

Einfluß der Lösungsmittel bei der Extraktion von Mineralsäuren mit Aminen

Von

L. Genov und I. Dukov

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 30. April 1975)

Influence of Solvents in the Extraction of Mineral Acids with Amines

The influence of the solvents in the extraction of strong mineral acids with high-molecular amines has been investigated. The use of empirical parameters was shown to allow the determination of the solvent influence. Linear dependencies between the logarithms of the extraction constants and the parameters of IS (ELm) were obtained. A new scale of empirical parameters is proposed.

Die inerten Lösungsmittel haben einen sehr starken Einfluß bei der Extraktion von Säuren mit Aminen. In mehreren Fällen kann der Austausch eines Lösungsmittels gegen ein anderes die Extrahierbarkeit einer bestimmten Säure um einigen Größenordnungen erhöhen oder vermindern¹⁻³.

Wegen der großen Rolle der organischen Lösungsmittel bei der Extraktion von Säuren mit Aminen haben eine Reihe von Autoren versucht, den Einfluß der Lösungsmittel durch verschiedene Parameter zu beschreiben^{2, 4, 5}.

In früheren Untersuchungen⁶ haben wir geprüft, ob es möglich ist, die empirischen Parameter ELm ^{2, 4} (ELm -Einfluß der Lösungsmittel) zur Voraussage des Einflusses der Lösungsmittel bei der Extraktion von Säuren mit Aminen zu benutzen. Bei der Schaffung dieser Parameter ist die Beibehaltung der linearen Verhältnisse der freien Energien beim Austausch des Lösungsmittels ausgenutzt worden. Die Beziehung zwischen den Extraktionskonstanten und den Parametern ELm ist durch folgende Gleichung angegeben:

$$\lg K = \lg K_0 + \rho ELm \quad (1)$$

worin K die Extraktionskonstante bei Verwendung eines gegebenen Lösungsmittels bezeichnet; K_0 ist die Extraktionskonstante bei Verwendung des als Bezug angenommenen Lösungsmittels; ELm ist eine universelle Konstante, die nur vom Lösungsmittel abhängig ist; ρ ist ein Koeffizient — konstant für eine Serie gleicher Systeme, in denen nur das Lösungsmittel geändert wird.

Es ist leicht zu bemerken, daß (1) eine Beziehung vom Typ der Hammettschen Gleichung darstellt.

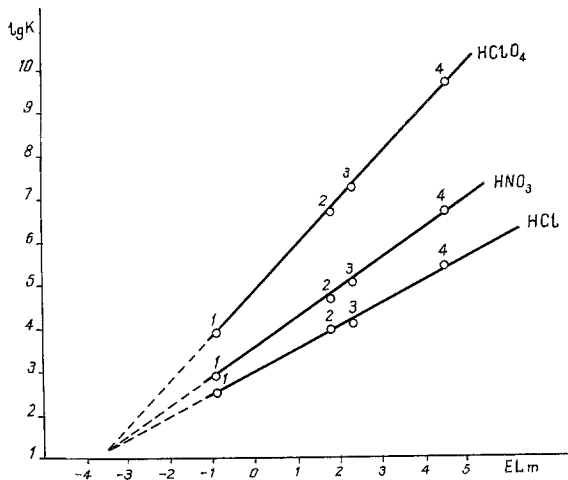


Abb. 1. Abhängigkeit des $\lg K$ von ELm bei der Extraktion von HCl, HNO_3 und $HClO_4$ mit Lösungen von Tri-*n*-octylamin (C_8H_{17})₃N: 1 C_8H_{18} ; 2 CCl_4 ; 3 C_6H_6 ; 4 $CHCl_3$

Wir untersuchten⁶ die Extraktion von HCl, HNO_3 und $HClO_4$ mit Lösungen eines primären, sekundären und tertiären Amins in C_8H_{18} , CCl_4 , C_6H_6 und $CHCl_3$. Abb. 1—3 veranschaulichen die Abhängigkeiten zwischen den experimentell erhaltenen $\lg K$ -Werten und den Parametern ELm ; daraus ersieht man, daß in allen Fällen vollkommen befriedigende lineare Beziehungen erhalten werden. Dies deutet darauf hin, daß die Parameter ELm zur Bestimmung des Einflusses der Lösungsmittel benutzt werden können.

Die Schnittpunkte der in den Abb. 1—3 gezeigten Geraden können zu interessanten Schlußfolgerungen verwendet werden. Aus den Abbildungen ersieht man, daß in diesen Punkten sich die verschiedenen Säuren in gleichem Maße extrahieren lassen. Insoweit sich in diesem Fall der $\lg K$ -Wert von Null unterscheidet — für alle untersuchten Extrahenten — ist es logisch anzunehmen, daß diese Punkte die Extraktionsfähigkeit des Extrahenten wiedergeben, wenn als Lösungsmittel ein

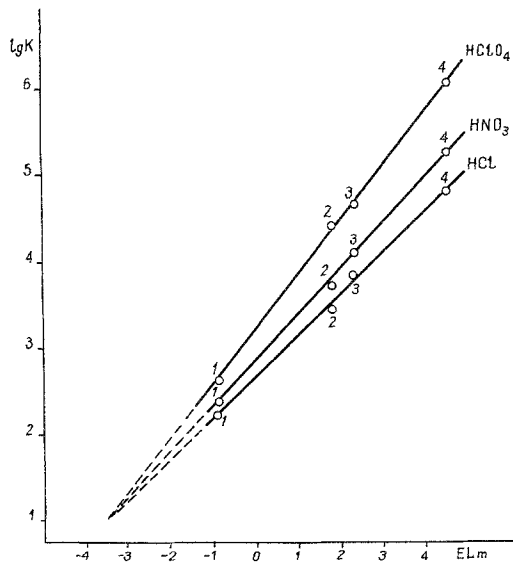


Abb. 2. Abhängigkeit des $\lg K$ von $E L m$ bei der Extraktion von HCl , HNO_3 und $HClO_4$ mit Lösungen von Di-2-äthylhexylamin $(C_4H_9-CH-CH_2)_2NH$:

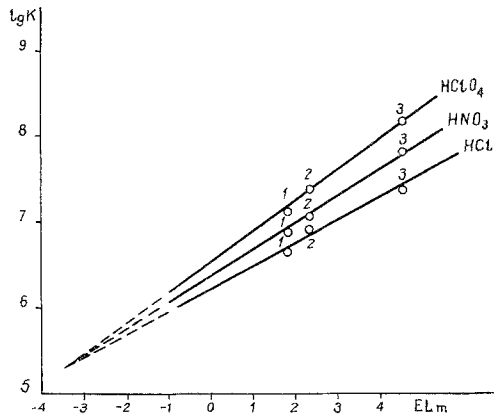
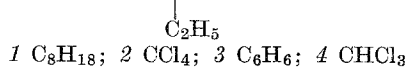


Abb. 3. Abhängigkeit des $\lg K$ von $E L m$ bei der Extraktion von HCl , HNO_3 und $HClO_4$ mit Lösungen von Hexadecylamin $C_{16}H_{33}NH_2$: 1 CCl_4 ; 2 C_6H_6 ; 3 $CHCl_3$

(hypothetisches) absolut inertes Lösungsmittel benutzt worden ist, das zwar zur Schaffung des notwendigen Volumens der organischen Phase dient, jedoch selbst unter keiner Bedingung mit dem extrahierten

Aminsalz reagiert. Wenn man in dieser Weise mit dem Lösungsmittel mit der größten solvatisierenden Fähigkeit (CHCl_3) anfängt, bei welchem die Unterschiede in der Extraktion der verschiedenen Säuren am größten sind, dann zu Lösungsmitteln mit geringerer solvatisierender Fähigkeit (C_6H_6 , CCl_4 , C_8H_{18}) übergeht, bei denen dieser Unterschied kleiner ist, schließlich zu dem idealisierten Fall gelangt, bei dem das absolut inerte Lösungsmittel keine solvatisierende Fähigkeit besitzt, gleicht sich die Extraktion der verschiedenen Säuren aus.

Tabelle 1. Werte der Parameter ELm'

Nr.	Lösungsmittel	ELm'	Nr.	Lösungsmittel	ELm'
1	Absolut inertes Lsgm.	0,0	7	CCl_4	5,3
2	Octan	2,6	8	Benzol	5,8
3	Cyclohexan	4,0	9	Nitropropan	7,5
4	Xylol	4,3	10	Nitrobenzol	7,8
5	Butylbenzol	5,0	11	Chloroform	8,0
6	Toluol	5,3			

Wenn die extrahierten Aminsalze das gleiche Kation (für einen gegebenen Extrahenten) enthalten und verschiedene Anionen, ist die elektrostatische Bildungsenergie des Salzes — gegeben durch den Ausdruck $e^2/(r^+ + r^-)$, worin e die Ladung des Kations bzw. des Anions bedeutet und r^+ und r^- die Radien den Kations und des Anions sind — am größten für das Anion mit kleinstem Radius (Cl^-), am niedrigsten für das Anion mit dem größten Radius (ClO_4^-). Andererseits jedoch haben die Anionen mit größerem Radius kleinere Hydratationsenergie, was deren Übergang in die organische Phase erleichtert².

Vermutlich sind in Abwesenheit von Solvation in der organischen Phase diese zwei entgegengesetzten Effekte ungefähr gleich groß, was zum Ausgleich der Extraktion der verschiedenen Säuren in den auf Abb. 1—3 angezeigten Schnittpunkten führt.

Es muß noch bemerkt werden, daß die betrachteten Schnittpunkte für alle drei verwendeten Extrahenten die gleichen Koordinaten der Abszisse entlang haben, d. h. die gleichen Parameter ELm ($-3,5$) aufweisen. Ein solches Ergebnis sollte erwartet werden, da hier ein und dasselbe Lösungsmittel betrachtet wird, obwohl es in Wirklichkeit gar nicht existiert. Es ist bequem, den Wert des Parameters ELm für dieses Lösungsmittel als Null anzunehmen, da in diesem Fall jedem realen Lösungsmittel ein ELm -Wert größer als Null entsprechen wird. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß jedes reale Lösungsmittel eine

bestimmte Solvatisierungsfähigkeit besitzt und mehr oder weniger mit der extrahierten Verbindung reagiert.

Die Einführung des hypothetischen Lösungsmittels ermöglicht den Vorschlag einer neuen Skala der Parameter ELm . Sie fängt mit Null an, während für die restlichen Lösungsmittel die ELm -Werte um 3,5 Einheiten höher sind als die in ² angeführten Werte. Die in dieser Weise erhaltenen Parameter sind mit ELm' bezeichnet und in Tab. 1 angeführt worden.

Literatur

- ¹ Y. Marcus und A. Kertes, Ion exchange and solvent extraction of metal complexes, Abschnitt 10. New York: Wiley-Interscience. 1969.
- ² W. S. Schmidt, Ekstraktzija aminami, S. 51. Moskau: Atomisdat. 1970.
- ³ R. Diamond, Solvent extraction chemistry. Amsterdam: North Holland Publ. Co. 1967 (Russ. Übersetzung: 1971, S. 180).
- ⁴ W. S. Schmidt und E. A. Meschov, Radiokhimiya [UdSSR] **12**, 38 (1970).
- ⁵ Ju. A. Frolov und W. W. Sergiewskii, Radiokhimiya [UdSSR] **13**, 530, 597 (1971).
- ⁶ L. Genov und I. Dukov, Mh. Chem. **103**, 1552 (1972); C. r. Acad. bulg. Sci. **25**, 621 (1972); Chimija i industrija [Bulg.] **44**, 450 (1972).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. L. Genov
Abteilung für Anorganische Chemie
Chemisch-technologisches Institut
BG-1156 Sofia
Bulgarien

Eigentümer: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien. — Herausgeber: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien, und Verein Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, A-1010 Wien. — Verlag: Springer-Verlag, Mülkerbastei 5, A-1011 Wien. — Für den Textteil verantwortlich: Prof. Dr. Friedrich Kuffner, Währinger Straße 38, A-1090 Wien. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: Bruno Schweder, Mülkerbastei 5, A-1011 Wien. — Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Kandlgasse 19-21, A-1070 Wien.

Printed in Austria