

## Extraktion von HSCN mit Methyl-tri-*n*-octylammonium-rhodanid

Von

L. Genov, I. Dukov, G. Kassabov und Ju. Gussev

Abteilung für Anorganische Chemie, Chemisch-technologisches Institut, Sofia, Bulgarien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 4. August 1976)

### *Extraction of HSCN With Methyl-tri-*n*-octylammonium Rhodanide*

The extraction of HSCN with Aliquat 336 (thiocyanide form) has been studied within a wide concentration range. The mechanism of the extraction process has been considered. It was established that at low concentrations (to about 0.05*M*.) the dimerized extracting agent reacts with HSCN according to the equation:



while at high concentrations, the quantitative description of the extraction is more complex, due to the high degree of association of the extracting agent. It was found that with the increase of HSCN concentration in the organic phase, the H<sub>2</sub>O content decreases, but the H<sub>2</sub>O replaced is less than the acid bound.

Die Salze der quartären Ammoniumbasen finden bei der Extraktion einer großen Anzahl von Metallen immer mehr Verwendung. In diesem Zusammenhang ist es wichtig, die Fähigkeit dieser Salze Säuren zu extrahieren festzustellen, weil die Metallextraktion meistens aus saurer wäßriger Phase vorgenommen wird. Zum Unterschied von der Extraktion der Säuren mit primären, sekundären und tertiären Aminen<sup>1-4</sup> ist die Extraktion der Säuren mit quartären Ammoniumsalzen nur wenig erforscht worden<sup>1, 5-9, 18</sup>.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, die Extraktion von HSCN mit Tricaprylmethylammoniumrhodanid (*TKMA* · SCN) innerhalb eines breiten Konzentrationsintervalls zu untersuchen.

## Experimenteller Teil

### Chemikalien

Als Extrahent wurde Aliquat 336 (General Mills, USA) und als Lösungsmittel  $\text{CCl}_4$  verwendet, das vor der Verwendung umdestilliert wurde. Der Extrahent wurde in die Rhodanidform verwandelt, wie beschrieben<sup>21</sup>.

HSCN wurde nach der in<sup>10</sup> beschriebenen Methode unmittelbar vor den Versuchen bereitet. Alle sonst notwendigen Chemikalien waren von p.a.-Qualität.

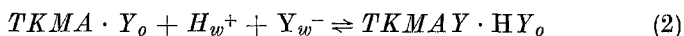
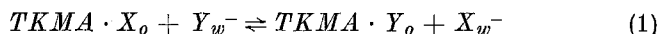
### Arbeitsweise

Je 10 ml der wäßr. und der org. Phase wurden miteinander 15 Min. geschüttelt. (Es wurde zuvor festgestellt, daß das Gleichgewicht innerhalb 5 Min. erreicht wurde.) Nach Phasentrennung wurde die Rhodanidionenkonzentration — getrennt in der wäßr. und in der org. Phase — nach der Volhardschen Methode bestimmt.

Der Wassergehalt in der org. Phase, vor und nach der Extraktion, wurde nach *Karl Fischer*<sup>11</sup> bestimmt.

## Besprechung der Ergebnisse

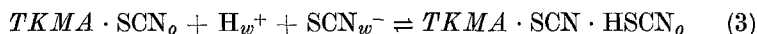
Die quartären Ammoniumsalze können sowohl an Austauschreaktionen<sup>1</sup> als auch an Additionsreaktionen<sup>2</sup> teilnehmen:



worin  $X$  und  $Y$  einwertige Anionen sind, während „o“ und „w“ die organische bzw. wäßrige Phase bezeichnen.

Es ist festgestellt worden<sup>12, 13</sup>, daß sich Austauschreaktionen leicht in der Reihenfolge:  $\text{OH}^- < \text{F}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- < \text{NO}_3^- < \text{J}^- < \text{ClO}_4^-$  vollziehen können. In Anwesenheit einer Säure, deren Anion gegen das Anion eines quartären Ammoniumsalzes ausgetauscht werden kann, findet zuerst die Austauschreaktion (1) statt; danach kann — bei genügender Säurekonzentration in der wäßrigen Phase — auch eine Additionsreaktion (2) ablaufen<sup>5</sup>.

Wenn die Reaktion zwischen HSCN und  $TKMA \cdot \text{SCN}$  nach der allgemein bekannten Gleichung<sup>1-4</sup>



abläuft, kann nach dem Massenwirkungsgesetz die Extraktionskonstante  $K$  gemäß folgendem Ausdruck bestimmt werden:

$$K = \frac{[TKMA \cdot \text{SCN} \cdot \text{HSCN}]_o}{[TKMA \cdot \text{SCN}]_o [\text{H}^+]_w [\text{SCN}^-]_w \gamma_{\pm}^2} \quad (4)$$

worin  $\gamma_{\pm}$  der mittlere Aktivitätskoeffizient der HSCN ist. Im Ausdruck (4) haben wir angenommen, daß das Verhältnis zwischen den Aktivitätskoeffizienten der Verbindungen in der organischen Phase ( $\gamma_{TKMA \cdot SCN} \cdot \gamma_{HSCN} / \gamma_{TKMA \cdot SCN}$ ) konstant bleibt<sup>3</sup>. Da die Experimente gezeigt haben, daß HSCN von dem verwendeten Lösungsmittel

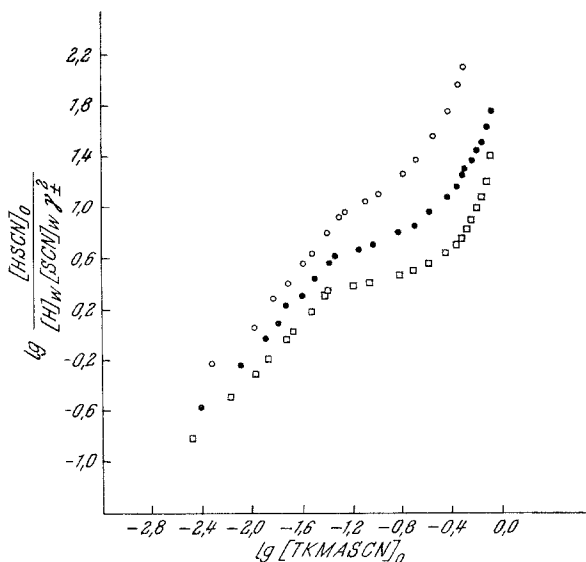


Abb. 1. Abhängigkeit des  $\lg [HSCN]_o / [H^+]_w [SCN^-]_w^2$  von  $\lg [TKMA \cdot SCN]_o$  bei konstanter Anfangskonzentration der  $[HSCN]_{ges}$ :  $\circ$  0,0417M;  $\bullet$  0,0955M;  $\square$  0,1585M

nicht extrahiert wird, und weil die Löslichkeit von  $TKMA \cdot SCN$  in der wäßrigen Phase vernachlässigt werden kann, ist

$$\begin{aligned} [TKMA \cdot SCN \cdot HSCN]_o &= [HSCN]_o \text{ und } [TKMA \cdot SCN]_o = \\ &= [TKMA \cdot SCN]_{ges} - [HSCN]_o. \end{aligned}$$

Wenn die Extraktion von HSCN nach Gl. (3) abläuft, folgt aus Ausdruck (4), daß die Abhängigkeit des  $\lg [HSCN]_o / [H^+]_w \cdot [SCN^-]_w^2$  von  $\lg [TKMA \cdot SCN]_o$  eine Gerade darstellt, mit Neigung 1.

Diese Abhängigkeit zeigt Abb. 1 für drei Versuchsserien ( $\gamma_{\pm}$  wurden aus <sup>14</sup> entnommen). Für jede Versuchsserie ist die Anfangskonzentration von HSCN in der wäßr. Phase konstant, während die Konzentration des quartären Ammoniumsalzes veränderlich ist.

Aus der Abbildung ersieht man, daß für alle drei Versuchsserien eine geradlinige Abhängigkeit mit Neigung 1 zu beobachten ist, bis zu dem Punkt, wo die Gleichgewichtskonzentration des Extrahenten etwa  $0,05M$  wird, wonach eine ausgesprochene Abweichung von der geraden Linie eintritt.

Vermutlich ist die Ursache dafür eine Assoziation des quartären Ammoniumsalzes. Es ist bekannt<sup>1-4</sup>, daß die Salze der quartären Ammoniumbasen, sowie die Salze der primären, sekundären und tertiären Amine dazu neigen, Assoziate zu bilden, wobei die Assoziation am meisten von der Art des Aminalsalzes und dem verwendeten Lösungsmittel abhängt. Die nicht-ideale organische Phase erschwert die Berechnung des Extraktionsgleichgewichts. In diesem Fall kann man ja nicht mehr annehmen, daß das Verhältnis zwischen den Aktivitätskoeffizienten in der org. Phase bei der Konzentrationsänderung konstant ist. Es gibt Daten<sup>15</sup>, die darauf hinweisen, daß der Aktivitätskoeffizient des  $(C_{12}H_{25})_4NBr$  in  $C_6H_5Cl$  mit steigender Konzentration des quartären Ammoniumsalzes schnell abnimmt. Eigentlich sind die quartären Ammoniumsalze auch bei Konzentrationen von  $0,04-0,05M$  assoziiert<sup>16, 17</sup>; jedoch ist bei diesen Konzentrationen der mittlere Assoziationsgrad gleich zwei. Eine Abweichung von der geraden Linie beobachtet man, wenn die Bildung komplizierterer Assoziate eintritt.

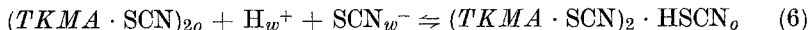
Aus Abb. 1 ersieht man, daß die Extraktion von HSCN von der Anfangskonzentration der Säure in der wäßrigen Phase abhängt. Darum kann man annehmen, daß undissoziierte Moleküle der Säure extrahiert werden (wie es für die Extraktion von  $HNO_3$  mit Salzen der sekundären und tertiären Amine<sup>1, S. 768, 2</sup> gemacht worden ist), d. h. die Extraktion findet nach folgender Gleichung statt:



In diesem Fall fanden wir, daß die Abhängigkeit des  $\lg [HSCN]_o / [HSCN]_w \gamma_{\pm}$  von  $\lg [TKMA \cdot SCN]_o$  wieder geradlinig ist, mit Neigung 1, bis zu einer Anfangskonzentration des Extrahenten gleich  $0,05M$ ; die Anfangskonzentration der Säure übt jedoch keinen Einfluß mehr auf die Extraktion aus.

Jedenfalls entspricht Gl. (5) nicht dem Mechanismus des Extraktionsprozesses, da die Säure in der wäßrigen Phase dissoziiert ist. Dies gilt noch mehr für  $HNO_3$ , für welche derselbe Mechanismus vorgeschlagen worden ist. Wir meinen, daß der wahre Mechanismus der Extraktion nur dann festgestellt werden kann, wenn die Assoziation des Extrahenten in Betracht gezogen wird.

Wenn man annimmt, daß sich ein Assoziat mit einem Säuremolekül verbindet [Gl. (6)],



läßt sich die Extraktionskonstante nach Gl. (7) berechnen:

$$K = \frac{[(TKMA \cdot SCN)_2 HSCN]_o}{[(TKMA \cdot SCN)_2]_o [H^+]_w [SCN^-]_w \gamma_{\pm}^2} \quad (7)$$

Da  $[(TKMA \cdot SCN)_2 HSCN]_o = [HSCN]_o$  und  $[(TKMA \cdot SCN)_2]_o = \frac{[TKMA \cdot SCN]_o}{2}$ , sowie  $[H^+]_w = [SCN^-]_w = [HSCN]_w$ , geht Gl. (7)

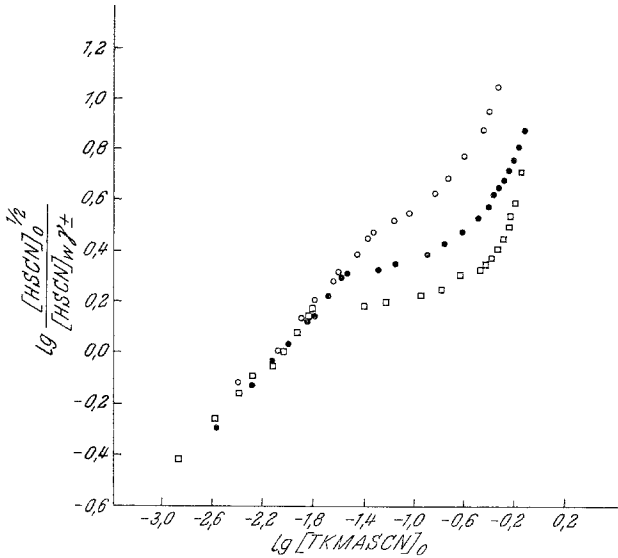


Abb. 2. Abhängigkeit des  $\lg [HSCN]_o^{1/2} / [HSCN]_w \gamma_{\pm}$  von  $\lg [TKMA \cdot SCN]_o$  bei konstanter Anfangskonzentration der  $[HSCN]_{ges}$ :  $\circ$  0,0417M;  $\bullet$  0,0955M;  $\square$  0,1585M

in Gl. (8) über;

$$K = \frac{[HSCN]_o}{\frac{[TKMA \cdot SCN]_o}{2} [HSCN]_w^2 \gamma_{\pm}^2} \quad (8)$$

Nach Wurzelziehen und Logarithmieren von (8), erhält man:

$$\lg \frac{[HSCN]_o^{1/2}}{[HSCN]_w \gamma_{\pm}} = K' + \frac{1}{2} \lg [TKMA \cdot SCN]_o \quad (9)$$

wobei die Gleichgewichtskonzentration des Extrahenten nach der Abhängigkeit  $[TKMA \cdot SCN]_o = [TKMA \cdot SCN]_{ges} - 2 [HSCN]_o$  bestimmt wird. Es ist klar, daß Abhängigkeit (9) eine Gerade mit Neigung 1/2

darstellt (Abb. 2). Für den geradlinigen Teil der graphischen Darstellung beobachtet man eine Neigung gleich  $1/2$ , wie auch Unabhängigkeit der Extraktion von der Anfangskonzentration der Säure in der wäßrigen Phase, was die Richtigkeit der obigen Annahme bestätigt.

Um die Extraktion von HSCN eingehend untersuchen zu können, wurden noch sechs Versuchsserien durchgeführt, wobei die Anfangskonzentration des quartären Ammoniumsalzes für jede Serie konstant

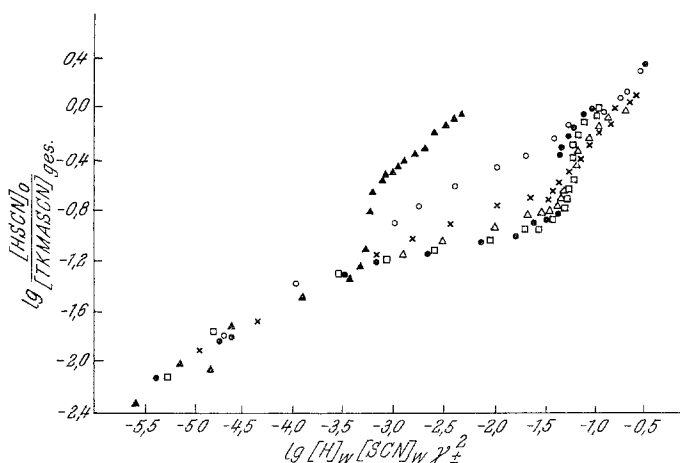


Abb. 3. Abhängigkeit des  $\lg [\text{HSCN}]_o / [\text{TKMA} \cdot \text{SCN}]_{\text{ges}}$  von  $\lg [\text{H}^+]_w [\text{SCN}^-]_w \gamma_{\pm}^2$  bei konstanter  $[\text{TKMA} \cdot \text{SCN}]_{\text{ges}}$ :  $\circ$  0,0608M;  $\triangle$  0,2929M;  $\bullet$  0,5056M;  $\times$  0,1684M;  $\square$  0,4544M;  $\blacktriangle$  0,8849M

war, während die HSCN-Konzentration variiert wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind auf Abb. 3 als Abhängigkeit der relativen Konzentration des gebildeten Komplexes  $\lg \frac{[\text{HSCN}]_o}{[\text{TKMA} \cdot \text{SCN}]_{\text{ges}}}$  von  $\lg [\text{H}^+]_w [\text{SCN}^-]_w \gamma_{\pm}^2$  gezeigt worden.

Aus den auf Abb. 3 dargestellten Daten können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

1. Das Verhältnis  $[\text{HSCN}]_o / [\text{TKMA} \cdot \text{SCN}]_{\text{ges}}$  überschreitet selten 1. Demzufolge ist ein großer Überschuß der Säure notwendig, wenn ein zweites Molekül der Säure extrahiert werden soll.

2. Es wird fast kein Unterschied beobachtet im Verlauf der Kurven für die Extrahentenkonzentration im Bereich von 0,16M- bis 0,50M-. Dies bedeutet, daß die Menge der extrahierten Säure der Anfangskonzentration des  $\text{TKMA} \cdot \text{SCN}$  proportional ist. Die schnelle Zunahme der extrahierten Säure bei hohen HSCN-Konzentrationen in der wäßrigen

Phase kann durch die spezifische Solvataion der Additionsverbindung mit dem Extrahenten in der organischen Phase erklärt werden<sup>1</sup>, S. 760, 2. Dieser Solvatisierungsprozeß führt bei hohen Konzentrationen der Additionsverbindung zur Zerstörung der Assoziate des quartären Ammoniumsalzes und zur Erhöhung der Menge der extrahierten Säure. Zugunsten dieser Annahme spricht auch die Tatsache, daß im steilen Teil der Kurve — wo fast alle Moleküle des Salzes je ein Säuremolekül addiert haben — die Extraktionsdaten bei der niedrigsten Anfangskonzentration von 0,061*M*- mit den Daten für die Konzentrationen 0,17*M*-, 0,29*M*-, 0,45*M* und 0,51*M*- fast übereinstimmen. Man kann nicht erwarten, daß die Assoziation des Extrahenten bei der Konzentration von 0,061*M* hoch sein wird<sup>16, 17</sup>, weil die Assoziation des *TKMA* · *SCN* für die oben angeführten Konzentrationen in unserem Fall auch nicht hoch ist.

3. Der regelmäßige Verlauf der Kurve bei Anfangskonzentration von 0,061*M* kann — wie schon oben erwähnt wurde — durch den verhältnismäßig niedrigen Assoziationsgrad erklärt werden. So können die Extrahentenmoleküle sich leichter an dem Extraktionsprozeß beteiligen.

4. Der unterschiedliche Verlauf der Kurve bei Anfangskonzentration des Extrahenten von 0,88*M*- im Vergleich zu den anderen Versuchsserien beruht vermutlich darauf, daß die Assoziation der Aminsalze oft durch ein Maximum verläuft<sup>2, 4</sup>. Das Vorhandensein dieses Maximums kann man durch die erhöhte Polarität der Lösung bei einem hohen Gehalt an Aminsalz erklären<sup>19</sup>, was zur Änderung der Aktivitätskoeffizienten führt. Offensichtlich beobachtet man in unserem Fall eine ähnliche Erscheinung, da ein Sprung der Säureextraktion bei bedeutend niedriger HSCN-Konzentration in der wäßrigen Phase erscheint, d. h. die Solvataion der extrahierten Verbindung, die zur Zerstörung der Assoziate führt, findet — wegen der kleineren Dimensionen der Assoziate und des schwächeren Zusammenhalts zwischen einzelnen Molekülen davon — leichter statt. Danach verändert sich die relative Menge des extrahierten HSCN linear mit der Änderung der Säurekonzentration in der wäßrigen Phase.

Um die HSCN-Extraktion besser untersuchen zu können, wurde der H<sub>2</sub>O-Gehalt in der organischen Phase vor und nach der Extraktion bestimmt. Es wurde festgestellt, daß die Ausgangslösungen des Extrahenten je ein Molekül H<sub>2</sub>O pro ein Molekül des Extrahenten enthalten, was mit den Daten aus <sup>20</sup> übereinstimmt. Andere Experimente mit 0,51*M*-Anfangskonzentration des Extrahenten zeigten, daß bei der HSCN-Extraktion der H<sub>2</sub>O-Gehalt abnimmt; das ausgetauschte H<sub>2</sub>O ist der gebundenen Säure äquivalent, während ihre Konzentration in der organischen Phase bis auf etwa 0,07*M*- zunimmt, wonach der Austausch des H<sub>2</sub>O durch Säure nicht mehr äquivalent abläuft. Dies könnte

man durch die eingetretenen Solvatationszusammenwirkungen erklären, weil der auf Abb. 1 gezeigte Sprung in der HSCN-Extraktion (für dieselbe Anfangskonzentration des Extrahenten) bei ungefähr der gleichen oben erwähnten Säurekonzentration in der organischen Phase beginnt.

Abschließend kann man noch bemerken, daß der Einfluß des  $H_2O$  auf die Assoziation der Aminsalze (und daher auf den ganzen Extraktionsprozeß) nicht geklärt worden ist. Manche Autoren sind der Meinung<sup>(1, s. 762)</sup>, daß  $H_2O$  keine bestimmende Rolle bei der Assoziation der Aminsalze spielt, während andere Forscher<sup>4</sup> behaupten, daß die Aktivität des  $H_2O$  in der organischen Phase eine wichtige Rolle bei dem Assoziationsprozeß hat. Unserer Meinung nach kann die Frage um den Einfluß des  $H_2O$  nicht vernachlässigt werden; es sind aber weitere Untersuchungen notwendig, um feststellen zu können, in welcher Weise und inwieweit das Wasser den Extraktionsprozeß beeinflusst.

### Literatur

- <sup>1</sup> Y. Marcus und A. S. Kertes, Ion exchange and solvent extraction of metal complexes. New York: Wiley Interscience. 1969.
- <sup>2</sup> A. S. Kertes, Recent advances in liquid-liquid extraction. Pergamon Press. [Russ. translation: Moskau: Chimija. 1974, S. 23.]
- <sup>3</sup> V. S. Schmidt, Amine extraction. Moskau: Atomisdat. 1970. (Engl. translation: Jerusalem: IPST. 1971.)
- <sup>4</sup> Yu. G. Frolov, A. V. Ochkin, and V. V. Sergievsky, Atomic Energy Revs. 7 (I), 71 (1969).
- <sup>5</sup> T. Sato, H. Watanabe und S. Kikuchi, J. Appl. Chem. Biotechnol. 25, 63 (1975).
- <sup>6</sup> T. Sato und H. Watanabe, Anal. Chim. Acta 49, 463 (1970).
- <sup>7</sup> M. Good, S. Bryan, F. Holl und G. Maus, J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 1167 (1963).
- <sup>8</sup> J. van Ooyen, Solvent extraction chemistry, Amsterdam, North Holland Publ. Co., 1967. (Russ. translation: Moskau: Atomisdat. 1971, S. 285.)
- <sup>9</sup> S. P. Nikol'skii, M. W. Posswol'skii und G. S. Markov, J. Neorg. Khim. [russ.] 13, 1032 (1968).
- <sup>10</sup> J. Cubala und D. Mazonska, Ann. Soc. Chim. Polon. 38, 257 (1964).
- <sup>11</sup> D. Mitschel und D. Smit, Aquametrica. Moskau: Isdat. in lit. 1952 [russ.].
- <sup>12</sup> I. M. Ivanov, L. M. Gindin und G. N. Tschitschagowa, Isw. Sib. otd. AN UdSSR, Ser. Chim. N; 3, Nr. 7, 100 (1967); 2, Nr. 4, 58 (1973); 3, Nr. 7, 48 (1974).
- <sup>13</sup> A. M. Wilson, L. Churchill, K. Kiluk und P. Hovsepian, Analyt. Chem. 34, 203 (1962).
- <sup>14</sup> H. E. Bartlett, A. Jurriaanse und K. de Haas, Canad. J. Chem. 47, 2981 (1969).
- <sup>15</sup> J. D. Auslander, H. Gutmann, A. S. Kertes und M. Zangen, J. Solut. Chem. 3, 251 (1974).
- <sup>16</sup> M. Good und S. Srivastava, J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 2429 (1965).
- <sup>17</sup> R. Bac, Radiochim. Acta 9, 130 (1968).



- <sup>18</sup> *G. Scibona, B. Scuppa und M. Zifferero, Energia Nucl. [Ital.] 12, 85 (1965).*
- <sup>19</sup> *W. Müller und R. M. Diamond, J. Phys. Chem. 70, 3469 (1966).*
- <sup>20</sup> *T. Sato, S. Kotani und M. Good, J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 2547 (1973).*
- <sup>21</sup> *T. Goto, J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 1111 (1969).*

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. L. Genov*

*Abteilung für Anorganische Chemie*

*Chemisch-technologisches Institut*

*BG-1156 Sofia*

*Bulgarien*