

### Trennung von Indium und Gallium durch Lösungsmittlextraktion

Von Dipl.-Chem. H. HARTKAMP  
und Privatdozent Dr. H. SPECKER

Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie,  
Dortmund-Aplerbeck, in Zusammenarbeit mit der Westfälischen  
Wilhelms-Universität zu Münster

Für die Verteilung von Metalljodiden zwischen zwei Lösungsmitteln erwies sich Cyclohexanon als besonders geeignetes Extraktionsmittel. Über eine einfache Methode zur Abtrennung des Zinks vom Cadmium haben wir bereits berichtet<sup>1)</sup>. Ebenso lassen sich die sonst nur schwer zu trennenden Elemente Indium und Gallium über die Jodide in einem Arbeitsgang quantitativ voneinander trennen. Ihr Verteilungsverhalten und ihre Trennbarkeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der wäßrigen Ausgangslösungen zeigen die Tabellen 1 und 2. Analoge Trennungen erreicht man mit Bromiden.

Lfd. Nr.	Me <sup>3+</sup>	C <sub>KJ</sub> <sup>*)</sup> (Mol/l)	CNH <sub>3</sub> (Mol/l)	CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> (Mol/l)	% Me nach Ex- trakt. i. d. wäßr. Phase gef.
1	Ga	1,0; 0,5 u. 0,1	1,0	—	>99,6
2			0,5	—	>99,6
3			0,1	—	>99,6
4			—	—	>99,0
5			—	0,50	>99,6
6			—	0,25	>99,6
7			—	0,05	>99,6
8	In	1,0; 0,5 u. 0,1	1,0	—	~90
9			0,5	—	~90
10			0,1	—	~80
11			—	—	Spur
12			—	0,50	In nicht
13			—	0,25	nachweisbar
14			—	0,05	nachweisbar

Tabelle 1

Verteilung von Gallium und Indium zwischen wäßrigen Lösungen und Cyclohexanon; Mittelwerte aus je 2–12 Messungen; Phasenverhältnis 50 ml/50 ml; vorgelegt wurden jeweils 10,00 ± 0,02 mg Me<sup>3+</sup>; als molare Konzentrationen an Kaliumjodid, Ammoniak und Schwefelsäure sind die der wäßrigen Ausgangslösungen angegeben. Die ammoniakalischen Ausgangslösungen waren etwa 0,1 molar an Tartrat

Im Gegensatz zu den üblichen Extraktionsverfahren kommt man hier mit geringen Halogenid-Konzentrationen aus. Da die Ausgangslösungen neutral oder nur schwach sauer sind, werden weitere Operationen nicht erschwert.

Lfd. Nr.	mg Me <sup>3+</sup> vorgelegt		gefunden mg Me <sup>3+</sup>		N	Trennfaktor β
	Ga	In	Ga (wäßr. Phase)	In (Cyclo- hexanon- Phase)		
1	10,06	10,30	10,02	10,20	10	2,5 · 10 <sup>4</sup>
2	10,06	20,60	10,03	20,44	3	4,3 · 10 <sup>4</sup>
3	10,06	50,4	10,03	50,14	2	6,4 · 10 <sup>4</sup>

Tabelle 2

Gallium-Indium-Trennung; Phasenverhältnis: 50 ml/50 ml; N = Anzahl der Messungen; die wäßrigen Ausgangslösungen waren 0,25 molar an Kaliumjodid und 0,1 n schwefelsauer

Bei der Berechnung der angegebenen Trennfaktoren ist der systematische Fehler der Verteilungsreaktionen (in der Regel bis zu -0,5%) noch nicht berücksichtigt. Man kann deshalb mit tatsächlichen Trennfaktoren von der Größenordnung  $\beta \geq 10^5$  rechnen.

<sup>1)</sup> H. Hartkamp und H. Specker, Naturwissenschaften 43, 421 [1956].

<sup>\*)</sup> Innerhalb der vorliegenden Konzentrationsgrenzen ist die prozentuale Verteilung von der KJ-Konzentration praktisch unabhängig.

Ob bei diesen Extraktionen das Indium als Indiumjodid oder als komplexes Jodindat — möglicherweise unter Bildung entsprechender Cyclohexanon-Addukte — extrahiert wird, wird neben der Trennung anderer Ionen z. Z. untersucht.

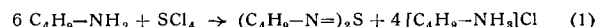
Eingegangen am 15. Oktober 1956 [Z 391]

### Über ein Di-imid der schwefligen Säure

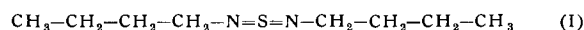
Von Prof. Dr. MARGOT GOEHRING  
und Dr. GÜNTHER WEIS

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Bringt man fein verteiltes Schwefeltetrachlorid, SCl<sub>4</sub>, und n-Butylamin im Molverhältnis 1:6 in einem indifferenten organischen Verdünnungsmittel wie Äthyläther oder Chloroform bei Temperaturen unter -65 °C zusammen und läßt dann unter sehr kräftigem Rühren langsam erwärmen, so findet eine Reaktion im Sinne der Gleichung (1) statt.



n-Butylammoniumchlorid fällt aus und kann durch Filtration entfernt werden. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels erhält man ein hellgelbes Öl, das sich durch Destillation im Hochvakuum bei Raumtemperatur reinigen läßt. Die Substanz, der der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung nach die Formel I zukommt, ist bei Zimmertemperatur und bei Feuchtigkeitsschluß beständig. Oberhalb +50 °C zersetzt sie sich unter



Braunfärbung. Die Substanz ist löslich in organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Chloroform, Äthern; sie ist unlöslich in Wasser, von dem sie aber leicht hydrolysiert wird.

Eingegangen am 17. Oktober 1956 [Z 395]

### Carbonyl-halogenide von Ruthenium und Rhodium

Von Prof. Dr. W. HIEBER  
und Dipl.-Chem. H. HEUSINGER

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut  
der Technischen Hochschule München

Eine vor kurzem erschienene Abhandlung von R. J. Irving<sup>1)</sup> gibt Veranlassung, über Untersuchungen mit Dicarboxyl-rutheniumdijodid, das erstmals in unserem Institut aufgefunden wurde<sup>2)</sup>, zu berichten. Dieses polymere, diamagnetische Carbonyljodid  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{J}_2]_n$  ist unter scharfen Bedingungen weiteren Reaktionen mit Komplexliganden mit freiem Elektronenpaar zugänglich. So bilden sich mit N-Basen wie Pyridin und o-Phenanthrolin die Anlagerungsverbindungen  $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2\text{J}_2$  und  $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{J}_2$ , die einkernige Niechtelektrolyt-Komplexe mit koordinativ sechszähligen Metallatom darstellen. Demgegenüber sind Verbindungen des selben Typs mit Ammoniak, Äthylendiamin oder anderen aliphatischen Aminen insbes. in Lösung instabil; die primär gebildeten roten bis braunroten Additionsverbindungen zersetzen sich, wobei CO infolge Carbonylierung des Amins unter Bildung von N-substituierten Alkylformamiden verbraucht wird.

Mit Triphenylphosphin -arsin, -stibin und Tricyclohexylphosphin entstehen gleichartige, nichtinogene Verbindungen wie  $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2\text{J}_2$ , während sich mit Kaliumcyanid der ionogen gebaute Komplex  $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CN})_2\text{J}_2]$  mit einem gemischten Carbonyl-anion<sup>3)</sup> bildet.

Durch aromatische Isonitrile wie p-Anisylisonitril wird demgegenüber das Kohlenoxyd völlig substituiert unter Bildung einer Tetraisonitril-Verbindung,  $\text{Ru}(\text{p-CN-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3)_4\text{J}_2$ , die sich den neuerdings von Malatesta<sup>4)</sup> durch Einwirkung von Isonitril auf Ruthenium(III)-chlorid und -bromid (nicht-jodid!) erhaltenen Komplexen anschließt.

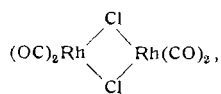
<sup>1)</sup> R. J. Irving, J. chem. Soc. [London] 1956, 2879.

<sup>2)</sup> W. Manchot u. J. König, Chem. Ber. 57 11, 2130 [1924]; vgl. auch W. Manchot u. W. J. Manchot, Z. anorg. allg. Chem. 226, 385, 389 [1936].

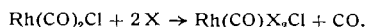
<sup>3)</sup> Vgl. hierzu das neuerdings festgestellte  $\text{K}[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]$ , W. Hieber u. L. Schuster, Z. anorg. allg. Chem. 287 [1956] im Druck.

<sup>4)</sup> L. Malatesta, Gazz. chim. ital. 85, 1111 [1955].

Die Untersuchungen wurden weiterhin auf das dimere Rhodiumdicarbonyl-monochlorid  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2^{5)}$  ausgedehnt. Diese wahrscheinlich plan gebaute Verbindung,

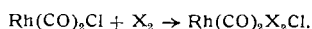


reagiert viel leichter als das polymere  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{J}_2]_n$  mit N-Basen, Phosphinen und verwandten Komplexbildnern. Bei diesen Umsetzungen entstehen in Abhängigkeit vom Liganden (X = N-Base, Phosphin u. a.) zwei verschiedene Verbindungstypen. Einerseits bilden sich unter Entbindung von 1 Mol CO und Aufspaltung der dimeren Struktur monomer gebaute, stabile Komplexe, entspr.



Solche Verbindungen existieren mit Phosphinen und Arsinen; sie sind löslich in indifferenten Mitteln und in ihren Eigenschaften wie Farbe und Stabilität in charakteristischer Weise abgestuft.

Ferner entstehen ohne CO-Abspaltung Dicarboxyl-Verbindungen, die in kristalliner Form stabil, in Lösung dagegen labil sind:



Sie treten mit Triphenylstibin und Pyridin als Liganden auf. Eigenartigerweise unterscheidet sich damit ersteres von seinen Homologen, was insbesondere durch die gegenüber den gelben Phosphin- und Arsin-Verbindungen tiefviolette Farbe des Dicarboxyl-bis-(triphenylstibin)-rhodium(I)-chlorids zum Ausdruck kommt. Mit Pyridin entsteht das intensiv gelbe Dicarboxyl-dipyridin-rhodium(I)-chlorid. Ein o-Phenanthrolin-haltiges Rhodiumcarbonyl-halogenid konnte bisher — möglicherweise infolge sterischer Verhältnisse — nicht isoliert werden.

Somit treten stabile komplexe Carbonyl-halogenide der Edelmetalle Ruthenium und Rhodium nur mit Liganden auf, die durch eine mesomere Doppelbindungsstruktur an das Metallatom gebunden werden. Über weitere Konsequenzen dieses für die Kohlenoxyd-Komplexe der Übergangsmetalle, besonders auch für Osmium und Iridium charakteristische Verhalten wird demnächst eingehender berichtet<sup>6)</sup>.

Für die Unterstützung dieser Arbeiten sprechen wir dem „Bund der Freunde“ der T. H. München und dem „Fonds der chemischen Industrie“ unseren verbindlichsten Dank aus.

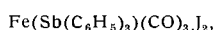
Eingegangen am 15. Oktober 1956 [Z 392]

## Über neue Substitutions-Reaktionen von Eisen-carbonyl-halogeniden und Eisennitrosyl-carbonyl

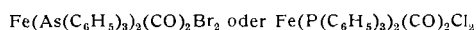
Von Prof. Dr. W. HIEBER und  
Dipl.-Chem. A. THALHOFER

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der  
Technischen Hochschule München

Im Anschluß an frühere Arbeiten über Substitutionsreaktionen der Eisentetracarbonyl-halogenide mit Aminen, wie besonders Pyridin und o-Phenanthrolin<sup>7)</sup>, sowie neuerdings mit Isonitrilen<sup>8)</sup>, konnte gezeigt werden, daß speziell Phosphine, Arsine und Stibine zu einem teilweisen Ersatz des Kohlenoxyds in Eisen-carbonyl-halogeniden befähigt sind. Im allgemeinen erwiesen sich die Triaryle als vorteilhafter gegenüber den entsprechenden Alkyl-Verbindungen. Es entstehen hierbei mit dem Carbonyljodid, das sich in besonderem Maß zu derartigen Substitutionsreaktionen eignet, monosubstituierte Verbindungen, z. B.



während man mit dem Carbonyl-bromid und -chlorid disubstituierte Produkte wie



erhält.

<sup>5)</sup> W. Hieber und H. Lagally, Z. anorg. allg. Chem. 251, 96 [1943].  
<sup>6)</sup> Vgl. H. Heusinger, Diplomarbeit T. H. München 1955.  
<sup>7)</sup> W. Hieber u. G. Bader, Z. anorg. allg. Chem. 190, 193 [1930].  
<sup>8)</sup> W. Hieber u. D. v. Pigenot, Chem. Ber. 89, 193, 610, 616 [1956].

Auch Tricyclohexylphosphin und Phosphorigsäureester (Alkyl- wie Arylester) gehen derartige Substitutionsreaktionen mit Eisencarbonyl-halogeniden ein.

Die Verbindungen zeigen typisch unpolaren Charakter, Löslichkeit in indifferenten Mitteln und hydrophobes Verhalten; speziell die Brom- und Chlor-Verbindungen unterscheiden sich hierdurch wesentlich von den entsprechenden Tetracarbonyl-halogeniden. In allen Fällen handelt es sich um Nichtelektrolyt-Verbindungen mit koordinativ 6-zähligen Metallatom.

Ferner wurde festgestellt, daß auch Eisennitrosylcarbonyl  $\text{Fe}(\text{CO})_5(\text{NO})_2$  derartige Substitutionsreaktionen eingeht, wobei in Übereinstimmung mit den früheren Untersuchungen mit Pyridin oder o-Phenanthrolin<sup>9)</sup> eine oder beide Moleküle Kohlenoxyd ersetzt werden können, niemals aber das Stickoxyd. Die betreffenden gut kristallisierten Verbindungen wie  $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{COSb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  oder  $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{PR}_3)_2$  verhalten sich im übrigen ähnlich wie die entsprechenden substituierten Carbonyl-halogenide.

Die IR-Spektren ermöglichen weitere Einblicke in die Bindungsart und die Struktur der aufgefundenen Substanzen. Hierüber wird demnächst an anderer Stelle eingehend berichtet<sup>10)</sup>.

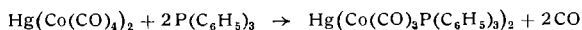
Eingegangen am 15. Oktober 1956 [Z 393]

## Reaktionsweisen von Kobaltcarbonylen

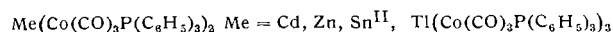
Von Prof. Dr. W. HIEBER und  
Dipl.-Chem. R. BREU

Aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen  
Hochschule München

Bei Untersuchungen über die Reaktionen des unpolar gebauten Kobaltcarbonyl-quecksilbers<sup>11)</sup> mit Komplexliganden konnten wir feststellen, daß Triphenylphosphin glatt 1 Molekel CO pro Atom Co substituiert:

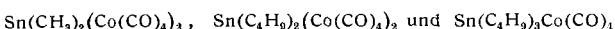


Die analogen Verbindungen mit Triphenylarsin und Triphenylstibin schließen sich an. Es handelt sich um äußerst beständige, in allen gebräuchlichen Mitteln unlösliche Substanzen. Weiterhin wurden monosubstituierte Verbindungen von Kobaltcarbonyl-Cadmium, -Zink, -Zinn sowie -Thallium dargestellt:

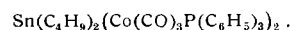


Polar gebaute Tetracarbonyl-Kobaltate wie  $[\text{Co}(\text{CO})_4]\text{Na}$  reagieren nicht mit Triphenylphosphin.

Organozinn-kobaltcarbonyle wie

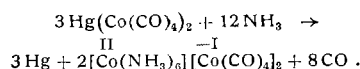


die aus den entsprechenden Organozinnhalogeniden durch doppelte Umsetzung mit  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$  erhalten wurden, gehen ebenfalls eine Substitutionsreaktion mit Triphenylphosphin ein, z. B.



Schließlich wurde auch  $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Fe}(\text{CO})_4$  mit Triphenylphosphin umgesetzt, wobei 1 Mol CO/Fe frei wird. Diese Phosphin-haltigen Verbindungen sind gut kristallisiert, unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, wenig löslich in Benzol und relativ beständig an der Luft.

Diese Substitutionsreaktionen unterscheiden sich von den Umsetzungen des  $\text{Hg}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$  mit N- und O-Basen, bei denen unter Abscheidung von metallischem Quecksilber und Valenzdisproportionierung dieselben Reaktionsprodukte entstehen wie aus Kobaltcarbonyl<sup>12)</sup>, z. B.



Mit Isonitrilen findet eine ähnliche Disproportionierung unter Hg-Abscheidung und Bildung eines Salzes mit  $\text{Co}(\text{I})$ -Kation statt<sup>13)</sup>.

<sup>9)</sup> W. Hieber u. J. St. Anderson, Z. anorg. allg. Chem. 271, 132 [1933]. — Entsprechende Substitutionsreaktionen mit Isonitrilen, Phosphinen etc. wurden von uns auch am Kobaltnitrosylcarbonyl  $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$  ausgeführt.

<sup>10)</sup> Vgl. auch A. Thalhofer, Diplomarbeit, T. H. München 1955.

<sup>11)</sup> W. Hieber, E. O. Fischer u. E. Böckly, Z. anorg. allg. Chem. 269, 308 [1952].

<sup>12)</sup> W. Hieber, J. Sedlmeier u. W. Abeck, Chem. Ber. 86, 700 [1953]; 87, 25 [1954].

<sup>13)</sup> W. Hieber u. J. Sedlmeier, ebenda 87, 789 [1954]; dort weitere Literaturzitate.