

J. F., u. H. FREISER: *Analyt. Chemistry* **26**, 375 (1954); vgl. diese Z. **146**, 453 (1955). — ⁴⁷ SUNDERMAN, D. N., u. W. W. MEINKE: *Analyt. Chemistry* **29**, 1578 (1957); vgl. diese Z. **164**, 256(1958). — ⁴⁸ THIERS, R. E.: in YOE, J. H., u. H. I. KOCH: *Trace Analysis*, S. 645, Wiley, New York 1957. — ⁴⁹ UMLAND, F., u. W. HOFFMANN: *Anal. chim. Acta* (Amsterdam) **17**, 234 (1957); vgl. diese Z. **162**, 119 (1958). — ⁵⁰ WEINHARDT, A. E., u. N. A. HIXSON: *Ind. Engng. Chem.* **43**, 1676 (1951). — ⁵¹ WILLARD, H. H., u. C. R. GIBSON: *Ind. Engng. Chem. anal. Edit.* **3**, 88 (1931); vgl. diese Z. **92**, 283 (1933).

Dr. K. BEYERMANN,
Institut f. anorg. Chemie und Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität,
65 Mainz, Saarstraße

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität Mainz

Die Verteilung der Triphenylzinnverbindungen von Anionen zwischen wäßrigen Lösungen und Benzol *

Von

RUDOLF BOCK, HEINZ-THEO NIEDERAUER und KARL BEHREND

Mit 7 Textabbildungen

(Eingegangen am 25. Januar 1962)

I. Einleitung

Bekanntlich können verschiedene anorganische und organische Anionen aus wäßrigen Lösungen als Triphenylzinnverbindungen mit organischen Lösungsmitteln ausgeschüttelt werden^{4,5,7,17}. Um zu einem besseren Überblick über die mit dieser Methode möglichen Trennungen zu gelangen, wurde die Verteilung zahlreicher Anionen unter systematischer Veränderung des pH-Wertes der wäßrigen Ausgangslösungen untersucht. Dabei wurde als organisches Lösungsmittel ausschließlich Benzol verwendet.

Als Versuchsergebnisse werden die Verteilungskoeffizienten

$$\alpha = \frac{\text{Konzentration des Anions im Benzol}}{\text{Konzentration des Anions in der Wasserschicht}}$$

und die daraus berechnete prozentuale Verteilung

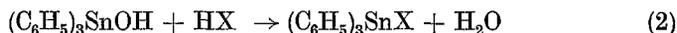
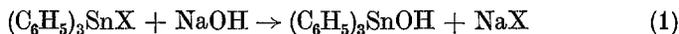
$$P = \frac{100 \alpha}{1 + \alpha}$$

angegeben. P ist der Prozentsatz an Anion, der sich nach der Verteilung in der Benzolschicht befindet, wenn die Volumina beider Phasen gleich sind.

* Herrn Prof. Dr. WERNER FISCHER zum 60. Geburtstag gewidmet.

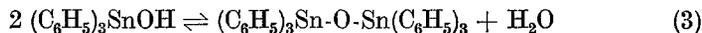
II. Das Reagens

a) *Chemisches Verhalten.* Die hier wichtigsten Reaktionen der Triphenylzinnverbindungen bestehen in der Abspaltung (Gl. 1) bzw. Anlagerung (Gl. 2) von Anionen X:

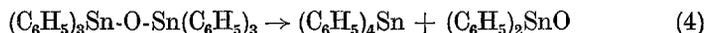


Gl. 2, die formal als Säure-Base-Reaktion aufgefaßt werden kann, bildet die Grundlage der im folgenden beschriebenen Verteilungsversuche.

Das Hydroxyd $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOH}$ neigt zur Abspaltung von Wasser unter Bildung des Anhydrids¹⁹:



Dieses Anhydrid, welches auch als ein Äther aufgefaßt werden kann¹⁹, ist in zahlreichen organischen Lösungsmitteln, nicht aber in Wasser löslich, schmilzt bei 124°C und disproportioniert bei höheren Temperaturen nach Gl. (4):



Die Wasserabspaltung aus Triphenylzinnhydroxyd tritt beim Stehen über Silicagel, beim Erwärmen auf 100°C, beim Umkristallisieren aus wasserfreiem Äthanol bzw. Acetonitril oder beim Lösen in Benzol — auch bei Gegenwart eines Überschusses an Wasser — ein. Das Gleichgewicht der Reaktion (3) liegt in Benzollösung weit auf der rechten Seite¹⁴; die Reaktion verläuft jedoch sehr schnell in beiden Richtungen, so daß sich benzolische Lösungen des Anhydrids beim Schütteln mit wäßrigen Säuren so verhalten, als ob sie nur das Hydroxyd enthielten.

Triphenylzinnhydroxyd ist in Wasser unlöslich, setzt sich aber mit zahlreichen wäßrigen Säuren, z.B. HCl oder CH_3COOH , zu den meist wasserunlöslichen $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnX}$ -Verbindungen um. Beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure erhält man dagegen klare Lösungen. Schüttelt man benzolische Triphenylzinnhydroxyd- bzw. Hexaphenyldistannoxanlösungen mit wäßrigen Säuren, so tritt ebenfalls Umsetzung ein; die gebildeten Triphenylzinnverbindungen der Anionen bleiben in vielen Fällen im Benzol gelöst, fallen gelegentlich aber auch an der Phasengrenzfläche aus oder gehen — wie im Falle der Schwefel- und Salpetersäure — in die Wasserschicht. Da das Reagens mit HCO_3^- -Ionen unter Bildung eines Niederschlages reagiert, empfiehlt es sich, die wäßrigen Lösungen vor Verteilungsversuchen auszukochen.

Da das Hydroxyd (bzw. Anhydrid) bei den Verteilungsversuchen als Reagens verwendet wird, ist seine Verteilung zwischen wäßrigen Lösungen verschiedenen pH -Wertes und Benzol von Bedeutung. Daher wurden

2 mMol $(C_6H_5)_3SnOH$ in 150 ml Benzol mit verschiedenen wäßrigen $NaOH$ -, H_2SO_4 - oder HNO_3 -Lösungen geschüttelt und die Konzentrationen der Organozinnverbindung in beiden Phasen bestimmt. Zum Ansäuern der wäßrigen Lösungen wurde Schwefelsäure oder Salpetersäure verwendet, weil die Anionen dieser beiden Säuren nicht merklich in die Benzolschicht gehen (Tab. 1).

Danach bleibt Triphenylzinnhydroxyd beim Schütteln mit alkalischen und schwach sauren Lösungen fast vollständig in der Benzolschicht,

Tabelle 1. Verteilung von Triphenylzinnhydroxyd (bzw. des Anhydrids) zwischen wäßrigen Lösungen verschiedenen p_H -Wertes und Benzol Raumtemperatur

Nr.	zur p_H -Einstellung zugesetzt	p_H -Wert		α	P %
		vor dem Schütteln	nach		
1	NaOH	14	14	2500	99,96
2	NaOH	13	13	3300	99,97
3	NaOH	11,1	11,2	5000	99,98
4	—	6,5	6,8	2000	99,95
5	H_2SO_4	4,4	4,6	1000	99,9
6	H_2SO_4	3,1	3,2	123	98,2
7	H_2SO_4	2,6	2,7	24,0	96,0
8	H_2SO_4	2,1	2,2	6,15	86,0
9	H_2SO_4	1,6	1,7	2,52	71,6
10	H_2SO_4	1,1 ₃	1,1 ₅	0,435	30,3
11	H_2SO_4	0,6 ₃	0,6 ₈	0,241	19,4
12	HNO_3	3,3	3,4	70,4	98,6
13	HNO_3	0,7 ₇	0,8 ₀	11,5	92,0
14	HNO_3	0,5 ₃	0,5 ₇	8,80	89,8

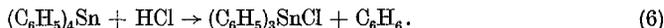
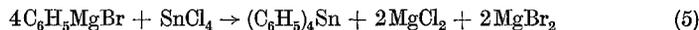
geht aber aus stärker sauren Lösungen, vor allem bei Anwendung von H_2SO_4 , zunehmend in die Wasserphase.

b) *Beständigkeit.* Benzollösungen von Triphenylzinnverbindungen erwiesen sich beim Schütteln mit mäßig stark sauren oder alkalischen wäßrigen Lösungen bei Raumtemperatur als praktisch beständig. Sehr starke Säuren oder Basen bewirkten dagegen schnelle Zersetzung. Wäßrige Lösungen des Sulfates werden schon bei p_H 1 durch 10—15 min langes Kochen zersetzt.

Weiterhin sind Triphenylzinnverbindungen gegen wäßrige Lösungen starker Oxydationsmittel wie $KMnO_4$, KJO_3 , $HClO_4$, Cl_2 , Br_2 , J_2 und andere sowie gegen starke Reduktionsmittel, wie z. B. unterphosphorige Säure, unbeständig.

c) *Darstellung.* Zur Darstellung von Triphenylzinnverbindungen stehen mehrere Wege zur Verfügung^{3, 7, 12, 13, 15—17}. Von diesen wurde die verhältnismäßig bequeme

Synthese aus Phenylmagnesiumbromid und SnCl_4 und anschließende Umsetzung des gebildeten Tetraphenylzinn mit Salzsäure* angewandt:



Arbeitsvorschrift. 60 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ und 9 g Mg werden in der üblichen Weise in wasserfreiem Diäthyläther umgesetzt und 25 g SnCl_4 langsam eingetropt. Das Gemisch wird 2 Std am Rückflußkühler erhitzt, mit 2 n HCl-Lösung zersetzt und der Äther abgetrennt und verdampft. Der feste Rückstand wird abgesaugt und getrocknet. Ausbeute etwa 29 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}$. Das Rohprodukt wird durch Extraktion mit CCl_4 im Soxhlet-Apparat gereinigt, die anorganischen Verunreinigungen bleiben ungelöst zurück; Ausbeute etwa 25–26 g, FP 225° C. Umsetzung mit HCl: 1,42 g Tetraphenylzinn werden in 5 ml Benzol aufgeschlämmt und mit 0,28 ml konz. HCl-Lösung 4 Std auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Dann wird die Benzolschicht abpipettiert und zur Trockne gedampft, wobei die letzten Lösungsmittelreste im Wasserstrahlpumpenvakuum entfernt werden. Schmelzpunkt des Rohproduktes ca. 94–100° C, Ausbeute etwa 90% d. Th.

d) Reinigung. Die Reinigung des $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ kann nach folgenden Methoden erfolgen:

1. Lösen in Diäthyläther [dabei bleibt $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}$ weitgehend zurück; Löslichkeit 1,02 g/l] und Behandeln der Ätherlösung mit wäßriger 0,1 n NaOH-Lösung. Dabei werden abgetrennt das „anorganische“ Zinn und Diphenylzinnchlorid, welches das in Äther und Wasser unlösliche Oxid bildet^{16,17,19}, und das leicht zersetzliche Phenylzintrichlorid. Triphenylzinnhydroxyd (bzw. das Anhydrid) bleibt zusammen mit dem gelösten Anteil an Tetraphenylzinn sowie dem bei der Grignard-Reaktion als Nebenprodukt gebildeten Diphenyl im Äther. Es kann durch Behandeln mit verdünnter wäßriger Salzsäure wieder in $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ übergeführt werden.

2. Überführen des Triphenylzinnions in eine wäßrige Schwefelsäurelösung. 1 g rohes Triphenylzinnchlorid wird in 30 ml Benzol gelöst und die Lösung einmal mit 70 ml und einmal mit 30 ml einer wäßrigen Lösung, die 0,1 m an NaOH und 0,1 m an Natriumtartrat ist, geschüttelt. Dann schüttelt man die Benzollösung des Triphenylzinnhydroxyds (bzw. Anhydrids) 3mal mit je 30 ml einer 0,2 n H_2SO_4 -Lösung; die Triphenylzinnverbindung geht in die Wasserschicht. Ist diese getrübt, so filtriert man. Aus dem Filtrat wird entweder mit verdünnter Essigsäurelösung das Triphenylzinnacetat oder mit verdünnter carbonatfreier Natronlauge ein Gemisch von Triphenylzinnhydroxyd und Hexaphenyldistannoxan ausgefällt. Dieses Gemisch kann durch Trocknen bei 100° C in das reine Anhydrid oder durch Lösen in Benzol und Behandeln mit verdünnter wäßriger Salzsäure in das Chlorid übergeführt werden.

Die letzte Reinigungsmethode ist bei weitem die wirksamste. Die erhaltenen Präparate sind mindestens 99,5%¹ig.

III. Durchführung der Versuche

Alle Verteilungsversuche wurden einheitlich folgendermaßen durchgeführt:

2 mMol Triphenylzinnchlorid (oder -acetat) wurden in 150 ml Benzol gelöst und durch Schütteln mit 2×75 ml verdünnter Natronlauge und Nachwaschen mit Wasser in das Hydroxyd (bzw. Anhydrid) übergeführt.

* Mitteilung von Prof. G. BÄHR.

Die wäßrigen Ausgangslösungen der zu untersuchenden Anionen enthielten jeweils 1 mÄqu der Säure in einem Volumen von 150 ml. Diese Lösungen waren durch Zugabe von Schwefelsäure oder Natronlauge auf bestimmte p_H -Werte eingestellt worden. Da sie nicht gepuffert waren, änderte sich die Acidität beim Schütteln mit der benzolischen Triphenylzinnhydroxydlösung; der p_H -Wert wurde daher sowohl vor als auch nach der Verteilung bestimmt (Glaselektrode). Versuche mit Puffergemischen waren ohne Erfolg, da die verwendeten Salze schwacher organischer Säuren (z.B. Weinsäure, Citronensäure) durch das Triphenylzinnhydroxyd zerlegt und die Anionen ausgeschüttelt wurden.

Benzolische und wäßrige Lösung wurde 3–5 min bei Raumtemperatur kräftig von Hand durchgeschüttelt; nach der Trennung der Phasen pipettierte man von jeder Schicht einen geeigneten Anteil zur Analyse ab.

Wie gesonderte Versuche ergaben, können an Stelle der in der beschriebenen Weise hergestellten Triphenylzinnhydroxydlösungen auch Lösungen von festem Hexaphenyldistannoxan in Benzol verwendet werden.

Als organisches Lösungsmittel wurde Benzol gewählt, das leicht in hoher Reinheit erhältlich ist und sich nach der Verteilung schnell von der Wasserschicht trennt. Vor chlorierten Kohlenwasserstoffen, die ebenfalls verwendet werden können, besitzt es den Vorteil, daß es bei Berührung mit wäßrigen Lösungen kein Chlorid abspalten kann, welches bei der mit Hilfe von Triphenylhydroxyd möglichen Spurenanreicherung von Cl^- stören würde.

Nach den Versuchen der Tab. 1 ist Salpetersäure zum Ansäuern der wäßrigen Lösungen günstiger als Schwefelsäure, da bei gleichem p_H -Wert ein kleinerer Anteil des Triphenylzinnhydroxyds in die Wasserschicht geht. Trotzdem wurde Schwefelsäure wegen der geringeren Zersetzungsgefahr der zinnorganischen Verbindungen vorgezogen.

IV. Analysenmethoden

a) *Bestimmung der Triphenylzinnverbindungen.* Die Gehaltsbestimmung der Triphenylzinnverbindungen geschah durch Analyse des betreffenden Anions. Die Benzollösung wurde mit einem Überschuß wäßriger NaOH-Lösung geschüttelt, die Wasserschicht durch einen Kationenaustauscher in der H^+ -Form gegeben und die Säure mit NaOH-Lösung titriert.

Die bei den Verteilungsversuchen der Tab. 1 in die wäßrigen Lösungen gehenden Anteile an Triphenylzinnverbindungen wurden — wenn es sich um größere Mengen handelte — durch Zugabe von Alkali als Hydroxyd-Anhydrid-Gemisch ausgefällt, welches nach dem Trocknen bei 100° C als Anhydrid ausgewogen wurde. Die kleinen Mengen an Organozinnverbindungen in den alkalischen oder schwach sauren wäßrigen Lösungen wurden zunächst wieder mit Benzol ausgeschüttelt und dann in der Benzollösung mit einer 0,01 n Lösung von Dithizon in Benzol umgesetzt (in Analogie zu einer für Trialkylzinnverbindungen ausgearbeiteten Methode¹). Überschüssiges Dithizon wurde aus der Benzollösung durch Schütteln mit wäßriger 0,1 n NaOH-Lösung entfernt und die Triphenylzinn-Dithizonverbindung photometrisch bei 458 nm bestimmt. Abb. 1 gibt die Absorptionskurve wieder.

b) *Bestimmung der anorganischen Anionen.* Die Anionen in den wäßrigen Lösungen wurden nach folgenden Methoden bestimmt:

Br⁻, J⁻ und SCN⁻ durch Titration nach VOLHARD; Cl⁻ mercurimetrisch⁸; NO₂⁻ durch Titration mit KMnO₄, kleine Mengen colorimetrisch⁹; SO₄²⁻ als BaSO₄; PO₄³⁻ nach LORENZ, kleine Mengen colorimetrisch¹¹; BO₃³⁻ durch Titration mit NaOH-Lösung nach Mannitzusatz; Cr₂O₇²⁻ durch Titration mit FeSO₄-Lösung,

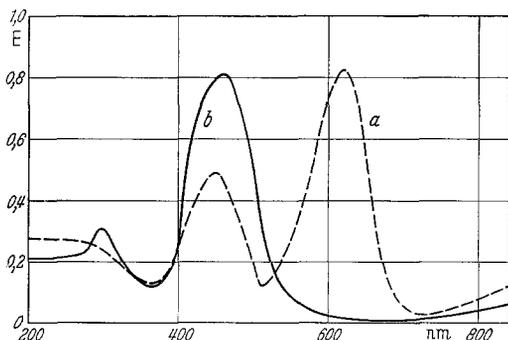


Abb.1. Absorptionskurven des Dithizons und der Triphenylzinn-Dithizonverbindung in Benzol (Konzentration je 10⁻⁴ Mol/25 ml). 1 cm-Küvetten. a Dithizon; b Triphenylzinn-Dithizonverbindung

kleine Mengen colorimetrisch mit Diphenylcarbazid; ReO₄⁻ colorimetrisch¹⁰; TeO₃²⁻ gravimetrisch als Te; SeO₃²⁻ gravimetrisch als Se, kleine Mengen polarographisch⁶; AsO₃³⁻ und AsO₄³⁻ gravimetrisch als Ag₃AsO₄ (As^{III} wurde zuerst oxidiert), kleine Mengen jodometrisch. Das in die Wasserschichten gelangte Triphenylzinnreagens wurde vor den Analysen durch etwa 10 min langes Kochen zerstört.

Die anorganischen Ionen in den Benzolphasen wurden zunächst durch Schütteln eines abpipettierten Anteiles (meist 100 ml) mit wäßriger 0,1 n

NaOH-Lösung aus dem organischen Lösungsmittel entfernt und dann nach den beschriebenen Methoden analysiert.

c) *Bestimmung der organischen Anionen.* Die organischen Anionen in der Wasserschicht wurden durch einfache Titration mit NaOH-Lösung unter Subtraktion der zugefügten Menge an Schwefelsäure (bzw. Addition der bei der pH-Einstellung verwendeten NaOH-Menge) bestimmt. In stärker schwefelsauren Lösungen versagte das Verfahren, wenn der größte Teil der organischen Säure bei der Verteilung in die Benzolschicht gegangen war, da dann die Differenz der Gesamt säurebestimmung und des H₂SO₄-Gehaltes in die Größenordnung der Titrationsfehler kam. In diesen Fällen wurde das betreffende Anion nur in der Benzolschicht bestimmt und aus diesem Wert und der bekannten Gesamtmenge an organischer Säure der Gehalt in der H₂O-Schicht berechnet.

Zur Analyse der Benzollösungen wurden zwei Verfahren verwendet: Entweder wurde das Anion mit wäßriger 0,1 n Natronlauge aus dem Benzol entfernt, die wäßrige Lösung durch einen Kationenaustauscher in der H⁺-Form gegeben und der Säuregehalt des Eluates titriert; oder es wurde eine direkte Zweiphasentitration der organischen Lösung mit wäßriger NaOH-Lösung durchgeführt (Phenolphthalein-Indicator). Dies ist möglich, weil die Umsetzung der im Benzol gelösten Triphenylzinnverbindungen mit Natronlauge sehr schnell verläuft und außerdem alle untersuchten Anionen beim Umschlagspunkt des Indicators sich quantitativ in der Wasserschicht befinden.

V. Ergebnisse

a) *Anorganische Anionen.* Die Versuchsergebnisse mit anorganischen Anionen, die weitgehend in die Benzolphase ausgeschüttelt werden können, sind in Tab.2 und in den Abb.2—4 wiedergegeben.

Tabelle 2. Verteilung anorganischer Anionen mit hohen Verteilungskoeffizienten zwischen wäßrigen Lösungen verschiedenen p_H -Wertes und Benzollösungen von Triphenylzinnhydroxyd

1 mÄqu Anion/150 ml H₂O-Phase, 2 mMol Triphenylzinnhydroxyd/150 ml Benzol
Raumtemperatur

Nr.	Anion	pH-Wert		α	P %
		vor dem Schütteln	nach dem Schütteln		
1	Chlorid	0,1	0,1 ₅	50	98,0
2	Chlorid	0,8	0,9	28,5	96,6
3	Chlorid	1,6	1,7 ₅	26	96,2
4	Chlorid	1,9 ₅	2,1 ₅	23	95,7
5	Chlorid	2,6 ₅	4,3	3,53	77,9
6	Chlorid	5,8	6,8 ₅	0,18	15,3
7	Chlorid	7,0	7,2	0,014	1,4
8	Bromid	0,02	0,02	49	98,0
9	Bromid	0,6	0,6	41	97,6
10	Bromid	1,8 ₅	1,9	41	97,6
11	Bromid	2,1 ₅	2,4	28	96,6
12	Bromid	2,3 ₅	2,9	25	96,1
13	Bromid	2,9 ₅	5,0 ₅	2,70	73,0
14	Bromid	4,1	7,0	0,042	4,0
15	Jodid	0,1	0,1 ₅	630	99,8
16	Jodid	1,0	1,0 ₅	630	99,8
17	Jodid	1,7 ₅	2,0	420	99,7
18	Jodid	2,3	4,6	10,5	91,3
19	Jodid	2,6	5,4	3,22	76,3
20	Jodid	3,5	7,2	0,042	4,0
21	Rhodanid	0,9 ₅	0,9 ₅	1100	99,9
22	Rhodanid	1,5 ₅	1,6	1100	99,9
23	Rhodanid	1,9 ₅	2,0 ₅	580	99,8
24	Rhodanid	2,5	3,8 ₅	2,70	73,0
25	Rhodanid	2,6 ₅	4,9 ₅	0,647	39,4
26	Rhodanid	3,1	5,8 ₅	0,016	1,4
27	Nitrit	1,0	1,0 ₅	34	97
28	Nitrit	1,4	1,5	34	97
29	Nitrit	2,2	2,3	30	97
30	Nitrit	2,6 ₅	3,5	6,0	86
31	Nitrit	3,1 ₅	5,3	1,04	51
32	Nitrit	3,5	6,4	0,037	3,7
33	Borat	0,8 ₅	0,8 ₅	1,12	52,8
34	Borat	1,4 ₅	1,5	1,60	61,5
35	Borat	2,7	2,8 ₅	1,77	63,9
36	Borat	3,9	4,1	1,61	61,6
37	Borat	5,8	6,0 ₅	0,982	49,5
38	Borat	6,6 ₅	6,9	0,186	15,7

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	Anion	pH-Wert		α	P %
		vor dem Schütteln	nach		
39	Phosphat	0,4	0,4 ₅	1,04	51,0
40	Phosphat	1,0 ₅	1,1 ₅	4,83	82,8
41	Phosphat	1,5 ₅	1,7	11,1	91,7
42	Phosphat	2,2	2,4	10,6	91,3
43	Phosphat	2,9 ₅	3,5 ₅	1,53	60,5
44	Phosphat	3,6 ₅	4,5	0,121	10,8
45	Phosphat	3,7 ₅	4,7	0,013	1,1
46	Pyrophosphat	0,7 ₅	0,7 ₅	1,81	64,4
47	Pyrophosphat	1,4	1,4 ₅	3,17	76,1
48	Pyrophosphat	2,0	2,1	3,39	77,3
49	Pyrophosphat	2,5	2,5 ₅	0,977	49,4
50	Pyrophosphat	2,9	3,1	0,014	1,4
51	Arsenit	0,9 ₅	1,1	0,19	16
52	Arsenit	1,9 ₅	2,0	1,75	63,5
53	Arsenit	2,6	2,6 ₅	2,41	70,6
54	Arsenit	3,0 ₅	3,2	2,60	72,2
55	Arsenit	3,9	4,2	2,49	71,2
56	Arsenit	5,0 ₅	5,8	1,42	58,6
57	Arsenit	5,9 ₅	6,8 ₅	0,22	18
58	Arsenat	0,7	0,7	1,17	54,0
59	Arsenat	0,9	0,9 ₅	1,66	62,4
60	Arsenat	1,6	1,7	3,71	78,7
61	Arsenat	2,1	2,2	4,35	81,3
62	Arsenat	2,5 ₅	2,8	3,68	78,7
63	Arsenat	3,0	3,4 ₅	1,05	51,3
64	Arsenat	3,5	4,0 ₅	0,02	2,0
65	Selenit	0,9	0,9 ₅	12,2	92,4
66	Selenit	1,8	1,9 ₅	18,7	95,0
67	Selenit	2,5	2,7 ₅	14,4	93,5
68	Selenit	2,7 ₅	3,3	19,4	95,1
69	Selenit	3,0	3,9	2,87	74,1
70	Selenit	3,7	4,7 ₅	0,278	21,8
71	Dichromat	1,1 ₅	1,2	62,3	98,4
72	Dichromat	2,0	2,1	53,0	98,1
73	Dichromat	2,8 ₅	3,2 ₅	17,9	94,7
74	Dichromat	3,0 ₅	4,5	1,25	55,5
75	Dichromat	3,7	5,0 ₅	0,205	17,0
76	Vanadat	0,8 ₅	0,9	0,046	4,4
77	Vanadat	1,4 ₅	1,6	0,666	40,0
78	Vanadat	2,1 ₅	2,2 ₅	1,01	50,4

Die Werte für das Boration waren zwar reproduzierbar, entsprechen aber trotzdem keinen echten Gleichgewichten, da die Verteilungs-

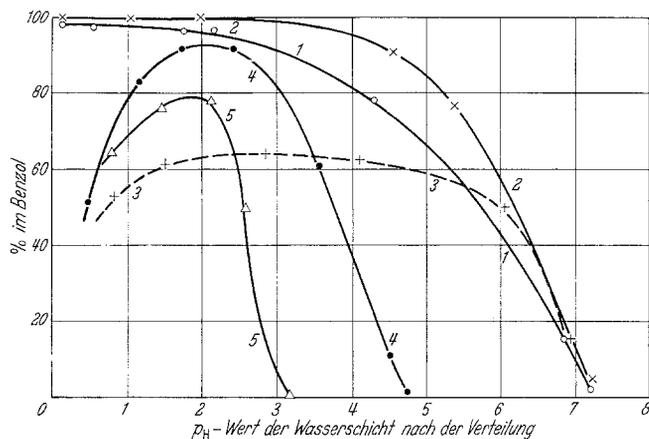


Abb.2. Verteilung von Chlorwasserstoffsäure (1), Jodwasserstoffsäure (2), Borsäure (3), Phosphorsäure (4) und Pyrophosphorsäure (5) zwischen wäßrigen Lösungen und Benzollösungen von Triphenylzinnhydroxyd

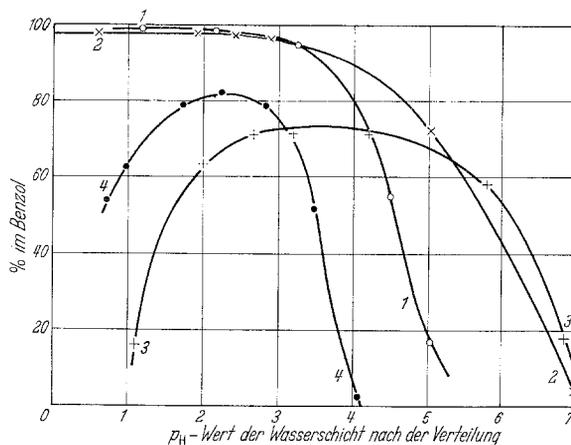


Abb.3. Verteilung von H_2CrO_4 (1), Bromwasserstoffsäure (2), arseniger Säure (3) und Arsensäure (4) zwischen wäßrigen Lösungen und Benzollösungen von Triphenylzinnhydroxyd

koeffizienten bei sehr langem Schütteln (etwa 30 min) wesentlich absinken. Wegen der verhältnismäßig ungünstigen Verteilung der Borsäure, die im Benzol-Wasser-System keine guten Trennungsmöglichkeiten erkennen läßt, wurde auf eine nähere Untersuchung verzichtet. Vanadatation gab bei höheren pH-Werten Niederschläge, so daß in diesem Bereich keine Verteilungsversuche durchgeführt wurden.

In Tab.3 sind einige weitere Versuche mit Säuren beschrieben, die sich nur schlecht ausschütteln lassen. Tellurige Säure gab bei p_H -Werten $> 2,5$ Niederschläge.

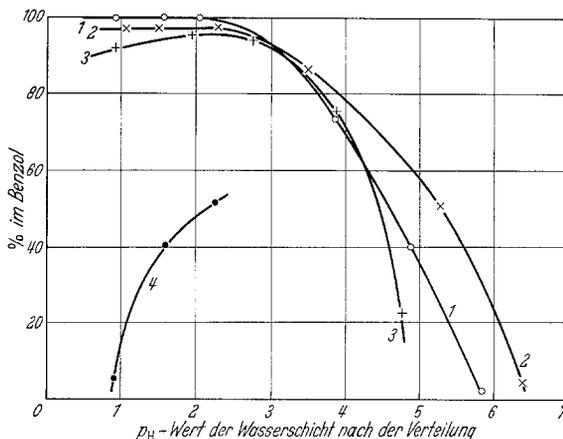


Abb.4. Verteilung von Rhodanwasserstoffsäure (1), salpetriger Säure (2), seleniger Säure (3) und Vanadinsäure (4) zwischen wäßrigen Lösungen und Benzollösungen von Triphenylzinnhydroxyd

Schließlich zeigte sich, daß Triphenylzinnhydroxyd nicht nur mit Fluorid^{2,4,18}, sondern auch mit Hydrogen-Carbonat-, Molybdat-, Wolfram-, Cyanoferrat(II)-, Cyanoferrat(III)- und Metaphosphationen

Tabelle 3. Verteilung anorganischer Anionen mit kleinen Verteilungskoeffizienten zwischen wäßrigen Lösungen verschiedenen p_H -Wertes und Benzollösungen von Triphenylzinnhydroxyd

1 mÄqu Anion/150 ml H₂O-Phase, 2 mMol Triphenylzinnhydroxyd/150 ml Benzol
Raumtemperatur

Nr.	Anion	p _H -Wert		α	P %
		vor dem Schütteln	nach dem Schütteln		
1	Sulfat	2,3	2,3	< 0,001	< 0,1
2	Nitrat	2,1	2,2	< 0,002	< 0,2
3	Tellurit	0,8	0,8 ₅	0,005	0,5
4	Tellurit	1,8	2,0	0,013	1,3
5	Tellurit	2,3 ₅	2,6	0,032	3,1
6	Perrhenat	0,9	0,9	0,009	0,9
7	Perrhenat	1,5	1,6 ₅	0,011	1,1
8	Perrhenat	2,9 ₅	3,2	0,006	0,6
9	Perrhenat	3,5	4,2	0,004	0,4

Niederschläge bildet, die an der Phasengrenzfläche Benzol-Wasser ausfallen.

b) Organische Anionen. Tab.4 und Abb.5—7 geben die Verteilungsversuche mit einer Anzahl organischer Säuren wieder. Brenztrauben-

Tabelle 4. Verteilung organischer Anionen mit hohen Verteilungskoeffizienten zwischen wäßrigen Lösungen verschiedenen p_H -Wertes und Benzollösungen von Triphenylzinnhydroxyd

1 mÄqu Anion/150 ml H₂O-Phase, 2 mÄqu Triphenylzinnhydroxyd/150 ml Benzol
Raumtemperatur

Nr.	organ. Säure	pH-Wert		α	P %
		vor dem Schütteln	nach dem Schütteln		
1	Ameisensäure	1,2	1,2	12,3	92,5
2	Ameisensäure	2,0	2,1	10,8	91,5
3	Ameisensäure	2,7	2,7 ₅	7,70	88,5
4	Ameisensäure	3,1	3,6	4,56	82
5	Ameisensäure	4,0	5,0	0,734	42,5
6	Ameisensäure	4,9 ₅	5,3	0,105	9,5
7	Essigsäure	1,0	1,0	> 200	> 99,5
8	Essigsäure	2,4	2,6	200	99,5
9	Essigsäure	2,9	3,1	20	95
10	Essigsäure	3,4	4,2	11,5	92
11	Essigsäure	4,3	5,6	2,28	69,5
12	Essigsäure	4,8	6,1	1,02	50,5
13	Essigsäure	5,3	6,7	0,253	20,5
14	Essigsäure	5,7	7,0	0,11	10
15	Essigsäure	6,4	7,4	0,02	2
16	Glykolsäure	1,2	1,3	1,15	53,5
17	Glykolsäure	2,3	2,5	2,23	69
18	Glykolsäure	3,0	3,7	1,41	58,5
19	Glykolsäure	3,7	4,4	0,942	48,5
20	Glykolsäure	4,5	5,5	0,17	14,5
21	Milchsäure	1,2	1,2 ₅	2,28	69,5
22	Milchsäure	2,4	2,5	3,00	75
23	Milchsäure	2,9	3,2	1,74	63,5
24	Milchsäure	3,7	4,3	0,527	34,5
25	Milchsäure	4,4	4,9	0,163	14
26	Milchsäure	4,8	5,4	0,06	6
27	Brenztraubensäure	2,2	2,4	4,00	80
28	Brenztraubensäure	2,4	2,9	2,49	71,5
29	Brenztraubensäure	2,7	3,2	0,471	32
30	Brenztraubensäure	3,0	3,8	0,399	28,5
31	Brenztraubensäure	3,6	4,4	0,14 ₅	12,5
32	Oxalsäure	0,9	0,9 ₅	100	99
33	Oxalsäure	2,3	2,5	66	98,5
34	Oxalsäure	2,6	3,2	10	91
35	Oxalsäure	3,0	3,8	4,56	82
36	Oxalsäure	3,1	4,1	2,70	73
37	Oxalsäure	4,4	4,8	0,08	7,5

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Nr.	organ. Säure	pH-Wert		α	P %
		vor dem Schütteln	nach dem Schütteln		
38	Malonsäure	0,8	0,8	16	94
39	Malonsäure	2,2	2,3	50	98
40	Malonsäure	2,7	3,2	40	97,5
41	Malonsäure	2,7 ₅	3,7	16	94
42	Malonsäure	2,9	4,7	3,35	78
43	Malonsäure	3,2	5,1	1,18	54
44	Malonsäure	4,0	5,3	0,482	32,5
45	Malonsäure	5,2	5,7	0,19	16,5
46	Bernsteinsäure	0,9	1,0	50	98
47	Bernsteinsäure	3,6	4,9	200	99,5
48	Bernsteinsäure	3,9	5,8	8,52	89,5
49	Bernsteinsäure	4,6	6,2	1,27	56
50	Bernsteinsäure	5,7	6,5	0,20	16,5
51	Adipinsäure	1,0	1,0	> 200	> 99,5
52	Adipinsäure	2,3	2,4	200	99,5
53	Adipinsäure	3,5	5,0	200	99,5
54	Adipinsäure	3,7	5,8	9,0	90
55	Adipinsäure	4,7	6,4	1,38	58
56	Adipinsäure	5,3	6,7	0,316	24
57	Fumarsäure	0,8	0,8	> 200	> 99,5
58	Fumarsäure	1,5	1,6	> 200	> 99,5
59	Fumarsäure	2,8	3,7	> 200	> 99,5
60	Fumarsäure	2,8 ₅	4,2	50	98
61	Fumarsäure	2,9	4,6	12	92,5
62	Fumarsäure	3,1	5,1	4,9	83
63	Fumarsäure	4,4	5,8	0,298	23
64	Fumarsäure	5,0	6,1	0,10	9
65	Maleinsäure	0,9	0,9	28	96,5
66	Maleinsäure	2,0	2,0	50	98
67	Maleinsäure	2,3	3,1	21	95,5
68	Maleinsäure	2,5 ₅	3,6	10	90,5
69	Maleinsäure	2,6 ₅	4,1	2,64	72,5
70	Maleinsäure	2,8	4,9	1,35	57,5
71	Maleinsäure	3,0	5,0	0,418	29,5
72	Maleinsäure	3,7	5,4	0,09	8
73	d,l-Äpfelsäure	0,9	0,9	0,868	46,5
74	d,l-Äpfelsäure	1,4	1,4	13	93
75	d,l-Äpfelsäure	2,5	2,6	17	94,5
76	d,l-Äpfelsäure	3,0	3,6	7,3	88
77	d,l-Äpfelsäure	3,2	4,2	3,08	75,5
78	d,l-Äpfelsäure	4,4	5,0	0,389	28
79	d,l-Äpfelsäure	5,6	5,8	0,04	3,5

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Nr.	organ. Säure	pH-Wert		α	P %
		vor dem Schütteln	nach dem Schütteln		
80	Weinsäure	0,8	0,8	0,563	36
81	Weinsäure	1,6	1,7	3,65	78,5
82	Weinsäure	2,5	2,6	3,88	79,5
83	Weinsäure	2,9	3,3	2,39	70,5
84	Weinsäure	3,7	4,2	0,482	32,5
85	Weinsäure	4,5	4,7	0,11	10
86	Citronensäure	1,6	1,7	100	99
87	Citronensäure	3,1	4,5	32	97
88	Citronensäure	4,0	5,4	1,04	51
89	Citronensäure	4,5	5,7	0,550	35,5
90	Citronensäure	4,8	5,8	0,20	16,5
91	1-Naphthalin-sulfosäure	1,0	1,1	0,258	20,5
92	1-Naphthalin-sulfosäure	2,4	2,5	0,11	10
93	1-Naphthalin-sulfosäure	2,9	3,0	0,08	7
94	1-Naphthalin-sulfosäure	3,6 ₅	4,8	0,05	4,5

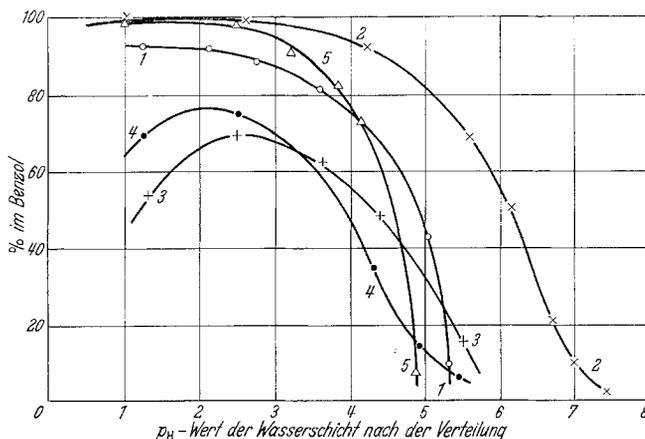


Abb. 5. Verteilung von Ameisensäure (1), Essigsäure (2), Glykolsäure (3), Milchsäure (4) und Oxalsäure (5) zwischen wässrigen Lösungen und Benzollösungen von Triphenylzinnhydroxyd

säure fiel aus stärker sauren Lösungen ($p_H < \text{etwa } 2,2$) aus und wurde daher in diesem Bereich nicht mehr untersucht.

Folgende Säuren konnten nicht merklich ausgeschüttelt werden: Sulfosalicylsäure, Alanin, Phenylalanin und Ascorbinsäure. 1-Naphthalin-

sulfosäure ging aus schwach sauren Lösungen wenig, aus stärker sauren Lösungen aber deutlich in die Benzolschicht.

c) *Komplexe Anionen.* Weiterhin wurde versucht, einige komplexe Anionen als Triphenylzinnverbindungen auszuschütteln (Borsäurekomplexe mit Mannit,

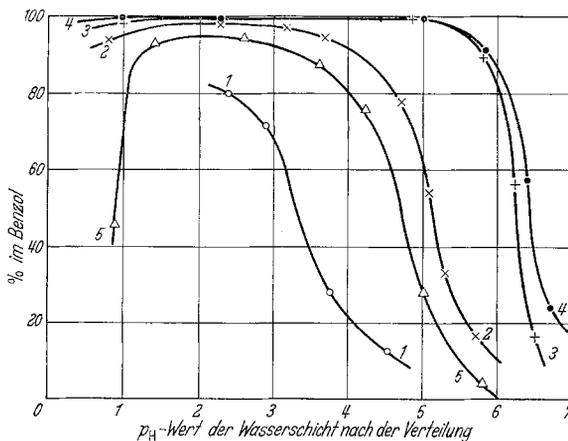


Abb.6. Verteilung von Brenztraubensäure (1), Malonsäure (2) Bernsteinsäure (3), Adipinsäure (4) und Äpfelsäure (5) zwischen wäßrigen Lösungen und Benzollösungen von Triphenylzinnhydroxyd

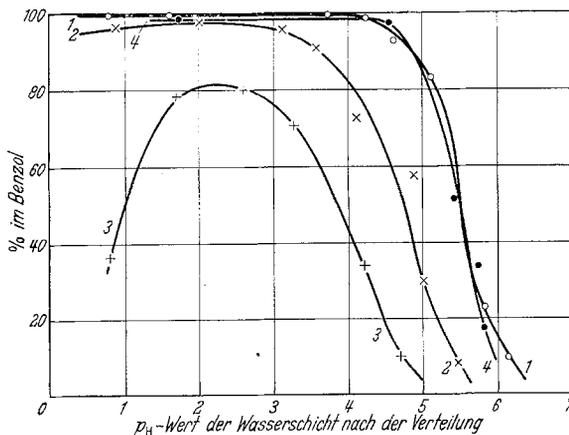


Abb.7. Verteilung von Fumarsäure (1), Maleinsäure (2), Weinsäure (3) und Citronensäure (4) zwischen wäßrigen Lösungen und Benzollösungen von Triphenylzinnhydroxyd

Brenzcatechin und Äthylenglykol; Kupfer-Tartratkomplex; Molybdänsäure-Citratkomplex; $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$ und $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$. In keinem Falle konnte das betreffende Zentralatom in der Benzolschicht nachgewiesen werden. Die Versuche mit Borsäure ergeben eine Möglichkeit, die Verteilungsreaktion der freien Borsäure zu maskieren und diese Verbindung in der Wasserschicht zurückzuhalten.

Zusammenfassung

Mit Lösungen von Triphenylzinnhydroxyd (bzw. Hexaphenyl-distannoxan) in Benzol können zahlreiche anorganische und organische Anionen aus schwach sauren wäßrigen Lösungen ausgeschüttelt werden. Diese Reaktionen lassen eine ganze Anzahl von Trennungsmöglichkeiten erkennen.

Summary

Solutions of triphenyl tin hydroxide (resp. hexaphenyl distannoxane) in benzene can be used for the extraction of numerous inorganic and organic anions out of slightly acid aqueous solutions. Several separations will be possible.

Wir danken den Farbwerken Hoechst AG. für Überlassung von Triphenylzinnverbindungen und von einigen organischen Säuren.

Literatur

¹ ALDRIDGE, W. N., u. J. E. CREMER: *Analyst* **82**, 37 (1957); vgl. diese Z. **158**, 289 (1957). — ² ALLEN, N., u. N. H. FURMAN: *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 4625 (1932). — ³ ARONHEIM, B.: *Lieb. Ann. Chem.* **194**, 171 (1878). — ⁴ BALLCZO, H., u. H. SCHIFFNER: *Angew. Chem.* **68**, 377 (1956). — ⁵ BOCK, R., u. P. BURKHARDT: *Angew. Chem.* **73**, 114 (1961). — ⁶ BOCK, R., u. H. KAU: diese Z. **188**, 28 (1962). — ⁷ CHAMBERS, R. F., u. P. C. SCHERER: *J. Amer. chem. Soc.* **48**, 1054 (1926). — ⁸ CLARKE, F. E.: *Analyt. Chemistry* **22**, 553 (1950); vgl. diese Z. **134**, 60 (1951). — ⁹ FISHER, F. L., E. R. IBERT u. H. F. BECKMAN: *Analyt. Chemistry* **30**, 1972 (1958); vgl. diese Z. **171**, 43 (1959/60). — ¹⁰ GEILMANN, W., u. H. BODE: diese Z. **128**, 489 (1948). — ¹¹ GERICKE, S., u. B. KURMIES: diese Z. **137**, 15 (1952/53). — ¹² GILMAN, H., u. S. D. ROSENBERG: *J. org. Chemistry* **18**, 680 (1953). — ¹³ GODDARD, D., u. A. E. GODDARD: *J. chem. Soc. (London)* **121**, 256 (1922). — ¹⁴ KELKER, H.: *Privatmitteilung*. — ¹⁵ VAN DER KERK, G. J. M., J. G. A. LUIJTEN u. J. G. NOLTES: *Angew. Chem.* **70**, 298 (1958). — ¹⁶ KOZESCHKOW, K. A., M. M. NADJ u. A. P. ALEXANDROW: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **67**, 1348 (1934). — ¹⁷ KRAUSE, E.: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **51**, 912 (1918). — ¹⁸ KRAUSE, E., u. R. BECKER: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **53**, 173 (1920). — ¹⁹ SCHMITZ-DUMONT, O.: *Z. anorg. allg. Chem.* **248**, 289 (1941). — ²⁰ STROHMEIER, W., u. K. MILTENBERGER: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **91**, 1357 (1958).

Prof. Dr. R. Bock, 65 Mainz, Universitäts-Institut für anorganische Chemie