

Extraktionsmechanismus bei Verteilungsverfahren

Von Prof. Dr. H. SPECKER, Dipl.-Chem. M. CREMER und Dipl.-Chem. E. JACKWERTH

Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck,
in Zusammenarbeit mit der Universität Münster/Westf.

Die Zusammensetzung von aus wäßriger Lösung mit organischen Lösungsmitteln extrahierten anorganischen Verbindungen läßt sich durch geeignete Methoden, wie Jobsches Verfahren der kontinuierlichen Variation oder konduktometrische Extraktions-Titration, ermitteln. Halogeno-metallate enthalten in der organischen Phase häufig weniger Halogenid-Liganden als in wäßrigem Medium. Metall-halogenid-Solvens-Addukte besitzen im organischen Lösungsmittel im Allgemeinen die gleiche Zusammensetzung wie im festen Zustand. Die Addukte müssen teilweise als Komplex-Verbindungen formuliert werden. Die durch systematische Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse lassen sich zur Entwicklung besserer und selektiverer analytischer Trennverfahren auswerten.

Einleitung

Verteilungsverfahren haben in den vergangenen 20 Jahren in der anorganisch-analytischen Chemie zunehmende Verbreitung gefunden. Die besonders von Werner Fischer erarbeiteten Grundlagen der Lösungsmittel-extraktion anorganischer Substanzen schufen die Voraussetzungen für die Trennung der Seltenen Erden und anderer, nach klassischen Verfahren nur schwer trennbarer Elemente. Später erlangten diese Methoden überragende Bedeutung für die Reinstdarstellung des Urans, für die Trennung der Spaltprodukte und für die Abtrennung der Actiniden. Die Fülle der Arbeiten allein auf dem Gebiet der anorganischen Analyse ist kaum noch übersehbar. Wertvolle Zusammenfassungen findet man in der Monographie von E. Hecker¹⁾, in den Übersichtsreferaten von F. A. v. Metzsch²⁾, in einer neueren zusammenfassenden Darstellung von G. N. Morrison und H. Freiser³⁾ und in den Mitteilungen der Vereinten Nationen⁴⁾.

Bis vor wenigen Jahren waren außer den Arbeiten von Werner Fischer und seiner Schule keine systematischen Untersuchungen bekannt, die außer der rein analytischen Zielsetzung auch die Frage nach der chemischen Zusammensetzung der extrahierten Verbindungen eingehend behandeln. In der überwiegenden Mehrzahl der Veröffentlichungen zur Trennung anorganischer Substanzen durch Lösungsmittel-Extraktion wird rein schematisch die Extraktionswirkung zahlreicher organischer Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische bei wechselnden Konzentrations-Parametern in der wäßrigen Phase untersucht. Das Fehlen der Systematik ist z. T. dadurch bedingt, daß keine geeigneten Methoden zur Analyse der organischen Phasen bekannt waren. Wir haben uns aus diesem Grunde neben der Behandlung rein analytischer Aufgaben der Entwicklung solcher einfacher und zuverlässiger Verfahren gewidmet. Diese Verfahren sollten einmal die anorganischen Komponenten der extrahierten Verbindungen, zum anderen den Eingriff der organischen Lösungsmittel-Molekeln in den Verteilungsvorgang analytisch bestimmbar machen.

Systeme mit hohen Verteilungs-Koeffizienten und hoher Selektivität

Mit der klassischen Extraktion von dreiwertigem Eisen aus salzsaurer Lösung mittels Diäthyläther erreicht man unter günstigen Bedingungen (6N HCl) in einem Arbeitsgang und bei gleichen Phasen-Volumina eine Abtrennung

von 99% des vorgelegten Eisens (Verteilungskoeffizient $K = 100$). Mit anderen organischen Lösungsmitteln, z. B. mit höheren aliphatischen Ketonen oder Estern, ergeben sich um Zehnerpotenzen höhere Verteilungskoeffizienten⁵⁾ (Abb. 1). Mit Triamyl-phosphat können durch einmaliges Ausschütteln aus salzsaurer Lösung mehr als 99,9999% des in der wäßrigen Phase vorgelegten Eisens entfernt werden.

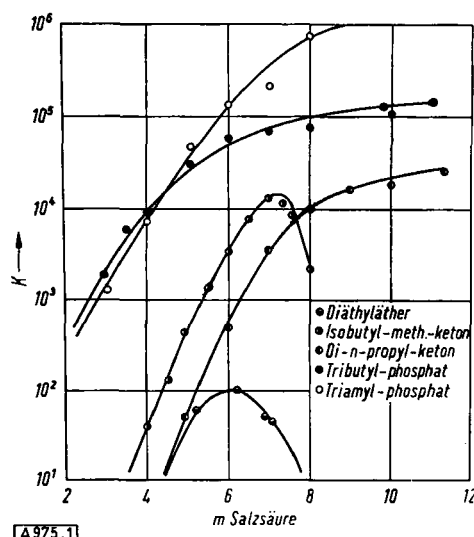


Abb. 1. Verteilungs-Koeffizient K bei der Extraktion von FeCl_3 mit verschiedenen Lösungsmitteln (Volumen-Verhältnis 25:25 ml, 200 mg Fe)

In der wäßrigen Phase verbleibt nicht mehr Eisen als bei der Hydrolyse-Fällung als Eisen(III)-hydroxyd bei $p_H \approx 4$. Die Abtrennung durch Lösungsmittel-Extraktion zeichnet sich vor den Fällungsreaktionen dadurch aus, daß sie nicht durch Mitreiß-Effekte und Einschlüsse beeinträchtigt wird. Dieser Vorteil ist für Anreicherungsverfahren in der Spurenanalyse⁶⁾ von großer Bedeutung. Er läßt sich jedoch in der Regel nicht voll ausschöpfen. Steigt nämlich der Verteilungskoeffizient für ein bestimmtes Element zu extrem hohen Werten an, so werden gewöhnlich auch die übrigen Elemente in größerem Maße extrahiert. Insgesamt nimmt also bei solchen Verteilungs-Systemen die Selektivität der Trennung ab. Man erkennt das aus den Zahlenbeispielen der Tabelle 1, in welcher die wachsende Extrahierbarkeit einiger wichtiger Elemente mit steigendem Verteilungskoeffizienten für Eisen(III)-chlorid gezeigt wird.

Um dennoch die selektive Abtrennung einer Komponente, beispielsweise die Trennung des Hauptbestandteiles von begleitenden Spurenelementen, zu erreichen, wird man

¹⁾ E. Hecker: Verteilungsverfahren im Laboratorium, Verlag Chemie, Weinheim 1955.

²⁾ F. A. v. Metzsch, diese Ztschr. 68, 323 [1956]; ebenda 65, 568 [1953].

³⁾ G. H. Morrison u. H. Freiser: Solvent Extraction in Analytical Chemistry, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1957.

⁴⁾ Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Band 17, Genf 1958.

⁵⁾ E. Bankmann u. H. Specker, Z. analyt. Chem. 162, 18 [1958].

⁶⁾ H. Specker u. H. Harlkamp, diese Ztschr. 67, 173 [1955].

Kation	3 n Salzsäure						6 n Salzsäure					
	Diäthyläther		Isobutyl-methylketon		Tributyl-phosphat		Diäthyläther		Isobutyl-methylketon		Tributyl-phosphat	
	E (%)	K	E (%)	K	E (%)	K	E (%)	K	E (%)	K	E (%)	K
Fe ³⁺	8	0,9	82	4,6	>99,9	>10 ³	99	10 ³	99,9	10 ³	>99,99	>10 ⁴
Cu ²⁺	0,05	<10 ⁻³	0,08	<10 ⁻³	11	0,12	0,1	0,001	2,5	0,026	43	0,75
Co ²⁺	Spur	<10 ⁻³	0,1	0,001	0,6	0,006	0,2	0,002	0,5	0,005	22	0,28
UO ₂ ²⁺	Spur	<10 ⁻³	0,6	0,006	92	11,9	Spur	<10 ⁻³	11	0,12	99	99
Zn ²⁺	0,2	0,002	2	0,02	96	24	0,2	0,002	6	0,06	92	11,5
Ca ²⁺	nicht nachweisbar		nicht nachweisbar		Spur	<10 ⁻³	nicht nachweisbar		Spur	<10 ⁻³	3	0,03

Tabelle 1. Verteilungskoeffizient und prozentuale Extraktion einiger wichtiger Metalle. 100 mg Kation, 25 ml organisches Lösungsmittel (mit wäßriger 3 n bzw. 6 n HCl gesättigt), 25 ml wäßrige Phase, T = 20 ± 2 °C.
K = C_o/C_w = Verteilungskoeffizient; E (%) = prozentuale Extraktion

in der Praxis einen Kompromiß schließen müssen: Man verzichtet auf die quantitative Abtrennung des Hauptbestandteiles durch einmalige Extraktion und hält so die übrigen Komponenten (Spuren) vollständig in der wäßrigen Phase zurück.

Größere Selektivität bei zugleich hohem Verteilungskoeffizienten für das abzutrennende Element kann man durch bloße Variation des organischen Lösungsmittels nicht erreichen; man muß vielmehr auch die wäßrige Phase grundlegend ändern. Im Falle der Eisen-Abtrennung genügt es, die wäßrige Phase mit Lithiumchlorid anstelle von Salzsäure zu versetzen. Während aus stark salzsauren Lösungen Chromate, Molybdate, Wolframate und Vanadate mit organischen Lösungsmitteln weitgehend extrahiert werden, lassen sich die genannten Substanzen aus neutralen, chlorid-haltigen wäßrigen Lösungen nicht ausschüttern⁷⁾ (Tabelle 2).

Metall	% Metall in organ. Phase	% Metall in wäßr. Phase	% Metall aus org. Phase mit H ₂ O rückextrahiert
Li	0	100	—
Be	0	100	—
Mg	0	100	—
Ca	0	100	—
Sr	0	100	—
Ba	0	100	—
Al	0	100	—
Ti	0	100	—
Zr	0	100	—
Th	0 (1)	100 (99)	—
Pb	0	100	—
As(V)	0 (3,5)	100 (96,5)	—
Bi	0 (0,5)	100 (99,5)	—
V(V)	0 (80)	100 (20)	—
Cr(III)	0	100	—
Cr(VI)	0 (99)	100 (1)	—
Mo	0 (96)	100 (4)	—
Mn	0 (0,7)	100 (99,3)	—
Co	0 (2,5)	100 (97,5)	—
Ni	0 (0,5)	100 (99,5)	—
Ag	0	100	—
Cd	0 (12)	100 (88)	—
Zn	0,8 (6)	99,2 (94)	100
Cu	1,0 (4)	99 (96)	100
U(VI)	4,5 (22)	95,5 (78)	100
As(III)	33,4 (88)	66,6 (12)	100
Sb(III)	47 (69)	53 (31)	fällt aus
In	~60 (94)	~40 (6)	100
Sn(IV)	90,8 (93)	9,2 (7)	fällt aus
Ga	>99,9	nicht nachweisbar	100
Fe	99,944 (99,996)	0,056 (0,004)	100

Tabelle 2. Prozentuale Verteilung von Metallchloriden zwischen Isobutylmethylketon und wäßriger 7 n Lithiumchloridlösung bzw. 7 n Salzsäure (nach zunehmender Extrahierbarkeit geordnet)

⁷⁾ W. Doll u. H. Specker, Z. analyt. Chem. 161, 354 [1958].

Zusammensetzung extrahierter Metall-Verbindungen in der organischen Phase

Nach vorläufigen Untersuchungen werden Chromate, Molybdate, Wolframate und Vanadate (die sich auch aus schwefelsauren, salpetersauren oder perchlorsauren Lösungen ausschütteln lassen) als Polysäuren oder als Oxychloride extrahiert, die sich in neutralen Lösungen nicht bilden.

Die von uns zufällig gefundenen Möglichkeiten zur Erhöhung der Selektivität extraktiver Trennverfahren veranlaßten uns, in systematischen Untersuchungen über die Natur der extrahierten Verbindungen nach den Grundlagen des Verteilungsverhaltens anorganischer Kationen zu suchen. Dabei suchten wir folgende Fragen zu klären:

1. In welchen Verhältnissen treten die anorganischen Komponenten in den extrahierten Metallverbindungen zusammen?

2. Wie greift das organische Lösungsmittel in den Extraktions-Mechanismus ein?

Die erste Frage ist am System wäßrige Salzsäure/organisches Lösungsmittel besonders von Werner Fischer⁸⁾ und Mitarbeitern erörtert worden. R. Bock⁹⁾ und L. Melnick¹⁰⁾ haben entsprechende Untersuchungen bei der Extraktion aus rhodanid-haltigen Lösungen vorgenommen, Irving¹¹⁾ bestimmte die Zusammensetzung extrahierter Jodide. Die von den verschiedenen Autoren für die extrahierten Verbindungen angegebenen Zusammensetzungen konnten von uns in den meisten Fällen bestätigt werden.

Führt man solche Untersuchungen unter analytischen Bedingungen durch, also bei sehr hoher Konzentration der wirksamen Halogenid-Komponenten in der wäßrigen Phase des Verteilungssystems, so tritt folgende Schwierigkeit auf: Aus solchen hochkonzentrierten Lösungen wird ein großer Anteil der Halogenid-Komponente „blind“ extrahiert, unabhängig vom Vorhandensein extrahierbarer Metall-Kationen. Dieser Anteil kann um ein Vielfaches größer sein als die Menge der zu extrahierenden Metall-Kationen. Wegen dieser hohen Blindextraktion lassen sich an Hand von Analysen der wäßrigen und der organischen Phase nicht immer exakte Angaben über die Zusammensetzung der extrahierten Metallverbindungen machen, zumal über die bei hohen Konzentrationen häufig auftretende gegenseitige Beeinflussung von Kationen und Halogenid-Ionen nichts Quantitatives bekannt ist. Es erschien uns daher zweckmäßig, nach Verfahren zu suchen, bei denen man in verdünnten Lösungen arbeiten kann und bei denen die Kon-

⁸⁾ W. Fischer u. W. Harre, diese Ztschr. 66, 165 [1954]; Naturforsch. Med. Dtschl. 1939–1946 23, 29.

⁹⁾ R. Bock, Z. analyt. Chem. 133, 110 [1951].

¹⁰⁾ L. M. Melnick, H. Freiser u. H. F. Beeghly, Analytic. Chem. 25, 856 [1953]; L. M. Melnick u. H. Freiser, ebenda 27, 462 [1955].

¹¹⁾ H. M. Irving u. F. J. C. Rosotti, Analyst 77, 801 [1952]; J. chem. Soc. [London] 1955, 1927.

zentrationen der Metall-Ionen und der Halogenid-Ionen der Größenordnung nach gleich sind, so daß die Blindextraktion beider Komponenten gering und genau bestimmbar ist und sich ggf. in einer Korrektur berücksichtigen läßt. Außerdem erschien es wünschenswert, die Zusammensetzung der extrahierten Metall-Verbindungen nicht nur auf einzelne Analysen beider Phasen zu stützen, sondern sie aus einem funktionalen Zusammenhang derartiger, unter wechselnden Konzentrations-Bedingungen gemessener Analysenwerte zu entnehmen.

Kontinuierliche Variation

Einen solchen Zusammenhang liefert das *Jobsche* Verfahren der kontinuierlichen Variation¹²⁾. Es sagt folgendes aus: Die Konzentration C_{AB_n} der in der Reaktion



entstehenden Verbindung AB_n erreicht bei konstantgehaltener Konzentrations-Summe der Ausgangssubstanzen

$$(2) \quad C_{A,0} + C_{B,0} = \text{const}$$

ein Maximum, wenn $C_B/C_A = n$ ist. Zur Messung von C_{AB_n} läßt sich jede mit der Größe von C_{AB_n} eindeutig

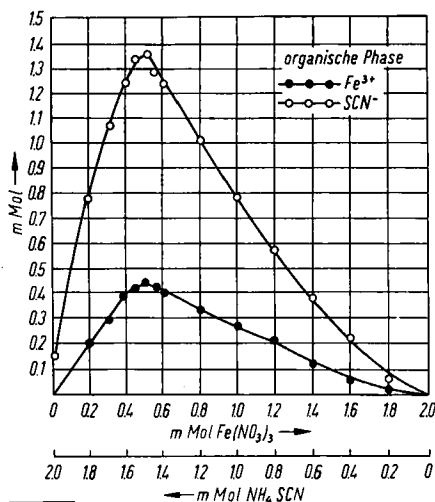


Abb. 2. Extraktion von Fe^{3+} und SCN^- mit Cyclohexanon in kontinuierlicher Variation. Zusammensetzung der organischen Phase

verknüpfte Eigenschaft der Verbindung AB_n heranziehen. Wohl am häufigsten ist die bei einer geeigneten Wellenlänge gemessene Lichtabsorption dazu benutzt worden, besonders bei der Ermittlung der Zusammensetzung farbiger Komplexverbindungen, für die das Verfahren ursprünglich entwickelt worden ist. Wir haben diese Methode zur Aufklärung der in den organischen Phasen von Verteilungssystemen auftretenden Verbindungen verwendet und dabei, unseres Wissens erstmalig, zur Bestimmung von C_{AB_n} das Verteilungsverhalten der einzelnen Komponenten analytisch verfolgt.

Wir verfahren folgendermaßen: Die wäßrigen Phasen (20 ml) einer Reihe von Extraktions-Ansätzen enthielten stets insgesamt 2,0 mMol Metall- und Halogenidionen, entsprechend der für das *Jobsche* Verfahren geltenden Konzentrationsbedingung, wobei schrittweise die Metall-Ionen-Konzentration von 0 bis 2 mMol/20 ml, die Halogenid-Konzentration umgekehrt von 2 bis 0 mMol/20 ml variiert wurde. Die bei der Ausschüttelung dieser Lösungen mit je 20 ml Extraktionsmittel resultierenden organischen Phasen wurden analysiert und die gefundenen Werte gegen die in den zugehörigen wäßrigen Ausgangslösungen vorgegebenen

¹²⁾ P. Job, Ann. Chimie (10) 9, 113 [1928]; ebenda (11) 6, 97 [1936].

Konzentrationsverhältnisse aufgetragen. In den Abb. 2 und 3 sind die Ergebnisse solcher Messungen bei der Extraktion von Eisen(III)-rhodanid und von Indiumjodid dargestellt.

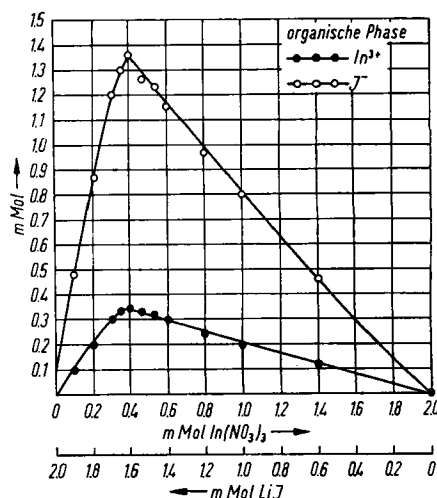


Abb. 3. Extraktion von In^{3+} und J^- mit Cyclohexanon in kontinuierlicher Variation. Zusammensetzung der organischen Phase

Im Falle des Eisen(III)-rhodanids liegen die Maxima der Eisen(III)- und der Rhodanid-Konzentration in der organischen Phase eindeutig und übereinstimmend bei dem in der wäßrigen Phase vorgegebenen Molverhältnis $[\text{Fe}^{3+}] : [\text{SCN}^-] = 0,5 : 1,5 = 1 : 3$. Die extrahierte Verbindung hat demnach die Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, die auch schon früher neben anderen Werten angegeben worden ist¹⁰⁾. Bei der analogen Extraktion von Indiumjodid mit Cyclohexanon zeigen die Maxima der Extraktionskurven übereinstimmend das Molverhältnis $[\text{In}^{3+}] : [\text{J}^-] = 0,4 : 1,6 = 1 : 4$ an. Das Indium wird also als Tetraiodindat $\text{Me}^I [\text{InJ}_4]$ extrahiert¹¹⁾.

Anders verlaufen die Extraktionskurven von Kation und Anion im System Quecksilber(II)/Jodid (Abb. 4 und 5). Die Maxima der Kurven liegen nicht mehr bei demselben Abszissenwert, vielmehr wird das Quecksilber beim Molverhältnis $[\text{Hg}^{2+}] : [\text{J}^-] = 1 : 2$ maximal extrahiert, das Jodid hingegen beim Molverhältnis $[\text{Hg}^{2+}] : [\text{J}^-] = 1 : 3$. Diese scheinbare Unstimmigkeit kommt folgendermaßen zustande: Im Bereich kleiner Quecksilber-Gehalte und größeren Jodid-Überschusses wird das Quecksilber quantitativ als Trijodo-mercurat — $\text{Me}^I [\text{HgJ}_3]$ — extrahiert und

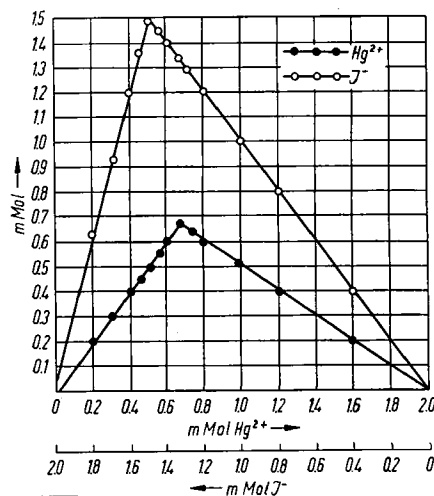


Abb. 4. Extraktion von Hg^{2+} und J^- mit Cyclohexanon bei kontinuierlicher Variation von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ und LiJ . Zusammensetzung der organischen Phase

zwar solange, bis das Verhältnis $[\text{Hg}^{2+}]:[\text{J}^-]$ in der wäßrigen Ausgangslösung den Wert 1:3 erreicht. Oberhalb dieses Wertes ist nicht mehr genügend Jodid vorhanden, um sämtliches Quecksilber in das Trijodomcurat zu überführen. Neben diesem tritt deshalb in den organischen

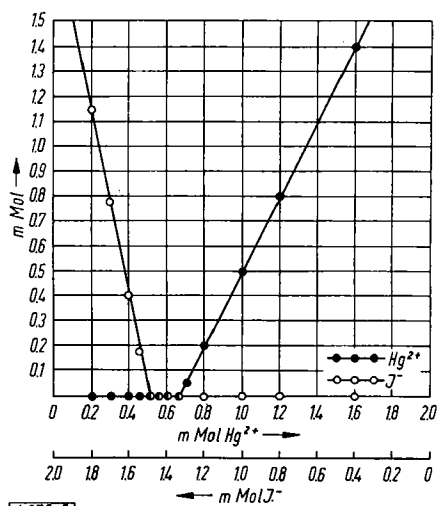


Abb. 5. Extraktion von Hg^{2+} und J^- mit Cyclohexanon bei kontinuierlicher Variation von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ und LiJ . Zusammensetzung der wäßrigen Phase

Phasen in steigendem Maße das gleichfalls quantitativ extrahierbare Quecksilber(II)-jodid auf. Beim Molverhältnis 1:2 liegt in der organischen Phase ausschließlich diese Verbindung vor, ebenso bei allen Werten von $[\text{Hg}^{2+}]:[\text{J}^-] > 1:2$. Dann wird jedoch das Quecksilber nicht mehr quantitativ extrahiert, wohl aber das Jodid. Die gleiche Deutung für das Extraktionsverhalten geht aus den Analysen der einzelnen Phasen hervor. In der organischen Phase ist rechts vom Maximum der Quecksilberextraktion das Verhältnis $[\text{Hg}^{2+}]:[\text{J}^-]$ immer 1:2, links vom Maximum der Jodidextraktion 1:3, im Intervall zwischen den Maxima findet man einen linearen Übergang zwischen den beiden Grenzwerten. In diesem Intervall werden wegen der sehr hohen Verteilungskoeffizienten von HgJ_2 und $[\text{HgJ}_3]^-$ sowohl Quecksilber(II)- als auch Jodid-Ionen quantitativ extrahiert. Dieser Befund läßt sich zu einer quantitativen Bestimmung des Quecksilbers durch Extraktion mit Cyclohexanon auswerten¹³⁾. — Die Existenz zweier Extraktionsmechanismen bei der Verteilung von Quecksilber zwischen wäßrigen Jodid-Lösungen und organischen Lösungsmitteln ist durch das Jobsche Verfahren sichergestellt. Dasselbe gilt in weniger scharf ausgeprägter Form nach unseren Beobachtungen auch für die Extraktion von Zink aus Rhodanid-Lösungen und für die Extraktion von Cadmium und Wismut aus Jodid-Lösungen.

Konduktometrische Extraktions-Titration

Das Jobsche Verfahren verlangt einen erheblichen Aufwand an chemisch-analytischen Messungen. Sehr viel rascher und eleganter erhält man in vielen Fällen die gewünschten Informationen mit dem von uns entwickelten Verfahren der „konduktometrischen Extraktions-Titration“. Das Verfahren setzt voraus, daß der Verteilungs-Koeffizient für das zu extrahierende Kation auch bei der Extraktion aus verdünnten Lösungen (0,1 m) groß ist und daß die Extraktion des Kations gut meßbare Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit in der organischen Phase hervorruft. Die technische Durchführung ist sehr einfach: In ein hohes 100 ml-Becherglas gibt man die wäßrige Phase (10–20 ml) mit einer genau bekannten Menge

des zu extrahierenden Kations, überschichtet sie mit dem organischen Lösungsmittel, rührt zur Einstellung des Gleichgewichtes kräftig durch und mißt nach dem Absetzen die elektrische Leitfähigkeit der organischen Phase. Dann läßt man schubweise aus einer Bürette die eingestellte wäßrige Halogenidlösung zufließen; nach jeder Zugabe wird durch Rühren das Verteilungs-Gleichgewicht hergestellt und die Leitfähigkeit der organischen Phase gemessen. Aus dem Gang der Meßwerte mit steigendem Halogenid-Zusatz läßt sich die Stöchiometrie der in der organischen Phase entstehenden Metall-Verbindungen ablesen. Die Abbildungen 6, 7 und 8 zeigen solche Messungen an den Systemen Eisen(III)-nitrat/Ammoniumrhodanid, Antimon(III)-chlorid/Lithiumjodid und Quecksilber(II)-nitrat/Lithiumjodid.

Bei den beiden ersten Systemen finden sich deutliche Knickpunkte in den Leitfähigkeits-Kurven bei den Molverhältnissen $[\text{Fe}^{3+}]:[\text{SCN}^-] = 1:3$ und $[\text{Sb}^{3+}]:[\text{J}^-] = 1:3$. Sie zeigen die Bildung der Verbindungen $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ und SbJ_3 in der organischen Phase an¹⁴⁾. Die Extraktions-Titration von Quecksilber(II)-nitrat mit Lithiumjodid führt zunächst bis zum Mol-Verhältnis $[\text{Hg}^{2+}]:[\text{J}^-] = 1:2$ zum

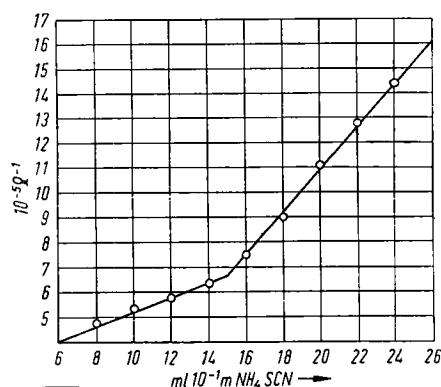


Abb. 6. Konduktometrische Extraktions-Titration von Fe^{3+} mit SCN^- in Cyclohexanon. 5 ml 0,1 m $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 20 ml Cyclohexanon; Philips Meßbrücke GM 4249, Philips-Tauchzelle GM 4221/01 ($F = 1,38$)

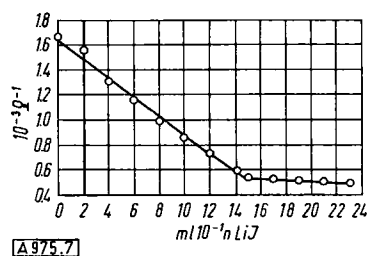


Abb. 7. Konduktometrische Extraktions-Titration von Sb^{3+} und J^- in Cyclohexanon. 5 ml 0,1 m SbCl_3 , 20 ml Cyclohexanon

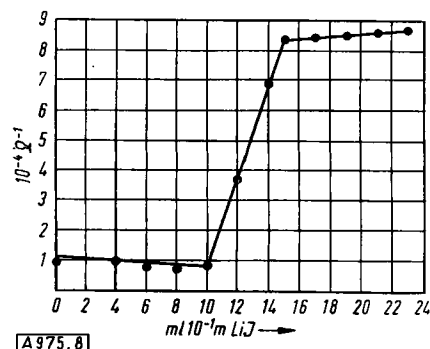


Abb. 8. Konduktometrische Extraktions-Titration von Hg^{2+} mit J^- in Cyclohexanon. 5 ml 0,1 m $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, 20 ml Cyclohexanon; Philips-Meßbrücke GM 4249, Philips-Tauchzelle GM 4221/01 ($F = 1,38$)

¹³⁾ E. Jackwerth u. H. Specker, Z. analyt. Chem. 167, 269 [1959].

¹⁴⁾ R. W. Ramette, Analytic. Chem. 30, 1158 [1958].

undissoziierten Quecksilber(II)-jodid, das auch im organischen Lösungsmittel keine merkliche Leitfähigkeit besitzt. Bei weiterer Zufuhr von Jodid setzt sich während der Extraktion das Quecksilber(II)-jodid in der organischen Phase quantitativ und stöchiometrisch zum Trijodomercurat um, dessen Elektrolyt-Charakter einen steilen Anstieg der Leitfähigkeits-Kurve hervorruft. Am Ende dieser Reaktion, beim Molverhältnis $[Hg^{2+}] : [J^-] = 1 : 3$, knickt die Kurve wiederum ab; der flache Anstieg des dritten Kurven-Astes ist auf geringe Mengen von blind extrahiertem Lithiumjodid zurückzuführen.

Die Ergebnisse der konduktometrischen Extraktionstitrations stimmen aufs beste mit denjenigen des Jobbschen Verfahrens überein und bekräftigen die mit diesem gewonnenen Aussagen. Die mit den beschriebenen Verfahren erhaltenen Ergebnisse, die z.T. durch die Resultate bekannter Methoden (Blindwert-Korrektur, Absorptionsspektren) ergänzt wurden, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Jodide	Bromide	Chloride	Rhodanide
$[CuJ_2]^-$ $[AgJ_2]^-$ $[Ag_2J_3]^-$ $[AuJ_2]^-$	$[CuBr_2]^-$	$[CuCl_2]^-$	$[Cu(SCN)_2]$
$[CdJ_2]^-$ CdJ_2	$[CdBr_2]^-$ $CdBr_2$		$[Zn(SCN)_3]^-$ $[Zn(SCN)_2]$ $[Cd(SCN)_3]^-$
$[HgJ_2]^-$ HgJ_2	$[HgBr_2]^-$ $HgBr_2$	$[HgCl_2]^-$ $HgCl_2$	$[Hg(SCN)_3]^-$ $Hg(SCN)_2$
$[InJ_4]^-$	$[InBr_4]^-$	$[InCl_4]^-$	$In(SCN)_3$ $[In(SCN)_4]^-$
$[TlJ_4]^-$	$[TlBr_4]^-$		
$[PbJ_3]^-$	$[PbBr_3]^-$	$SnCl_4$ $AsCl_3, HAsO_2$ $SbCl_3$	$Bi(SCN)_3$
SbJ_3 BiJ_3 $[BiJ_4]^-$	$SbBr_3$ $BiBr_3$	$FeCl_3$ $[FeCl_4]^-$	$[MoO_2(SCN)_4]^{2-}?$ $Fe(SCN)_3$
$[CoJ_2]^-$	$[FeBr_4]^-$	$[CoCl_2]^-$ $CoCl_2$ UO_2Cl_2	$[Co(SCN)_3]^-$ $[Co(SCN)_4]^{2-}$

Tabelle 3. Zusammensetzung von Halogeniden und Halogenometallaten in der organischen Phase

Auf eine Beobachtung ist in diesem Zusammenhang noch hinzuweisen: In einigen Fällen ist die Anzahl der Halogenid-Liganden in der extrahierten anorganischen Verbindung vom Extraktionsmittel abhängig. So wird z. B. Wismut aus jodid-haltiger wäßriger Lösung mit Cyclohexanon bevorzugt als Wismut(III)-jodid, BiJ_3 , mit Glykolestern der schwefligen Säure und der Kohlensäure bevorzugt als Tetrajodobismutat, $[BiJ_4]^-$, extrahiert; Kobalt wird aus rhodanid-haltiger Lösung mit Tributylphosphat vorzugsweise als Trirhodano-kobaltat, $[Co(SCN)_3]^-$, extrahiert, bei der Extraktion mit niederen Ketonen tritt anscheinend, entsprechend der bisher geläufigen Auffassung, vorwiegend das Tetrarhodanokobaltat, $[Co(SCN)_4]^{2-}$, auf. Durch diesen, früher nicht beachteten starken Eingriff des Lösungsmittels erklären sich die einander mitunter widersprechenden Ergebnisse einzelner Autoren. Für uns waren diese Erscheinungen und die ungewöhnliche Höhe der mit einigen Lösungsmitteln erzielten Verteilungs-Koeffizienten Anlaß genug, einmal der Frage nachzugehen, ob und in welcher Weise die Molekeln des organischen Lösungsmittels am Aufbau der extrahierten Metall-Verbindungen beteiligt sind.

Solvens-Addukte bei Extraktions-Reaktionen

Organische Lösungsmittel, deren Molekeln ein Sauerstoff-Atom als Elektronen-Donator enthalten, z. B. Äther, Ketone, Ester organischer und anorganischer Säuren, sind zur Extraktion von Metall-halogeniden, Halogeno-metallaten und Nitraten aus wäßrigen Lösungen besonders gut geeignet. Daß diese Eignung unmittelbar mit den Donator-

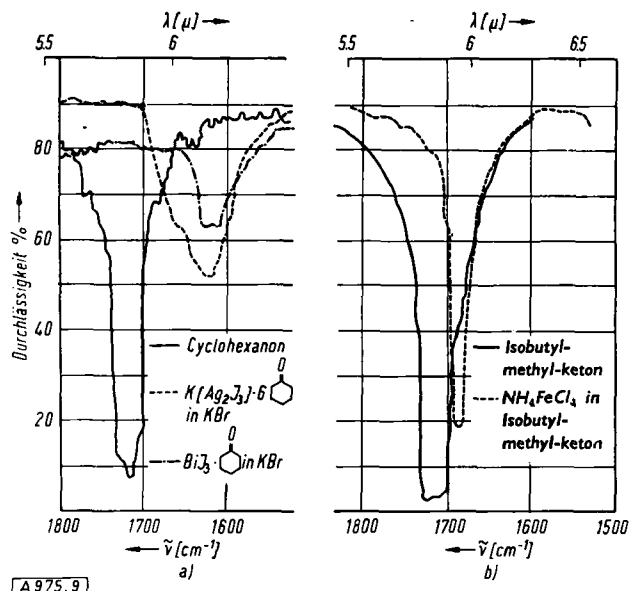


Abb. 9. a) IR-Absorptionsspektren von reinem Lösungsmittel (Cyclohexanon) und zwei in fester Form isolierten Solvens-Addukten b) IR-Absorptionsspektren von reinem und von NH_4FeCl_4 -haltigem Isobutyl-methyl-keton

Eigenschaften des Sauerstoffs zusammenhängt, läßt sich aus den Infrarotspektren von Extrakten entnehmen. Die $C=O$ -Valenzschwingungs-Bande ist bei solchen Extrakten merklich gegenüber der Bande des reinen Lösungsmittels verschoben. Richtung und Größe der Verschiebung zeigen an, daß die Lösungsmittel-Molekeln über den Sauerstoff komplexchemisch als Liganden gebunden sind. Wir konnten eine solche Bindung durch die Verschiebung der $C=O$ -Bande in Cyclohexanon-Extrakten bzw. der $P=O$ -Bande in Tributyl-phosphat-Extrakten nachweisen, ebenso bei einigen in kristallisierter Form isolierten Solvens-Addukten ($KA_2J_3 \cdot 6$ Cyclohexanon, BiJ_3 -Cyclohexanon) (Abb. 9).

Bestimmung der Zahl koordinativ gebundener Solvens-Molekeln

Aus dem Verteilungs-Koeffizienten

Die Anzahl der an die extrahierten Metall-Verbindungen koordinativ gebundenen Solvens-Molekeln kann man mit Hilfe der aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleiteten Beziehung (3) ermitteln, die McKay bei der Extraktion von Uranyl-nitrat mit Tributylphosphat angewendet hat¹⁵.

$$(3) \quad K = a \cdot c^x \quad \text{bzw.} \\ (3a) \quad \log K = \log a + x \cdot \log c$$

Darin sind K der gemessene Verteilungs-Koeffizient, a eine Konstante, c die molare Konzentration des „aktiven“ Lösungsmittels (z. B. Tributyl-phosphat, Cyclohexanon) in einem „inerten“, in reiner Form nicht extrahierenden Lösungsmittel (z. B. Octan, Benzol) und x die Anzahl der koordinativ gebundenen Molekeln des aktiven Lösungsmittels. x ist aus Gleichung (3a) leicht zu ermitteln, da man die Konstante a beim Vorliegen von wenigstens 2 Meßwerten eliminieren kann (Gleichung (3b)):

$$(3b) \quad x = \frac{\Delta \log K}{\Delta \log c}$$

¹⁵ H. A. C. McKay, Progress in Nuclear Energy, Series III, Process Chemistry 7, 122 [1956].

Die Beziehung gilt als Grenzesetz nur bei kleinen Konzentrationen (<3%) des aktiven Lösungsmittels in der organischen Phase und ist deshalb nur bei verhältnismäßig

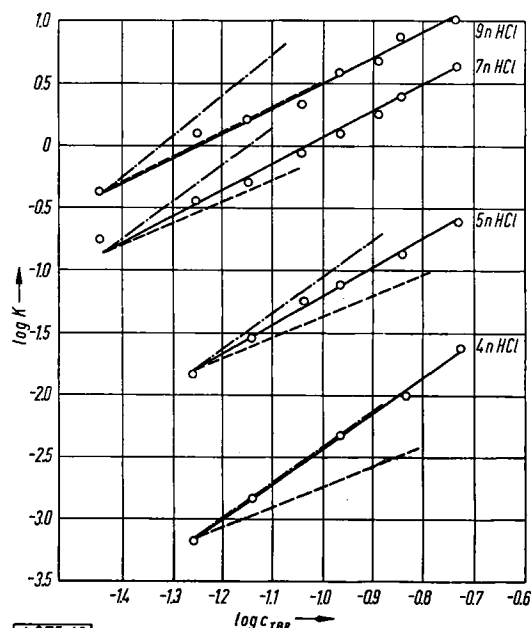


Abb. 10. Bestimmung der am Fe(III) -Ion komplex gebundenen Solvens-Molekeln bei Extraktion mit Tributylphosphat aus Salzsäure verschiedener Konzentration. — gemessene Werte; - - - - nach Gl. 3a mit $x = 2$ bzw. $x = 3$ berechnete, parallelverschobene Geraden

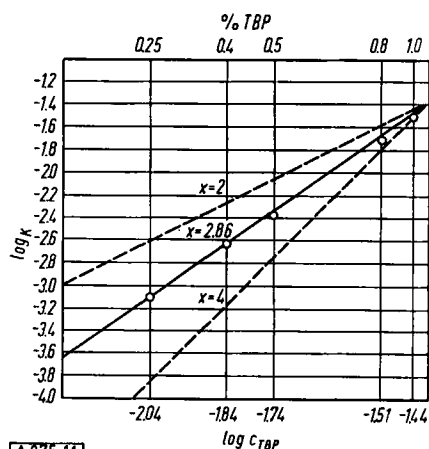


Abb. 11. Bestimmung der an Fe(SCN)_3 komplex gebundenen Solvens-Molekeln bei der Extraktion mit Tributylphosphat — gemessene Werte

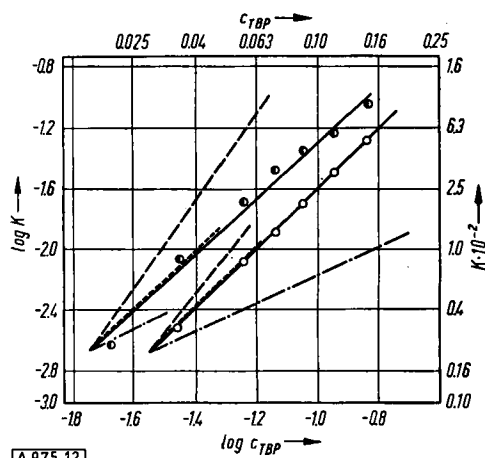


Abb. 12. Bestimmung komplex gebundener Solvens-Molekeln bei der Extraktion von Zinn(IV)-chlorid mit Tributylphosphat. — gemessene Werte; - - - - - nach Gl. 3a mit $x = 1$, $x = 2$ bzw. $x = 3$ berechnete, parallelverschobene Geraden

großen Verteilungskoeffizienten anwendbar. Sie liefert bei der Extraktion von dreiwertigem Eisen mit Tributylphosphat aus salzsauren und aus rhodanid-haltigen Lösungen sowie für die Extraktion von Zinn(IV)-chlorid mit Tributylphosphat die in den Abbildungen 10 bis 12 dargestellten Ergebnisse.

Aus stark salzsauren Lösungen wird dreiwertiges Eisen unter koordinativer Anlagerung von zwei Tributylphosphat-Molekeln je Eisen(III)-Ion extrahiert, aus schwach salzsauren Lösungen mit drei Molekeln; bei mittleren Salzsäuregehalten treten beide Verhältnisse nebeneinander auf¹⁶. Es ist bekannt, daß aus stark sauren Lösungen die Tetrachloro-eisen(III)-säure, aus schwächer sauren Lösungen Eisen(III)-chlorid extrahiert wird. In beiden Fällen ergibt die Summe der Halogenid- und Solvens-Liganden die vom Eisen bevorzugte Koordinationszahl 6, die auch bei der Extraktion von Eisen(III)-rhodanid als Fe(SCN)_3 (TBP)₃ erreicht wird¹⁷ (TBP = Tributyl-phosphat).

Die begrenzte Anwendbarkeit des soeben geschilderten Verfahrens machte es notwendig, nach allgemeiner anwendbaren Methoden zur Aufklärung der in den organischen Phasen von Verteilungs-Systemen auftretenden Solvens-Addukte zu suchen. Zu solchen Methoden gelangten wir durch sinnvolle Abwandlung der eingangs beschriebenen Arbeitsweisen, die wir zur Analyse des molaren Verhältnisses von Metall- und Halogenid-Ionen benutzt haben.

Extraktion in kontinuierlicher Variation (Jobsches Verfahren)

Das Jobsche Verfahren läßt sich in folgender Weise zur Bestimmung der Anzahl koordinativ gebundener Solvens-Molekeln heranziehen: In einer Reihe von Extraktions-Ansätzen wird in den wäßrigen Phasen, die die wirksame Halogenid-Komponente in großem Überschuß enthalten, die Konzentration C_K des zu extrahierenden Kations K von 0 bis n Mol/l variiert. Diese wäßrigen Lösungen werden mit organischen Phasen vom gleichen Volumen ausgeschüttelt, in denen die Konzentration C_L des aktiven Lösungsmittels L (z. B. Tributylphosphat) in einem inerten Lösungsmittel (z. B. Octan) gegenläufig von n bis 0 Mol/l variiert wird. Die Jobsche Konzentrationsbedingung (2) ist also mit

$$(4) \quad C_K, \text{ wäßr. Phase} + C_L, \text{ org. Phase} = \text{const}$$

erfüllt. Als Meßgröße dient die nach dem Ausschütteln analytisch bestimmte Konzentration des Kations in der organischen Phase, die gegen das Verhältnis C_K/C_L aufgetragen wird. Der zum Extraktionsmaximum gehörige Abszissenwert gibt dann an, in welchem molaren Verhältnis Metallkation und Lösungsmittel in der extrahierten Verbindung vorliegen. Abb. 13 zeigt die Ergebnisse, welche diese Arbeitsweise bei der Extraktion von Uranylchlorid und von Eisen(III)-rhodanid mit Lösungen von Tributylphosphat in Octan liefert (im Falle des Eisens sind anstelle der Eisenkonzentration im Extrakt die bei der photometrischen Bestimmung gemessenen Extinktionen eingetragen).

Übereinstimmend mit den über die Beziehung $K = a \cdot c^x$ ermittelten Werten ergibt sich, daß an das extrahierte Uranylchlorid zwei Tributylphosphat-Molekeln, an das Eisen(III)-rhodanid drei Tributylphosphat-Molekeln angelagert sind. Entsprechende Messungen an der Tetrachloro-eisen(III)-säure und am Eisen(III)-chlorid bestätigen die Koordination dieser Verbindungen mit zwei bzw. drei Lösungsmittelmolekeln.

Dieses Verfahren der kontinuierlichen Variation ist auch bei Verteilungen mit kleinen Verteilungskoeffizienten an-

¹⁶ H. Specker u. M. Cremer, Z. analyt. Chem. 167, 110 [1959].

¹⁷ H. Specker u. E. Jackwerth, Naturwissenschaften, im Druck.

wendbar, weil man durch geeignete Wahl der Konzentrationen der Reaktionspartner analytisch gut bestimmbare Gehalte in der organischen Phase erzielen kann, die beim Arbeiten nach dem Grenzgesetz (Gl. 3) wegen der nur geringen zulässigen Konzentration des aktiven Lösungsmittels nicht erreicht werden können¹⁸⁾.

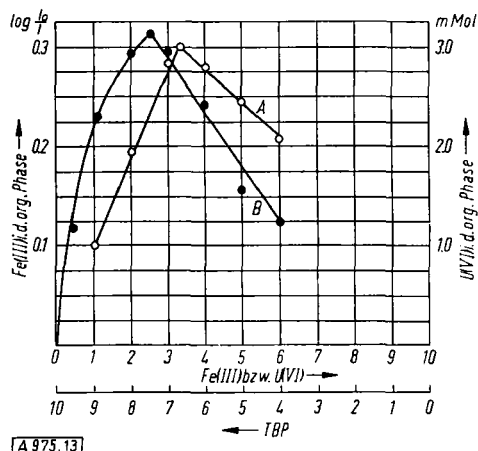


Abb. 13. Bestimmung der Zahl komplex gebundener Solvens-Molekeln mit dem Jobbschen Verfahren der kontinuierlichen Variation. A. Wäbr. Phase: 20 ml 7 m NaNO_3 -Lösung mit 0 bis 10 mMol $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$; org. Phase: 20 ml Octan mit 10 bis 0 mMol Tributylphosphat. B. Wäbr. Phase: 20 ml 6,5 m NH_4SCN -Lösung mit 0 bis 1 mMol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; org. Phase: 20 ml Octan mit 1 bis 0 mMol Tributylphosphat

Auch das Verfahren der Extraktions-Titration mit photometrischer oder konduktometrischer Anzeige ist zur Bestimmung der Anzahl der koordinativ gebundenen Lösungsmittel-Molekeln geeignet. In Abb. 14 ist am Beispiel der Extraktion von Uranylinitrat der typische Verlauf der bei solchen Titrationen resultierenden Meßkurven dargestellt.

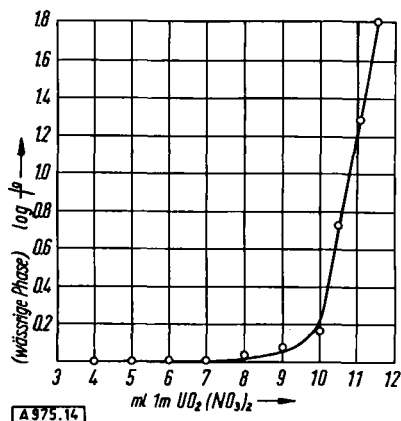


Abb. 14. Bestimmung der Zahl komplex gebundener Solvens-Molekeln durch photometrische Extraktions-Titration. Vorgelegt 20 ml 1 m Tributylphosphat-Lösung in Octan, Titrierlösung 1 m wässrige Uranylinitrat-Lösung in 7 m NaNO_3 -Lösung

Im vorliegenden Beispiel bestätigt die Extraktions-Titration mit guter Genauigkeit die Bildung einer Verbindung aus Uranylinitrat und zwei Tributylphosphat-Molekeln, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 (\text{TBP})_2$ ¹⁸⁾.

Eine Auswahl der bisher in organischen Lösungsmitteln nachgewiesenen Verbindungen zeigt Tabelle 4. Zum Vergleich sind ihnen die aus der Literatur entnommenen Zusammensetzungen einiger in reiner Form isolierter Solvens-Addukte von Metall-Verbindungen gegenübergestellt. Mit einer Ausnahme (FeCl_3) entsprechen sich die Zusammensetzungen vollständig.

¹⁸⁾ E. Jackwerth u. H. Specker, Z. analyt. Chem., im Druck.

Extrahierte Verb.	In der Literatur beschrieben
$\text{FeCl}_3(\text{TBP})_3$	FeCl_3 -Diäthyläther (1:1) ¹⁹⁾
$\text{FeCl}_3(\text{IBMK})_2$	-Benzoylchlorid (1:1) ¹⁹⁾
$\text{LiFeCl}_4(\text{TBP})_2$	HFeCl_4 -Diäthyläther (1:2) ²⁰⁾
$\text{HFeCl}_4(\text{TBP})_2$	-Isopropyläther (1:2) ²¹⁾
$\text{LiFeBr}_4(\text{TBP})_2$	
$\text{Fe}(\text{SCN})_3(\text{TBP})_3$	
$\text{HGaCl}_4(\text{TBP})_2$	HGaCl_4 -Diäthyläther (1:2) ^{22, 23)}
$\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{TBP})_2$	UO_2Cl_2 -Diäthyläther (1:2) ¹⁹⁾
	-Dibenzal-aceton (1:2) ¹⁹⁾
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$ ¹⁵⁾	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -Diäthyl-butyl-phosphat (1:2) ²⁴⁾
	-Tributyl-phosphat (1:2) ²⁴⁾
	-Isobutylalkohol (1:6) ²⁵⁾
$\text{AsCl}_3(\text{TBP})$	AsCl_3 -Äthanol (1:1) ¹⁹⁾
$\text{SbCl}_3(\text{TBP})$	SbCl_3 - NH_3 (1:1) ¹⁹⁾
	-Äthylmercaptan (1:1) ¹⁹⁾
	-1,2 Naphthochinon (2:1) ¹⁹⁾
$\text{SnCl}_4(\text{TBP})_2$	SnCl_4 -höhere Alkohole (1:2) ²⁶⁾
	-Diäthyläther (1:2) ¹⁹⁾
	-2,3-Naphthochinon (1:1) ¹⁹⁾
$\text{ZrCl}_4(\text{TBP})_2$ ²⁸⁾	
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3(\text{TBP})_3$ ¹⁵⁾	

Tabelle 4. Nachgewiesene Verbindungen in der organischen Phase TBP = Tributylphosphat; IBMK = Isobutyl-methyl-keton

Analytische Auswertung

Die bisher geschilderten Untersuchungen lassen sich in mannigfacher Hinsicht analytisch auswerten. Neben neuen oder verbesserten Trennverfahren liefern sie auch einige neue analytische Bestimmungsmöglichkeiten.

Zweiwertiges Kupfer wird aus stark salzsäuren oder lithiumchlorid-haltigen Lösungen als intensiv orangefarbene Trichloro-kupfer(II)-säure bzw. als deren Lithium-Salz extrahiert. Lösungen von Lithium-trichloro-cuprat (II) erhält man auch beim Zusammengeben von Kupfer(II)-Salzen mit Lithiumchlorid und geeigneten organischen Lösungsmitteln (Ketone, Ester). Im Verein mit der, gegenüber anderen Alkalichloriden, guten Löslichkeit von Lithiumchlorid in organischen Lösungsmitteln konnte auf dieser Beobachtung ein Verfahren zur photometrischen Mikrobestimmung von Lithiumchlorid aufgebaut werden²⁷⁾. Die an den gelbroten Lösungen von $\text{Li}[\text{CuCl}_3]$ gemessenen Extinktionen sind empfindlich gegen geringe Wasser-Gehalte im Lösungsmittel, und zwar fallen sie bei kleinen Wasser-Konzentrationen linear mit steigender Wassermenge ab. Man kann deshalb Wasser-Gehalte von 0,1 bis 3% in Ketonen, Äthern und Estern mit guter Genauigkeit photometrieren oder photometrisch titrieren.

Quecksilber wird mit Cyclohexanon selbst aus sehr verdünnten Lösungen schon bei Anwesenheit stöchiometrischer Mengen von Alkalijodid quantitativ als Quecksilber-(II)-jodid bzw. als Trijodo-mercurat extrahiert, auch wenn andere Metall-Ionen (z. B. die der Schwefelwasserstoff-Gruppe) zugegen sind, die sich aus jodid-haltigen, wässrigen Lösungen ebenfalls gut ausschütteln lassen. Erst nach vollständigem Ablauf der Reaktion



werden diese Elemente bei weiterem Zusatz von Jodid extrahiert, und zwar in definierter Reihenfolge. Auf das

¹⁹⁾ F. Hein: Chemische Koordinationslehre, S. Hirzel Verlag, Leipzig 1950.

²⁰⁾ J. Houben u. W. Fischer, J. prakt. Chem. 123, 89 [1929].

²¹⁾ A. H. Laurene, D. E. Campbell, S. W. Siberley u. H. M. Clark, J. phys. Chem. 60, 901 [1956]; dort weitere Literatur.

²²⁾ E. Wiberg, M. Schmidt u. A. G. Galinos, diese Ztschr. 66, 443 [1954].

²³⁾ H. L. Friedman u. H. Taube, J. Amer. chem. Soc. 72, 2236 [1950].

²⁴⁾ L. L. Burger, J. phys. Chem. 62, 590 [1958].

²⁵⁾ D. C. Bradley, E. V. Caldwell u. W. Wardlaw, J. chem. Soc. [London] 1957, 3039.

²⁶⁾ A. E. Levitt u. H. Freund, J. Amer. chem. Soc. 78, 1545 [1956]; vgl. T. V. Healy u. H. A. C. McKay, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 75, 730 [1956]; C. A. 50, 16510b [1956].

²⁷⁾ H. Spröcker, H. Hartkamp u. E. Jackwerth, Z. anal. Chem. 163, 111 [1958].

Quecksilber folgt Wismut, das von Cyclohexanon als intensiv rotorange gefärbtes Wismut(III)-jodid extrahiert wird. Wegen dieser Farbe ist das Wismut geeignet, den Endpunkt der Reaktion (5) zwischen Quecksilber- und Jodid-Ionen zu indizieren. Man hat damit die Möglichkeit, Quecksilber neben zahlreichen Metallen maßanalytisch zu bestimmen; Chlorid- und Bromid stören nicht²³⁾.

Mit dem Nachweis des komplex-chemischen Eingriffs der Lösungsmittel-Molekeln in den Verteilungsvorgang erhob sich die Frage, ob und in welchem Umfange sich die Verteilungs-Koeffizienten der einzelnen Kationen durch die sterische Konfiguration der Lösungsmittel unterschiedlich beeinflussen lassen, etwa in der Art wie die Fällungsreaktionen mit Derivaten des 8-Oxychinolins oder die Farbreaktionen mit Abkömmlingen des 1.10-o-Phenanthrolins. Eine solche Beeinflussung könnte zu nahezu spezifischen Verteilungsreaktionen führen und wesentlich erhöhte Trennfaktoren bei bestimmten Trenn-Aufgaben liefern. Wir haben versucht, der Klärung dieser Frage durch einige Extraktionsversuche mit Cyclohexanon und mit solchen Cyclohexanon-Derivaten nachzukommen, die in 2- oder 4-Stellung zur Carbonyl-Gruppe mit Chlor, Alkyl- oder Alkyliden-Gruppen substituiert sind²⁴⁾. Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse dieser Versuche.

Lösungsmittel	% in der organischen Phase				
	Cd a)	Hg a)	Co b)	Th c)	U c)
Cyclohexanon	94,0	>99,9	36,6	82,4	98,0
2-Methyl-cyclohexanon .	77,2	>99,9	7,8	8,1	84,3
2-Propyl-cyclohexanon .	48,0	>99,9	4,0	1,6	55,1
2-Butyl-cyclohexanon . .	28,4	>99,9	1,4	1	33,6
2-Chloro-cyclohexanon .	34,5	>99,9	2,4	—	—
2-Äthylidencyclohexanon	83,1	>99,9	14,8	11,8	93,3
2-Butylidencyclohexanon	57,1	>99,9	3,0	1,9	72,8
2-(β -Äthyl)-butyliden-cyclohexanon	28,4	>99,9	2,4	—	—
2-(β -Äthyl)-hexyliden-cyclohexanon	11,4	>99,9	1,6	—	—
4-Methyl-cyclohexanon .	85,7	>99,9	17,4	21,7	93,1

Tabelle 5. Extraktion von Cadmium, Quecksilber, Kobalt, Thorium und Uran mit Cyclohexanon und Cyclohexanon-Derivaten
Phasenverhältnis 20 ml : 20 ml

Wäßrige Ausgangslösung: a) 0,5 mMol Cd²⁺ bzw. Hg²⁺; 1,5 mMol LiJ;
b) 0,5 mMol Co²⁺; 1,0 mMol NH₄SCN; c) 0,5 mMol U(VI) bzw. Th(IV) in 0,2 N salpetersaurer 5 N NaNO₃.

Bei allen untersuchten Elementen, ausgenommen Quecksilber, sinkt die Extrahierbarkeit, sobald man mit Cyclohexanon-Derivaten extrahiert, die in Nachbarstellung zur Carbonylgruppe substituiert sind, und zwar um so mehr, je größer der Substituent ist; eine Substitution in 4-Stellung beeinflußt die Verteilung viel weniger. Wir deuten diesen Effekt vorläufig als rein sterische Behinderung der Komplexbildung des extrahierten Kations mit den Lösungsmittel-Molekeln. Die Zunahme der Extrahierbarkeit, die bei gleicher Kohlenstoff-Zahl im Substituenten dann auftritt, wenn der Carbonyl-Doppelbindung eine Kohlenstoff-Doppelbindung konjugiert ist (in den 2-Alkyliden-cyclohexanon), beruht wahrscheinlich teils auf einer Verformung des Kohlenstoff-Sechsrings, teils auf einer elektromeren Beeinflussung der Donatorstärke des Carbonyl-Sauerstoffs. Wir versuchen z. Zt., durch Untersuchung des Frequenzganges der C=O-Valenzschwingungsbande in reinen Lösungsmitteln und Extrakten aufzuklären, ob und in welchem Maße eine Substitution an beliebiger Stelle der Cyclohexanon-Molekel die Donator-Eigenschaften des Carbonyl-Sauerstoffs verändert, so daß die Verteilungs-Koeffizienten nicht nur sterischen, sondern auch elektromeren Einflüssen unterliegen. Von anderer Stelle ist über entsprechende Untersuchungen an Derivaten der Phosphorsäure und der phosphorigen Säure sowie an Phosphin-

oxyden berichtet worden²⁴⁾, die einen Zusammenhang zwischen den Verteilungs-Koeffizienten und der Lage der P=O-Bande erkennen lassen.

Schlußbemerkungen

Die hier mitgeteilten Ergebnisse wurden bis auf wenige Ausnahmen mit solchen organischen Lösungsmitteln gefunden, die die jeweiligen Kationen mit sehr hohen Verteilungskoeffizienten als Halogenide oder als Halogenometallate aus der wäßrigen Phase extrahieren. Für den Mechanismus dieser Verteilungsreaktionen ist der koordinative Eingriff des Lösungsmittels von entscheidender Bedeutung. In der Tabelle 3 fällt auf, daß bei den meisten extrahierten Halogenometallaten die Zahl der Halogenid-Liganden geringer ist als bei den entsprechenden, in wäßriger Lösung bevorzugten Halogeno-Komplexen. Die Molekeln sehr „aktiver“ Lösungsmittel sind demnach imstande, einen oder mehrere Halogenid-Liganden zu verdrängen. Auch das koordinativ gebundene Wasser von Aquo-Komplexen kann vollständig durch Lösungsmittel-Molekeln verdrängt werden, wie McKay und Mitarbeiter¹⁵⁾ bei der Extraktion von Uranyl nitrat mit Tributylphosphat nachgewiesen haben. Dieselben Verhältnisse liegen bei der Extraktion von Eisen(III)-rhodanid mit Tributylphosphat oder mit Tetrahydrofuran vor. Beide Lösungsmittel extrahieren Eisen(III)-rhodanid mit extrem hohem Verteilungs-Koeffizienten; bei beiden Lösungsmitteln unterscheiden sich die Absorptionsspektren der Extrakte nach Lage und Höhe der Absorptionsbande erheblich vom Spektrum wäßriger Eisen(III)-rhodanid-Lösungen. Die Lichtabsorption der Extrakte mit Diäthyläther, der Eisen(III)-rhodanid mit viel geringerem Verteilungs-Koeffizienten extrahiert, ist hingegen der von wäßrigen Lösungen noch sehr ähnlich. Wahrscheinlich sind hier Äther und Wasser mit dem dreiwertigen Eisen koordiniert, denn die Unterschiede zu den Spektren der obengenannten Extrakte sind zu groß, als daß sie nur durch die verschiedenen Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel hervorgerufen sein könnten.

Die Abhängigkeit der Zusammensetzung der extrahierten Verbindungen vom Lösungsmittel beschränkt sich nicht auf die Zahl und Art der koordinierten Solvens-Molekeln. In einigen Fällen ist auch die Zahl der Halogenid-Liganden vom Lösungsmittel abhängig, wie wir es beim Wismutjodid, beim Cadmiumjodid und beim Kobaltrhodanid nachweisen konnten. Auch die von uns mit großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesene Extraktion von Calcium- und Magnesiumchloro-ferraten mit Tributylphosphat läßt sich bei Äther-Extrakten nicht beobachten, weil diese Verbindungen wegen der großen Löslichkeit von Wasser in Äther sofort unter Bildung von Eisen(III)-chlorid und Tetrachloro-eisen(III)-säure hydrolysieren. Damit erklären sich zum größten Teil die Abweichungen unserer Ergebnisse von denen anderer Autoren.

Wir glauben, daß unsere Untersuchungen, die auf verschiedenen methodischen Wegen zu übereinstimmenden Befunden geführt haben, einen gewissen Einblick in den Mechanismus der Verteilungs-Reaktionen gewähren. Eines der wesentlichen Ziele der im Institut für Spektrochemie durchgeführten anorganisch-analytischen Arbeiten ist es, selektive Extraktions-Verfahren zur Spuren-Abtrennung aus beliebigen Substanzen zu entwickeln. Die vorliegenden Untersuchungen sind einige Schritte auf dem Wege dahin. Die endgültige Lösung der uns gestellten Aufgabe bedarf noch vieler, auf breiter Grundlage durchgeführter Untersuchungen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

Eingegangen am 1. Juli 1959

[A 975]

²⁴⁾ H. Specker u. E. Jackwerth, Naturwissenschaften 46, 262 [1959].