

Trennung von Indium und Gallium durch Lösungsmittelextraktion

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 berichtet¹⁾. 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 ³⁺	C _{KJ} ^{*)} (Mol/l)	C _{CNH₃} (Mol/l)	C _{H₂SO₄} (Mol/l)	% Me nach Extrakt. 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	

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 $10,00 \pm 0,02$ mg Me³⁺; 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 ³⁺ vorgelegt		gefunden mg Me ³⁺		N	Trennfaktor β
	Ga	In	Ga (wässr. Phase)	In (Cyclohexanon-Phase)		
1	10,06	10,30	10,02	10,20	10	$2,5 \cdot 10^4$
2	10,06	20,60	10,03	20,44	3	$4,3 \cdot 10^4$
3	10,06	50,4	10,03	50,14	2	$6,4 \cdot 10^4$

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.

¹⁾ H. Hartkamp und H. Specker, Naturwissenschaften 43, 421 [1956].

* 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.

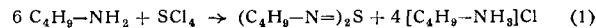
Eingegangen am 15. Oktober 1956 [Z 391]

Über ein Di-imid der schwefligen Säure

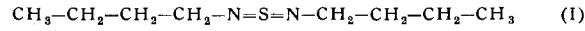
Von Prof. Dr. MARGOT GOEHRING
und Dr. GÜNTHER WEIS

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Bringt man fein verteiltes Schwefeltetrachlorid, SCl_4 , und n-Butylamin im Molverhältnis 1:6 in einem indifferenten organischen Verdünnungsmittel wie Äthyläther oder Chloroform bei Temperaturen unter $-65^{\circ}C$ zusammen und läßt dann unter sehr kräftigem Röhren 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 Feuchtigkeitsausschluß beständig. Oberhalb $+50^{\circ}C$ zerfällt 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. Irving¹⁾ gibt Veranlassung, über Untersuchungen mit Dicarbonyl-rutheniumdijodid, das erstmals in unserem Institut aufgefunden wurde²⁾, zu berichten. Dieses polymere, diamagnetische Carbonyljodid $[Ru(CO)_2J_2]_n$ 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 $Ru(CO)_2(C_5H_5N)_2J_2$ und $Ru(CO)_2(C_{12}H_8N_2)_2J_2$, die einkernige Nichtelektrolyt-Komplexe mit koordinativ sechszähligem 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, nichtionogene Verbindungen wie $Ru(CO)_2(PR_3)_2J_2$, während sich mit Kaliumcyanid der ionogen gebaute Komplex $K_2[Ru(CO)_2(CN)_2J_2]$ mit einem gemischten CO-haltigen Anion³⁾ bildet.

Durch aromatische Isonitrile wie p-Anisylisonitril wird demgegenüber das Kohlenoxyd völlig substituiert unter Bildung einer Tetraisonitril-Verbindung, $Ru(p-CN-C_6H_4-OCH_3)_4J_2$, die sich den neuerdings von Malatesta⁴⁾ durch Einwirkung von Isonitril auf Ruthenium(III)-chlorid und -bromid (nicht-jodid!) erhaltenen Komplexen anschließt.

¹⁾ R. J. Irving, J. chem. Soc. [London] 1956, 2879.

²⁾ W. Manchot u. J. König, Chem. Ber. 57 II, 2130 [1924]; vgl. auch W. Manchot u. W. J. Manchot, Z. anorg. allg. Chem. 220, 385, 389 [1936].

³⁾ Vgl. hierzu das neuerdings festgestellte $K[Ru(CO)_2(CN)_2]$, W. Hieber u. L. Schuster, Z. anorg. allg. Chem. 287 [1956] im Druck.

⁴⁾ L. Malatesta, Gazz. chim. ital. 85, 1111 [1955].