

Extraktion von starken einwertigen Säuren mit Trioctylamin

Von

L. Genov und I. Dukov

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 19. November 1971)

Extraction of Strong Monobasic Acids with Trioctylamine

The extraction of HCl, HNO₃, and HClO₄ with trioctylamine solutions in octane, CCl₄, benzene, CHCl₃, and nitrobenzene has been investigated and the extraction constants determined. The extraction increases in the order HCl < HNO₃ < HClO₄. With the increase of the solvation ability of the extraction agents, the extracted compound is stabilized in the organic phase and the extraction constants become higher.

The possibility is shown for the quantitative evaluation of the extraction constants by using the methods proposed by *Karapetyantz* for the comparative calculation of physicochemical quantities.

Die Extraktion von HCl, HNO₃ und HClO₄ mit Trioctylaminlösungen in Octan, CCl₄, Benzol, CHCl₃ und Nitrobenzol wurde untersucht und die Extraktionskonstanten bestimmt. Die Extrahierbarkeit nimmt in der Reihenfolge HCl < HNO₃ < HClO₄ zu. Mit Erhöhung der Solvatisierungsfähigkeit der Lösungsmittel wird die extrahierte Verbindung in der organischen Phase stabilisiert und die Extraktionskonstanten werden erhöht.

Es wird gezeigt, daß die quantitative Bewertung der Extraktionskonstanten durch die Anwendung der von *Karapetyantz* angegebenen Methoden für Vergleichsberechnung physikalisch-chemischer Größen möglich ist.

1948 verwendeten *Smith* und *Page*¹ als erste ein hochmolekulares Amin als Extraktionsmittel; seither fanden die höhermolekularen Amine breite Verwendung bei Extraktionsprozessen. Eine Reihe von Autoren haben auch den Extraktionsmechanismus von Säuren mit Aminen untersucht²⁻³. Es wurde gefunden, daß mit Erhöhung der Säurekonzentration eine überäquivalente Extraktion zustande kommt. Der Mechanismus dieses Prozesses ist untersucht worden⁴.

Viele Untersuchungen sind der Extraktion verschiedener Säuren mit Lösungen hochmolekularer Amine in unterschiedlichen Lösungsmitteln

gewidmet⁵⁻⁸. Die Extraktionskonstanten sind ermittelt worden. In manchen Fällen sind auch der Polymerisationsgrad und die überäquivalente Extraktion untersucht worden. Meistens werden als Extraktionsmittel Trioctylamin (*TOA*) und Trilaurylamin (*TLA*) verwendet. *Schmidt* und Mitarb. haben eine große Anzahl von Untersuchungen dem Einfluß der verschiedenen Faktoren auf den Extraktionsprozeß gewidmet⁹. Diese Arbeiten behandeln den Einfluß der Aminstruktur, der Säureart und der Natur des Lösungsmittels auf den Extraktionsprozeß. In weiteren Mitt.^{10, 11} machen sie den Versuch, den Einfluß des Lösungsmittels auf die Extraktion quantitativ zu bewerten. Es wurden Tabellen zusammengestellt, welche die numerischen Werte der Parameter enthalten, die den Einfluß mancher Lösungsmittel auf die Extraktion der Säuren charakterisieren. Bei der Extraktion von anorganischen Säuren mit Aminen werden¹² folgende Grundtyp-Reaktionen unterschieden:

1. Addition der Säure an den Extrahent (Neutralisation).
2. Addition der Säure an das Aminsalz (Addition).
3. Die Ersetzung des Anions des Salzes durch ein Anion der extrahierten Säure (Anionenumsatz).

Die vorliegende Arbeit hatte als Ziel eine systematische Untersuchung über die Extraktion von Salzsäure, Salpetersäure und Perchlorsäure mit *TOA*-Lösungen durch die Neutralisationsreaktionen, wobei die Extraktionskonstanten, der Einfluß der Säureart und der Natur des Lösungsmittels auf den Extraktionsprozeß bestimmt werden sollten. Weiterhin sollte geprüft werden, ob die Benutzung der Parameter, welche den Einfluß des Lösungsmittels charakterisieren sollen¹¹ und die Anwendung der Methoden für die Vergleichsberechnung von physikalisch-chemischen Größen, welche von *M. H. Karapetjantz* angegeben¹³ wurden, möglich ist.

Für die Versuche wurden folgende Chemikalien benutzt: Trioctylamin der Firma „Fluka“, spezif. Gew. 0,82; Octan, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Chloroform und Nitrobenzol (analysenrein) wurden redestilliert; Salzsäure, Salpetersäure und Perchlorsäure waren analysenrein.

Die in der vorliegenden Arbeit benutzte Methode ist eingehend beschrieben worden⁵.

Eine grundsätzliche quantitative Charakteristik des Extraktionsprozesses wird durch die Extraktionskonstante K gegeben. Tab. 1 enthält die Werte für die Extraktionskonstanten, welche bei der Extraktion von Salzsäure, Salpetersäure und Perchlorsäure mit Trioctylaminlösungen in verschiedenen Lösungsmitteln erhalten wurden. Beim Berechnen dieser Konstanten wurde die Methode der kleinsten Quadrate benutzt. Ein Teil dieser Daten ist aus Literaturangaben entnommen^{3, 5, 6}.

Um den Einfluß des Lösungsmittels bei der Extraktion der Säuren zu untersuchen und zur Prüfung der Anwendbarkeit der *BP*-Para-

meter¹¹, * wurden die Daten aus Tab. 1 benutzt. Zunächst wurde der *BP*-Wert für das Lösungsmittel Octan ermittelt, da dieser Wert in ¹¹ nicht angeführt ist. Dazu wurde die in ¹⁰ beschriebene Methode verwendet. Der $\lg K_{\text{HCl}}$ -Wert für das Standard-Lösungsmittel Cyclohexan wurde aus ⁷ entnommen. Durch eine einfache Rechnung wurde ein

Tabelle 1. $\lg K$ -Werte für HCl, HNO₃ und HClO₄

Säure	C ₈ H ₁₈	CCl ₄	C ₆ H ₆	CHCl ₃	C ₆ H ₅ NO ₂
HCl	2,55	4,00 ³	4,11 ⁵	5,45	6,70
HNO ₃	2,92	4,65	5,04 ⁶	6,79 ⁶	7,70 ⁶
HClO ₄	3,91	6,60	7,25	9,53	10,97

BP-Wert gleich $\approx -0,9$ erhalten. Die Abhängigkeit des $\lg K$ von den *BP*-Parametern ist auf Abb. 1 veranschaulicht worden. Die Benutzung dieser Parameter — wovon ein jeder den Einfluß eines bestimmten Lösungsmittels wiedergibt — ermöglicht interessante Schlußfolgerungen der Korrelationsanalyse, s. Abb. 1. Aus ihr ist zu ersehen, daß die gesuchten Beziehungen Gerade mit unterschiedlicher Neigung darstellen. Ein Vergleich zwischen den Salzen aus einer Versuchsserie, gebildet von demselben Amin und verschiedenen Säuren, zeigte, daß der Einfluß des Lösungsmittels mit Erhöhung der Elektronen-Donor-Fähigkeit und der Polarität des gebildeten Salzes zunimmt. Die Neigung der Geraden erhöht sich beim Übergang von Salzsäure zu Salpetersäure und Perchlorsäure. Es muß bemerkt werden, daß die von uns für die verschiedenen Säuren ermittelten $\lg K$ -Werte (Nitrobenzol als Lösungsmittel) mit den *BP*-Werten aus ¹¹ nicht zusammenstimmen. Dieselbe Schlußfolgerung ist auch in ¹² gemacht worden. Dementsprechend wurden die Extraktionsdaten mit *TOA*-Lösungen in diesem Lösungsmittel auf Abb. 1 nicht mitangeführt.

Um zu prüfen, inwieweit die *BP*-Parameter für die quantitative Bewertung der Extraktion benutzt werden könnten, wurden die $\lg K$ -Werte unter Benutzung dieser Parameter und der in¹⁰, ¹¹ vorgeschlagenen Ausdrücke berechnet. Da in den uns bekannten Literaturquellen keine Daten über $\lg K$ für Salpeter- bzw. Perchlorsäure für *TOA*-Lösung in dem Standard-Lösungsmittel Cyclohexan vorhanden sind, wurden diese aus Abb. 1 ermittelt, wobei für Cyclohexan 0,5 der *BP*-Wert verwendet wurde. Die für Salpeter- bzw. Perchlorsäure erhaltenen Werte sind

* *BP* = Parameter, der dem Einfluß des Lösungsmittels Rechnung trägt.

3,75 bzw. 5,17. Nachdem diese in dem Ausdruck für $\lg K$ aus¹⁰ eingesetzt wurden, wurden folgende Gleichungen erhalten:

$$\lg K_{\text{HCl}} = 3,03 + 0,55 BP \quad (1)$$

$$\lg K_{\text{HNO}_3} = 3,75 + 0,75 BP \quad (2)$$

$$\lg K_{\text{HClO}_4} = 5,17 + 1,12 BP \quad (3)$$

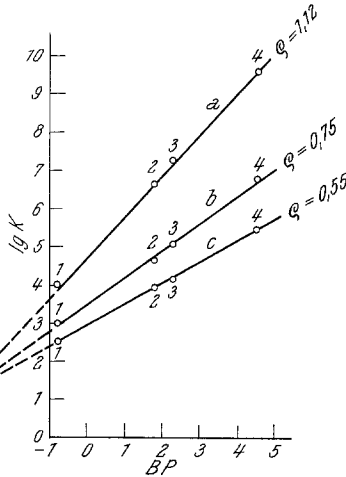


Abb. 1. Abhängigkeit des $\lg K$ von den BP -Parametern. Lösungsmittel: 1. C_8H_{18} ; 2. CCl_4 ; 3. C_6H_6 ; 4. CHCl_3 . Extrahierte Salze: a) $\text{TOA} \cdot \text{HClO}_4$; b) $\text{TOA} \cdot \text{HNO}_3$; c) $\text{TOA} \cdot \text{HCl}$

In Tab. 2 sind die aus Gl. (1)—(3) berechneten $\lg K$ -Werte den experimentell erhaltenen gegenübergestellt.

Tabelle 2. Zusammenstellung der berechneten zu den experimentell bestimmten $\lg K$ -Werten für HCl , HNO_3 und HClO_4

Säure	Lösungsmittel	$\lg K_{\text{exp}}$	$\lg K_{\text{ber}}$	$\Delta = \lg K_{\text{exp}} - \lg K_{\text{ber}}$	%
HCl	C_8H_{18}	2,55	2,55	0,00	0,0
	CCl_4	4,00	4,02	0,02	0,5
	C_6H_6	4,11	4,29	0,18	4,4
	CHCl_3	5,45	5,50	0,05	0,9
HNO_3	C_8H_{18}	2,92	3,13	0,21	7,2
	CCl_4	4,65	5,10	0,45	9,7
	C_6H_6	5,04	5,47	0,43	8,5
	CHCl_3	6,79	7,03	0,33	4,8
HClO_4	C_8H_{18}	3,91	4,19	0,28	7,2
	CCl_4	6,60	7,18	0,58	8,8
	C_6H_6	7,25	7,74	0,49	6,8
	CHCl_3	9,53	10,21	0,68	7,1

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß die beste Übereinstimmung bei HCl zu finden ist. Die Unterschiede zwischen den in beiden Methoden erhaltenen $\lg K$ -Werten für HNO_3 und HClO_4 waren zu erwarten, denn die $\lg K$ -Werte in dem Standardlösungsmittel wurden direkt aus Abb. 1 erhalten. Trotzdem ist dieser Unterschied nicht größer als 10%.

Aus den Daten in Tab. 1 ersieht man, daß die Extraktion der Säuren mit *TOA*-Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln sich in folgender Reihenfolge ändert: $\text{C}_8\text{H}_{18} < \text{CCl}_4 < \text{C}_6\text{H}_6 < \text{CHCl}_3 < \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$; d. h. der Einfluß der Lösungsmittel nimmt mit Erhöhung ihrer Solvatisierungsfähigkeit gegenüber den polaren Aminsalzen zu. Die Wechselwirkung zwischen dem extrahierten Salz und dem Lösungsmittel ist um so größer, je polarer ihre Moleküle sind. Demzufolge nimmt die Extraktion auch mit Zunahme der Solvatisierung zu, da die extrahierte Verbindung in der organischen Phase stabilisiert und das Gleichgewicht in Richtung der Aminsalzbildung verschoben wird.

Aus den erhaltenen Daten über die Extraktion verschiedener Säuren wurde festgestellt, daß ihre Extraktion in der Reihenfolge $\text{HCl} < \text{HNO}_3 < \text{HClO}_4$ steigt, mit Zunahme der Säurestärke wird also deren Fähigkeit extrahiert zu werden erhöht. Außerdem bemerkt man, daß die Extraktionskonstanten mit Zunahme der Anionenradien der Säuren erhöht werden. Eine wichtige Ursache für die $\lg K$ -Erhöhung mit Zunahme der Anionenradien ist die Abnahme der Hydratationsenergie (ΔG) dieser Anionen, was ihren Übergang in die organische Phase erleichtert¹². Abb. 2 zeigt die lineare Abhängigkeit zwischen den $\lg K$ -Werten und den bekannten Werten für die freien Hydratationsenergien der Säureanionen. Die ΔG -Werte wurden aus¹⁴ entnommen. Die Hydratationsenergie kann nicht der einzige Faktor sein, welcher die Extraktion der Säuren beeinflusst, Einfluß auf den Extraktionsprozeß hat auch die Bildungsenergie sowie die Solvation der Salze in der organischen Phase. Die elektrostatische Bildungsenergie des Aminsalzes ist dem e^2/r -Wert proportional, worin e die Kation- bzw. Anionladung und r die Summe der Kation- und Anionenradien bezeichnen. Die Zunahme der Säureanionenradien (bei einem und demselben Kation) führt zur Abnahme der Bildungsenergie des Salzes. Dementsprechend beeinflusst die Anionenradiusänderung die Prozesse, welche in der wäßrigen und der organischen Phase in entgegengesetzter Richtung ablaufen¹². Abgesehen davon hat vermutlich die Hydratationsenergie einen stärkeren Einfluß auf die Extraktion, da mit Zunahme des Anionenradius die Bildungsenergie des Salzes vermindert wird, summarisch aber die Extraktion zunimmt.

Das oben gesagte ist nur für Systeme mit gleichem Lösungsmittel gültig, denn die Natur des Lösungsmittels vermag einen großen Einfluß auf den Extraktionsprozeß auszuüben.

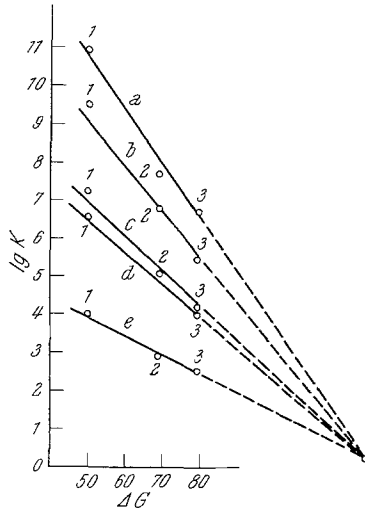


Abb. 2. Beziehung zwischen $\lg K$ und der freien Hydratationsenergie der Säureanionen. Säuren: 1. HClO₄; 2. HNO₃; 3. HCl. Extraktions- bzw. Lösungsmittel: a) TOA—C₆H₅NO₂; b) TOA—CHCl₃; c) TOA—C₆H₆; d) TOA—CCl₄; e) TOA—C₈H₁₈

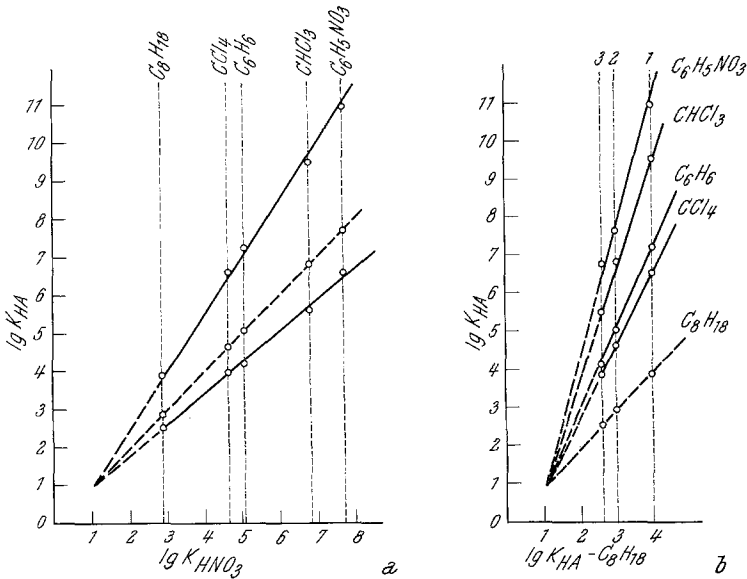


Abb. 3. Zusammenstellung der $\lg K$ -Werte für drei Reihen von extrahierten Salzen. a) Für Salzsäure, Salpetersäure und Perchlorsäure bei verschiedenen Lösungsmitteln: 1. HClO₄; 2. HNO₃; 3. HCl. b) Für die Reihen: HA—C₈H₁₈; HA—CCl₄; HA—C₆H₆; HA—CHCl₃ und HA—C₆H₅NO₂. (HA = HCl, HNO₃, HClO₄). 1. HClO₄; 2. HNO₃; 3. HCl

Die Methoden für die Vergleichsberechnung physikalisch-chemischer Größen¹³ können zur quantitativen Bewertung der Extraktion auf Grund einer kleinen Anzahl von Ausgangsdaten verwendet werden. Abb. 1 und 2 stellen die Anwendung der zweiten Methode für Vergleichsberechnung dar, wobei zwei Eigenschaften einer Reihe ähnlicher Substanzen verglichen werden. Es ist interessant zu bemerken, daß im Schnittpunkt der Geraden aus Abb. 1 alle untersuchten Säuren die gleichen Extraktionskonstanten aufweisen.

Die Anwendung der ersten Methode für Vergleichsberechnung — in ihrer erweiterten Form durch Zusammenstellung der $\lg K$ -Werte für drei Reihen ähnlicher Substanzen — ist in Abb. 3 gezeigt. Als Standardreihe wurde die für $\lg K_{\text{HNO}_3}$ beim Benutzen von verschiedenen Lösungsmitteln (Abb. 3a) erhaltene angenommen. Durch Kombination unterschiedlicher vertikaler Abschnitte kann man ein neues System von Geraden erhalten (Abb. 3b). Auf der Abszisse sind die $\lg K$ -Werte für die drei Säuren aufgetragen (Octan als Lösungsmittel), während auf der Ordinate die $\lg K$ -Werte aus den vertikalen Abschnitten bei den anderen Lösungsmitteln eingetragen sind.

Abb. 1, 2 und 3 zeigen klar, daß die Methoden für Vergleichsberechnung zur quantitativen Bewertung der Extraktion von Säuren mit *TOA* angewandt werden können.

Auf Grund der durchgeführten Untersuchungen wurde der Einfluß der Natur der Säuren und des Lösungsmittels auf die Extraktion studiert und die Gültigkeit der *BP*-Parameter festgestellt sowie die Möglichkeit zur Anwendung der Methoden für die Vergleichsberechnung physikalisch-chemischer Größen bei der Extraktion von starken Säuren mit *TOA*.

Literatur

- ¹ *E. Smith, J. Page, J. Soc. Chem. Ind.* **67**, 48 (1948).
- ² *W. Schewtschenko, W. Schmid, E. Nenarokomov und K. Petrov, J. Neorg. Khim. USSR* **5**, 1852 (1960); *W. Wdowenko, W. Kobaľ'skaja und E. Smirnova, Radiokhimija [USSR]* **3**, 403 (1961).
- ³ *J. Bizot und B. Tremillon, Bull. Soc. Chim. France* **122** (1959).
- ⁴ *O. Sakharov-Narzissov und A. Otschkin, J. Neorg. Khim.* **6**, 1936 (1961); *O. Sakharov-Narzissov und A. Otschkin, J. Neorg. Khim.* **7**, 665 (1962); *I. Plaksin und G. Schiwrin, Dokl. Akad. Nauk USSR* **150**, 870, 1104 (1963); *A. Morosova und L. Gindin, J. Neorg. Khim.* **10**, 2559 (1965).
- ⁵ *L. Newman und P. Klotz, J. Phys. Chem.* **65**, 796 (1961).
- ⁶ *J. Werstegen, Trans. Faraday Soc.* **58**, 1878 (1962).
- ⁷ *A. Wilson und N. Wogman, J. Phys. Chem.* **66**, 1552 (1962).
- ⁸ *L. Genov und G. Georgiev, C. r. Acad. bulg. Sci.* **22**, 1409 (1969); *U. Bertocci und G. Rolandi, J. Inorg. Nucl. Chem.* **23**, 323 (1961); *W. Müller und R. Diamond, J. Phys. Chem.* **70**, 3469 (1966); *Ju. Frolov, G. Makarov und U. Tzju-lin, Trud'i Moskov. Khimik-Techol. Inst.* **54**, 61 (1967); *J. Bucher und R. Diamond, J. Phys. Chem.* **69**, 1565 (1965); *W. Keder und A. Wilson, Nucl. Sci. Eng.* **17**, 287 (1963).

⁹ *W. Schmidt* und *E. Meschov*, Usp. chimii **34**, 1388 (1965); *W. Schmidt*, *W. Schesterikov* und *E. Meschov*, Usp. chimii **34**, 2167 (1967); *W. Schmidt*, *E. Meschov* und *S. Nowikowa*, Radiokhim. **9**, 317 (1967); *W. Schmidt* und *W. Sokolov*, J. fis. Khim. **43**, 1597 (1969); *W. Schmidt*, *E. Meschov* und *W. Sokolov*, Radiokhim. **13**, 281 (1971); *W. Schmidt*, *W. Schesterikov* und *E. Meschov*, Radiokhim. **12**, 590 (1970).

¹⁰ *W. Schmidt*, *E. Meschov* und *S. Nowikowa*, Radiokhim. **9**, 700 (1967).

¹¹ *W. Schmidt* und *E. Meschov*, Radiokhim. **12**, 38 (1970).

¹² *W. Schmidt*, Extraktion mit Aminen [Russ.], Atomisdat Verl., Moskau 1970.

¹³ *M. Karapetjanz*, Metod'i srawnitel'nogo rasstscheta fizikokhimitscheskikh swojstw, Nauka-Verlag, Moskau 1965.

¹⁴ *N. Baron*, *E. Kwjat*, *E. Podgornoja*, *A. Ponomareva*, *A. Randell* und *Z. Timofeeva*, Kratkii spravotschnik fizikokhim. welitschin. Moskau: Khimija-Verlag. 1965.