

Die Mindesttemperaturen der gefällten Präparate betragen für eine 2,5 cm lange Schicht: bei Kobaltoxyd 345°C, bei Mangandioxyd 410°C und bei Kupferoxyd 445°C. Die genannten Oxyde sind daher sehr leistungsfähig und ermöglichen, die Temperatur der Rohrfüllung bei der C-H-Analyse zu senken, sowie die Strömungsgeschwindigkeit des Spülgases wesentlich zu erhöhen.

Literatur

¹ LE BLANC, M., u. E. MÖBIUS: Z. physik. Chem. A **142**, 151 (1929). — ² KAINZ, G., u. L. HAINBERGER, S. J.: diese Z. **169**, 406 (1959). — ³ KAINZ, G., u. H. HORWATTSCH: diese Z. **175**, 166 (1960). — ⁴ KAINZ, G., u. H. HORWATTSCH: diese Z. **175**, 272 (1960). — ⁵ KAINZ, G., u. H. HORWATTSCH: diese Z. **176**, 17 (1960). — ⁶ KAINZ, G., u. H. HORWATTSCH: Mikrochim. Acta (Wien), im Druck. — ⁷ MERCK, F., u. E. WEDEKIND: Z. anorg. Chemie **186**, 49 (1930).

Univ.-Dozent Dr. GERALD KAINZ,
Analytisches Institut der Universität, Wien IX, Währinger Straße 38

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

Versuche zur fraktionierten Extraktion von Kationen und Anionen

Von
EWALD JACKWERTH und HERMANN SPECKER

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 9. Juli 1960)

In systematischen Versuchen über das Verteilungsverhalten anorganischer Schwermetallkationen konnten wir mit neuen Untersuchungsmethoden genaue Angaben über Halogenid- und Solvensligandenzahlen zahlreicher extrahierbarer Komplexverbindungen machen². In vielen Fällen ist die Zusammensetzung der extrahierten Verbindungen von den Konzentrationsverhältnissen der wäßrigen Phase abhängig. Ebenso ergab sich bei gleichen Bedingungen in der wäßrigen Phase eine Abhängigkeit der Zusammensetzung der Verbindung vom verwendeten organischen Lösungsmittel⁴. Bei der bisher immer beobachteten konstanten Koordinationszahl des extrahierten Schwermetall-Zentralatoms können Halogenid- und Solvensliganden gegeneinander ausgetauscht werden. Es werden nach unseren Beobachtungen um so mehr Solvensliganden gebunden, je besser die Extraktionsfähigkeit des organischen Lösungsmittels, d. h. je größer der Verteilungskoeffizient

des Zentralkations ist. Zum Unterschied von den in wäßriger Phase zum Teil vorliegenden höher geladenen Komplexverbindungen konnten in der organischen Phase bis jetzt von uns nur ungeladene oder einfach negativ geladene Komplexverbindungen mit Sicherheit nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse wurden an Systemen gewonnen, bei denen die Extraktion jeweils nur eines Elementes aus der wäßrigen Phase beobachtet wurde. Die folgenden Untersuchungen befassen sich mit der Extraktion mehrerer Kationen nebeneinander, deren Extraktionsverhalten bei sukzessiver Zugabe des entsprechenden Anions verfolgt wurde.

Experimentelle Durchführung

a) *Konduktometrische Extraktionstitration*

Das Extraktionsverhalten von je 0,5 m Mol Quecksilber(II)-nitrat und Wismutnitrat aus schwach salpetersaurer Lösung mit Cyclohexanon bei sukzessiver Zugabe von 0,1 m Lithiumjodidlösung zeigt Abb. 1.

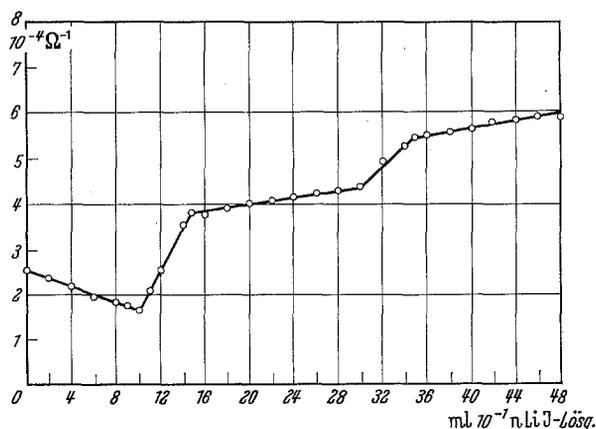


Abb. 1. Konduktometrische Extraktionstitration von Hg^{2+} und Bi^{3+} mit Jodid in Cyclohexanon. Vorgelegt: 5 ml 10^{-1} m $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, 5 ml 10^{-1} m $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung, 20 ml Cyclohexanon

Im Verlauf der Zugabe von 0–5 mMol Jodid treten 4 Knickpunkte in der Leitfähigkeitskurve auf, die sich nacheinander der Extraktion von HgJ_2 , Umsetzung des extrahierten HgJ_2 zu HgJ_3^- , Extraktion von BiJ_3 , Umsetzung zu BiJ_4^- zuordnen lassen. Die steilen Kurvenäste zeigen die Extraktion der Ionen HgJ_3^- und BiJ_4^- an; die kleinen Anstiegsänderungen dazwischen beruhen auf der Blindextraktion der anderen Reaktionspartner. Man erhält demnach durch konduktometrische Extraktionstitration ein klares Bild der Extraktions- und Umwandlungsfolge der Quecksilber- und Wismutjodoverbindungen. Dieses sehr einfache Verfahren³ läßt sich leider nicht auf beliebig viele Elemente fortsetzen, da einmal die Extraktion einiger Elemente nicht mit gut

meßbaren Änderungen der Leitfähigkeit in der organischen Phase verbunden ist und ferner durch den zunehmenden Elektrolytgehalt in der organischen Phase die Knickpunkte undeutlicher werden.

b) Röntgenfluoreszenz-spektroskopische Analyse der Phasen

Die Röntgenfluoreszenzanalyse ermöglicht in kurzer Zeit und mit guter Genauigkeit die Bestimmung von Stoffgemischen.

Wir verwendeten folgende Versuchsanordnung: Zu 10 ml einer schwach salpetersauren Lösung mit je 0,2 m Mol Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , In^{3+} und Zn^{2+} wurden sukzessiv 0,1–5,0 mMole Jodid als Kaliumjodidlösung gegeben und mit Wasser auf jeweils

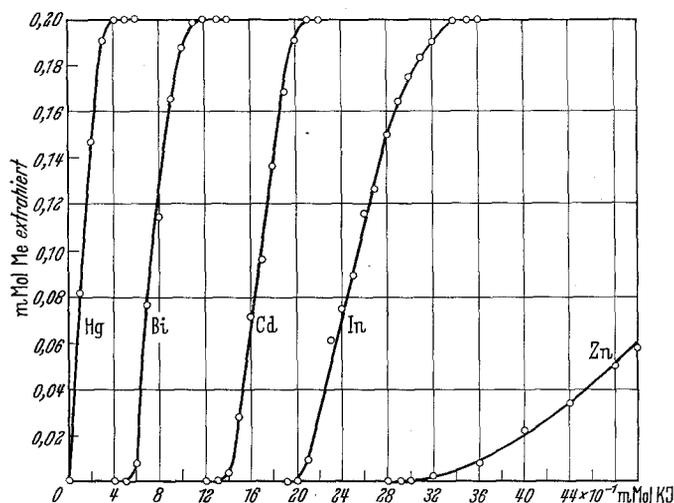


Abb. 2. Fraktionierte Extraktion von je 0,2 m Mol Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , In^{3+} und Zn^{2+} mit Tributylphosphat bei sukzessiver Zugabe von Kaliumjodid

15 ml aufgefüllt. Danach wurde mit 20 ml Cyclohexanon oder Tributylphosphat extrahiert und die wäßrige Phase röntgenfluoreszenzspektroskopisch analysiert. Als Analysengerät stand das Kristalloflex IV mit Fluorescenzzusatz der Fa. Siemens und Halske zur Verfügung. (Wolfram-Hochleistungsröhre; Anregung 35 kV, 30 Milliamp.; LiF-Analysator; Scintillationszähler mit Diskriminator.) Gemessen wurden jeweils die Durchlaufzeiten für 10^5 Impulse der K_α -Linie (Zn, Cd, In) bzw. L_α -Linie (Hg, Bi) erster Ordnung.

In den Eichkurven ist die Intensitätsbeeinflussung durch dritte Partner berücksichtigt. Die aus den gemessenen Impulszahlen in Konzentrationen umgerechneten Werte für die organischen Phasen sind in der Abb. 2 dargestellt. Man erkennt eine genau definierte Reihenfolge bei der Extraktion dieser Jodide; zuerst wird das Quecksilber, dann Wismut, Cadmium, Indium und als letztes Element Zink extrahiert. Zugleich läßt sich beim Quecksilber, Wismut und Cadmium neben der Extraktion noch die Umwandlung der zuerst extrahierten Jodide in

Jodometallate ablesen, bevor das nachfolgende Element extrahiert wird. Beim Indium und Zink kann man aber wegen des kleinen Verteilungskoeffizienten und der geringeren Komplexstabilität eine Stöchiometrie der extrahierten Verbindung nicht mehr erkennen. Für diese hier behandelte Problemstellung ist das unbedeutend. Diese beobachtete Reihenfolge der Extrahierbarkeit der Jodide ist ein relatives Maß für die Löslichkeit bzw. Komplexstabilität in der organischen Phase und läßt

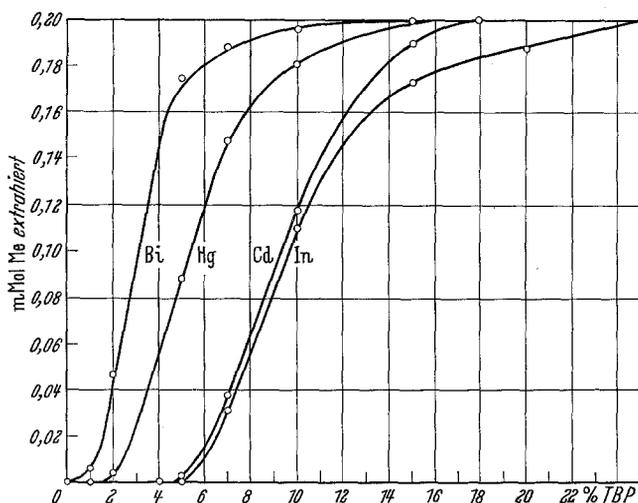


Abb. 3. Extraktion von Bi^{3+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} und In^{3+} bei konstantem Jodidgehalt der wäßrigen Phase und steigendem Tributylphosphat in Octan

sich formal mit der fraktionierten Fällung der Sulfide oder Jodide der beobachteten Elemente aus wäßriger Lösung vergleichen. Weiterhin spielen auch für die Reihenfolge der Extraktion die Konzentrationsbedingungen in der wäßrigen Phase eine Rolle. Dies zeigen die nachfolgenden Versuche, bei denen bei konstantem Jodidüberschuß in der wäßrigen Phase die Extraktionsfolge in Abhängigkeit von der Extraktionsmittelkonzentration untersucht wurde.

Zu jeweils 10 ml der schwach salpetersauren Lösung mit 0,2 mMol an Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , In^{3+} und Zn^{2+} wurden 5 ml 1 m Kaliumjodidlösung gegeben, die Lösungen wurden mit je 20 ml eines Gemisches aus Isooctan mit steigendem Tributylphosphatgehalt extrahiert und die wäßrigen Phasen wie oben beschrieben röntgenfluoreszenzspektroskopisch analysiert.

Die aus den Impulszahlen errechneten Konzentrationen der organischen Phase sind in der Abb. 3 wiedergegeben. Auch hier tritt eine mehr oder minder ausgeprägte fraktionierte Extraktion ein. Besonders zu bemerken ist aber die Extraktion des Wismuts vor Quecksilber. Hierfür sind, wie früher schon von R. Bock¹ bei der Extraktion von Rhodaniden beschrieben ist, die Komplexgleichgewichte in der wäßrigen Phase ver-

antwortlich. Bei dem hier verwendeten Jodidüberschuß liegt das Wismut als gut extrahierbares Tetrajodobismutat vor; höhere Jodokomplexe des Wismuts sind bei dieser Jodidkonzentration noch wenig vorhanden. Beim Quecksilber dagegen ist das Gleichgewicht schon weitgehend zu dem nicht extrahierbaren 2fach geladenen Tetrajodomercurat verschoben. Das bedeutet, daß mit wachsendem Jodidgehalt in der wäßrigen Phase die Quecksilberextraktion schneller abnehmen muß als die des Wismuts.

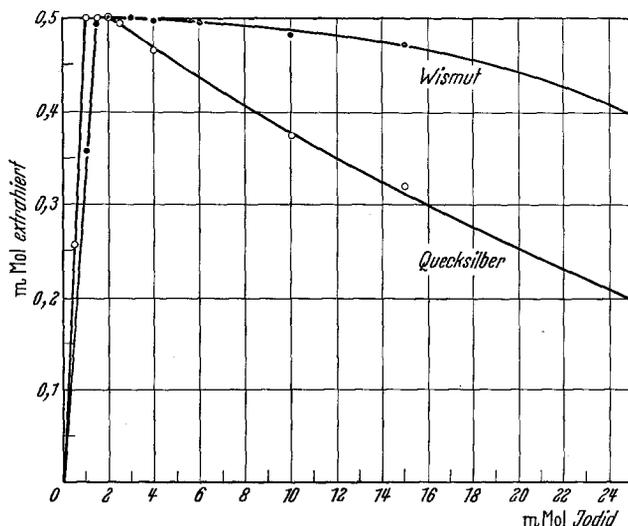


Abb. 4. Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von Quecksilber und Wismut von der Jodidkonzentration der wäßrigen Phase. Vorgelegt: je 0,5 m. Mol Hg^{2+} und Bi^{3+} , Extraktionsmittel 15% Tributylphosphat in Octan. (Die wäßrigen Phasen enthielten in diesem Falle nur Quecksilber bzw. Wismut)

Abb. 4 bestätigt diese Annahme. In Abhängigkeit vom Jodidgehalt wird einmal das Quecksilber oder das Wismut in größerem Maße extrahiert.

Ähnlich wie bei der fraktionierten Extraktion von Kationen unter Verwendung einer Anionenkomponente lassen sich auch mit einem Kation Anionen nacheinander extrahieren. Als Kation wählten wir Quecksilber(II). Mit Quecksilber gehen alle Halogenidionen bei der Extraktion mit organischen Lösungsmitteln praktisch quantitativ in die organische Phase*. Wie schon früher mitgeteilt wurde³, werden vorgelegte Halogenidionen bei Zugabe von Quecksilber(II)-nitrat zuerst als HgX_3^- extrahiert, das bei überschüssigem Quecksilber, d. h. bei Überschreiten des Molverhältnisses 1:3 sich quantitativ zu HgX_2 umsetzt. Umgekehrt wandelt sich in der organischen Phase HgX_2 bei weiterer Zugabe von Halogenidionen bei der Extraktion völlig in HgX_3^- um. In

* Anmerkung nach der Korrektur. Das gilt für Jodid-, Bromid- und Rhodanidionen aus saurer Lösung. Chloridionen werden nicht quantitativ extrahiert, wie die sehr schwach ausgeprägten Titrationskurven der Abb. 5 und 6 auch zeigen.

der Abb. 5 sind die einzelnen konduktometrischen Extraktionstitrationen für Jodid, Rhodanid, Bromid und Chlorid bei Vorgabe von Queck-

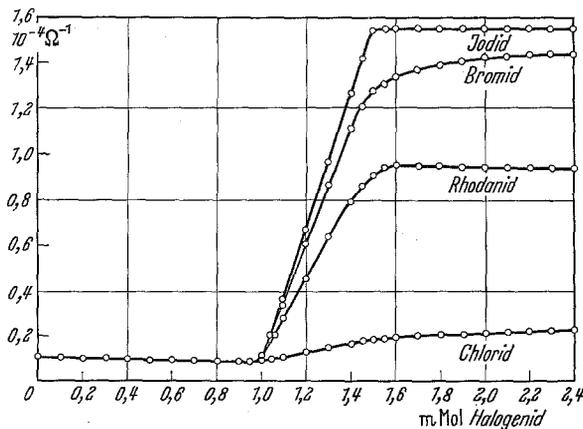


Abb. 5. Konduktometrische Extraktionstitration von Quecksilber(II)-halogeniden in Tributylphosphat. Vorgegeben: je 0,5 m Mol Hg^{2+}

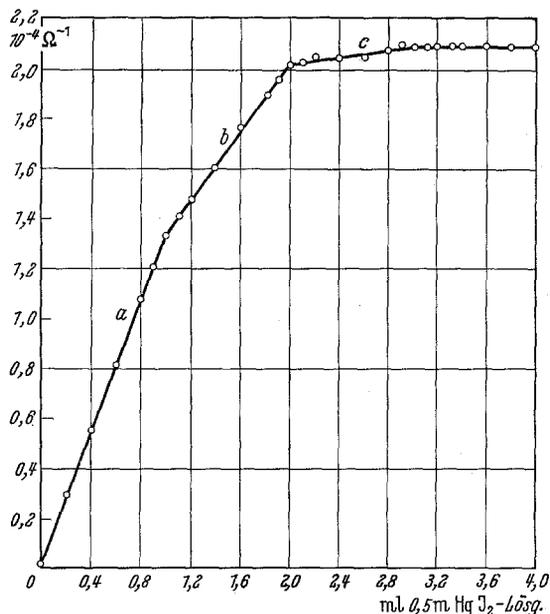
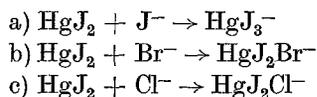


Abb. 6. Konduktometrische Extraktionstitration von J^- , Br^- und Cl^- mit HgJ_2 in Tributylphosphat. (Erklärung siehe Text)

silber(II)-nitrat aufgetragen. Die Titrationskurven unterscheiden sich nur in der Höhe der elektrischen Leitfähigkeiten der extrahierten Trihalogenomercurate. Diese Unterschiede ermöglichen aber die

Anwendung der konduktometrischen Extraktionstitration für die Beobachtung der Extraktionsfolge. Als Titrierlösung benutzten wir eine 0,5 m Lösung von Quecksilber(II)-jodid in Tributylphosphat. Die wäßrige Phase enthielt in 20 ml je 5 mMol Jodid, Bromid und Chlorid; sie war mit 20 ml Tributylphosphat als Extraktionsmittel überschichtet. Die konduktometrische Indizierung des Extraktionsverhaltens zeigt die Abb. 6. Man erkennt eindeutig die Anstiegsänderungen der Leitfähigkeiten nach Erreichen der Äquivalenzpunkte für die Reaktionen:



Das bedeutet, daß streng nacheinander Jodid, Bromid und Chlorid in die organische Phase gehen.

Zusammenfassung

Bei der sukzessiven Zugabe von Jodid zu einer schwach salpetersauren Lösung von Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , In^{3+} und Zn^{2+} werden diese Elemente mit Tributylphosphat oder Cyclohexanon in der angegebenen Reihenfolge extrahiert. Es ist demnach möglich, aus einer Lösung mit mehreren Kationen einzelne Elemente fraktioniert zu extrahieren. Auch die Anionen Jodid, Bromid und Chlorid können mit einer Lösung von Quecksilber(II)-jodid in Tributylphosphat fraktioniert ausgeschüttelt werden. Die konduktometrische Indizierung der extrahierten Trihalogenomercurate ergibt die Möglichkeit einer quantitativen Bestimmung von Jodid, Bromid und Chlorid nebeneinander. Die Analyse der Phasen in den einzelnen Systemen wurde bei der Kationenextraktion röntgenfluoreszenzspektroskopisch, bei der Anionenextraktion konduktometrisch durchgeführt.

Wir danken Erl. S. ALTFELD für experimentelle Mitarbeit.

Literatur

¹ BOCK, R.: diese Z. **133**, 110 (1951). — ² SPECKER, H., M. CREMER u. E. JACKWERTH: *Angew. Chemie* **71**, 492 (1959); vgl. diese Z. **174**, 129 (1960). — ³ SPECKER, H., u. E. JACKWERTH: diese Z. **167**, 416 (1959). — ⁴ SPECKER, H., E. JACKWERTH u. G. HÖVERMANN: diese Z. **177**, 10 (1960).

Prof. Dr. H. SPECKER, Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck, Marsbruchstr. 186