstoffbindung zur Verfügung stehen. Bei $h = 4$ ist $m = 6$; bei $h = 3$ ist $m = 5$, usw., allgemein $m = h + 2$.

Von diesem Mechanismus ausgehend, haben wir die Extraktions-Gleichgewichtskonstante bei verschiedenen Konzentrationen der Säure und des *TBP* berechnet. Dabei zogen wir in Betracht, daß die Gleichgewichtskonzentration des Extraktionsmittels sich in der Weise ändert, daß folgender Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante gültig wird:

$$K = \frac{C_0}{a_{\text{HClO}_4} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^h \left(\frac{C_{s-0} - mC_0}{1 + \frac{\Delta V}{1000}} \right)^m}$$

Hierin bezeichnet C_{s-0} die Ausgangs-*TBP*-Konzentration und ΔV die Volumänderung der organischen Phase.

Die Ergebnisse einer Versuchsserie bei $a_{\text{HClO}_4} = 1$ sind in Tab. 1 angeführt. Man ersieht, daß die Gleichgewichtskonstante in erster Näherung wirklich konstant ist, was diesen Mechanismus als sehr wahrscheinlich erscheinen läßt. Die bei den anderen Versuchsserien erhaltenen K -Werte liegen in demselben Bereich. Der mittlere Wert für die Extraktions-Gleichgewichtskonstante ist gleich 0,16.

Tabelle 1

	C_0 Mol/l	C_{s-0} Mol/l	h	m	K
1	0,295	2,0	1,0	3,0	0,22
2	0,100	1,5	3,0	5,0	0,12
3	0,028	1,0	3,8	5,8	0,10
4	0,0026	0,5	4,0	6,0	0,24

Man sieht, daß bei der Extraktion von HClO_4 mit *TBP* ein Zusammenhang zwischen der Hydratation der Säure in der organischen Phase und deren Solvatation mit Molekülen des Extraktionsmittels (*TBP*) besteht. Dies kann man auch für andere anorganische Säuren verallgemeinern, bei denen die Extraktion von einer Hydratation in der organischen Phase begleitet ist. Die Hydratation wird aber von der Elektronenstruktur des Säureanions und diese vom Molekül des Extraktionsmittels und des inerten Lösungsmittels unabhängig sein.

Unsere Ergebnisse über die Extraktion von HClO_4 mit *TBPO* sind in Abb. 3 wiedergegeben. Es kann bemerkt werden, daß die Extraktion im untersuchten Konzentrationsgebiet ohne Teilnahme von Wasser zustande kommt. Dementsprechend muß der Extraktionsmechanismus von HClO_4 mit *TBPO* sich von dem mit *TBP* unterscheiden. Im vor-

liegenden Fall kann man erwarten, daß sich bei niedrigen Säurekonzentrationen ein Monosolvat, $\text{HClO}_4 \cdot \text{TBPO}$, bildet. Die auf Abb. 3 dargestellten experimentellen Ergebnisse bestätigen diesen Mechanismus. Bei höheren Säurekonzentrationen erhält man aber höhere Komplexe (z. B. $2 \text{HClO}_4 \cdot \text{TBPO}$). Dafür sind detailliertere Untersuchungen notwendig.

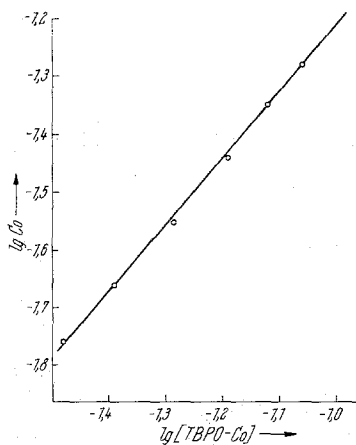


Abb. 3. Abhängigkeit der C_0 von der Gleichgewichtskonzentration des $TBPO$

Es soll auch bemerkt werden, daß nach unseren experimentellen Ergebnissen $TBPO$ — in $0,1m\text{-CCl}_4$ -Lösung — nicht hydratisiert wird, während es in Benzollösung als Monohydrat ($TBPO \cdot \text{H}_2\text{O}$) vorhanden ist¹⁵. Diese Tatsache kann in diesem Fall durch die Wechselwirkung der Phosphorylgruppe mit den freien d-Orbitalen des in dem CCl_4 enthaltenen Chloratoms erklärt werden.

¹⁵ J. Goffart und G. Duyckaerts, *Analyt. Chim. Acta* **36**, 4, 449 (1966).