

# Zur Systematik der Verteilungsreaktionen anorganischer Kationen

Von H. Specker und A. Kettrup[\*]

*Bei Verteilungsreaktionen anorganischer Kationen ist es notwendig, die Zusammensetzung der extrahierten Verbindungen festzustellen. Die Methoden dafür und ihre Anwendungsgrenzen werden beschrieben und am Beispiel der Extraktion von Kobaltthiocyanat erläutert. Die erhaltenen Ergebnisse gestatten neue analytische Anwendungen, z. B. die fraktionierende Extraktion von Hg, Bi, Cd, In und Zn.*

## 1. Einleitung

Der vorliegende Aufsatz hat das Ziel, am Beispiel der Extraktion der Kobaltthiocyanate (früher Rhodanide genannt) diejenigen Methoden und ihre Anwendungsgrenzen zu beschreiben, die über die Zusammensetzung der extrahierten Spezies Aufschluß geben.

Darüber hinaus wird ein Überblick über die Extraktion anorganischer Verbindungen mit Ketonen sowie Phosphorsäuretriestern als Solventien vermittelt. Auf die Extraktion mit Phosphorsäurediestern sowie mit Aminen wird nicht eingegangen, da über diese Systeme vor einiger Zeit zusammenfassend berichtet wurde [1-3].

## 2. Methoden zur Bestimmung der Zusammensetzung extrahierter Verbindungen

Alle die im folgenden beschriebenen Methoden wurden ursprünglich entwickelt, um die Zusammensetzung von Komplexen in einphasigen, insbesondere wäßrigen Systemen zu ermitteln. Primär interessiert die Frage nach der Anzahl  $n$  der pro Zentralatom gebundenen Liganden (z.B. Halogenidionen). Bei der Extraktion mit koordinationsfähigen Solventien kommt die zweite Frage nach der Zahl  $r$  der gebundenen Lösungsmittelmoleküle hinzu. Wenn über einen größeren Konzentrationsbereich eine definierte Verbindung, z.B. ein Halogenometallat



extrahiert wird, genügen im allgemeinen zwei sinnentprechend variierte Meßreihen zur Ermittlung der Halogenid- und der Solvensligandenzahl.

Sehr häufig dient als Meßgröße für die Konzentration des gebildeten Komplexes in normalen Lösungsgleichgewichten der photometrisch bestimmte Extinktionswert; jedoch kann auch jede andere physikalische

Eigenschaft verwendet werden, die eindeutig mit der entstandenen Verbindung verknüpft ist, z.B. die elektrische Leitfähigkeit. Bei Verteilungsmessungen wird das bei der Extraktion eingestellte Gleichgewicht durch die Phasentrennung fixiert. Hier kann – soweit die Gesamtkonzentration des betreffenden Elementes in der organischen Phase mit der Konzentration des extrahierten Komplexes gleichzusetzen ist und keine hohe Blindextraktion eintritt – für die Bestimmung der anorganischen Komponenten eine einfache Analyse der organischen Phase zum Ziele führen. Das wird aber nur in wenigen Fällen möglich sein.

### 2.1. Methode des molaren Verhältnisses

Bei der Methode des molaren Verhältnisses („Molar-Ratio-Verfahren“) ist die stöchiometrische, d.h. die quantitative Umsetzung der die Verbindung bildenden Partner vorauszusetzen [4]. Das bedeutet, daß in normalen Lösungsgleichgewichten die Komplexbildungskonstante  $K_n$  und im Falle der Extraktion die Verteilungskonstante  $K_D$  sehr groß sein müssen. Bei dieser Methode wird die Konzentration des einen Komplexbestandteiles, z.B. des Metalls ( $C_M$ ), konstant gehalten, und die Konzentration des anderen, hier des Liganden ( $C_L$ ), von Ansatz zu Ansatz gesteigert. Bei Verteilungsverfahren wird nach jedem Zusatz von  $L$  das Verteilungsgleichgewicht eingestellt und die Konzentration des Komplexes in der organischen Phase gemessen. Bei hohen Verteilungskonstanten führte diese Methode zu einwandfreien Ergebnissen. Auf diese Weise gelang die Bestimmung der Solvensligandenzahl beim System  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2$  Tributylphosphat [5].

### 2.2. Logarithmische Methode

Diese von *Bent* und *French* [6] zuerst angegebene Methode zur Untersuchung von Lösungsgleichgewichten insbesondere sehr schwacher Komplexe läßt sich wie folgt ableiten: Für eine Reaktion



[\*] Prof. Dr. H. Specker und Dr. A. Kettrup  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität  
463 Bochum, Gebäude NC

[1] D. F. Peppard in: *Advances in Inorganic Nuclear Chemistry*. Academic Press, New York 1966, Bd. 9.

[2] D. Dyrssen, J.-O. Liljenzin u. J. Rydberg: *Solvent Extraction Chemistry*. North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1967.

[3] A. Kettrup u. H. Specker, *Fortschr. chem. Forsch.* 10, 237 (1968).

[4] J. H. Yoe u. A. L. Jones, *Ind. Engng. Chem., internat. Edit.* 16, 111 (1944).

[5] H. Specker, M. Cremer u. E. Jackwerth, *Angew. Chem.* 71, 492 (1959).

[6] H. Bent u. C. French, *J. Amer. chem. Soc.* 63, 568 (1941).

gilt

$$K = [M_n L_n] / ([M]^n \cdot [L]^n)$$

In gleicher Weise ist die heterogene Verteilungskonstante ( $w$  = Wasser,  $org$  = organisches Lösungsmittel) durch

$$K_D = [M_n L_n]_{org} / ([M]_w^n \cdot [L]_w^n \cdot [S]_{org}^r)$$

gegeben.

Durch Einführung des Verteilungskoeffizienten  $D$  erhält man

$$K_D = D / ([L]_w^n \cdot [S]_{org}^r)$$

und daraus logarithmisch:

$$\log D = \log K_D + n \cdot \log [L]_w + r \cdot \log [S]_{org}$$

$n$  – es sei einfach als Halogenidligandenzahl bezeichnet – wird bestimmt, indem man die Halogenid-Konzentration  $C_L$  variiert, die Konzentration aller übrigen Komponenten einschließlich der Metallkonzentration  $C_M$  aber konstant hält. Voraussetzungsgemäß dürfen die Komponenten nur im geringen Maße umgesetzt werden. Dann kann man die Gleichgewichtskonzentration durch die Gesamtkonzentration ersetzen:  $[L] = C_L$ ;  $[S] = C_S$  usw. Faßt man die konstanten Glieder zusammen, so erhält man:

$$\log D = A + n \cdot \log C_L$$

$n$  ergibt sich als Steigung der Geraden, wenn man den Logarithmus des Verteilungskoeffizienten für  $M$  (Metall) als Funktion des Logarithmus der Konzentration  $C_L$  aufträgt. Entsprechend kann man die Solvensligandenzahl  $r$  durch eine Meßreihe erhalten, bei der nur die Solvenskonzentration  $C_S$  in einem inerten Lösungsmittel fortlaufend geändert wird. Dann gilt:

$$\log D = B + r \cdot \log C_S$$

Von Umland<sup>[7]</sup> wurde die logarithmische Methode zur Bestimmung von  $n$  bei Metallchinolinolaten („Oxinate“) auf Zweiphasensysteme übertragen. Irving<sup>[8]</sup> und bereits vorher McKay<sup>[9]</sup> verwendeten diese Methode nach der obigen Ableitung zum ersten Mal, um komplexgebundene Solvensmoleküle (Tributylphosphat) bei Lanthanoidnitraten bzw. Uranyl-nitrat zu bestimmen. Um im „idealen“ Bereich zu bleiben, sind nach McKay, wenn  $r$  bestimmt werden soll, nur geringe Lösungsmittelkonzentrationen zulässig: für Tributylphosphat  $C_{TBP} < 0.186$  mol/l. In der Regel werden hier nur kleine Verteilungskoeffizienten erreicht, deren Bestimmung oftmals recht

schwierig ist, wenn nicht Tracer-Verfahren zur Verfügung stehen. Deswegen blieb dieses Verfahren zur Bestimmung der Solvensligandenzahl  $r$  bis jetzt auf Verteilungssysteme mit hochaktiven Phosphorsäureestern beschränkt. Wie man weiterhin aus den Gleichungen ersieht, kann auf diesem Wege die heterogene Verteilungskonstante  $K_D$  berechnet werden, wie es bereits Umland<sup>[10]</sup> vorschlägt.

### 2.3. Geradenmethode

Für die Untersuchung mittelstarker bis schwacher Komplexe entwickelte Asmus<sup>[11]</sup> die Geradenmethode; eine mathematisch äquivalente Form hat das nur wenig beachtete Verfahren von Edmonds und Birnbaum<sup>[12]</sup>. Zur Ermittlung der Bruttoformeln extrahierter Halogenometallkomplexe sowie der Koeffizienten  $n$  und  $r$  wurde von uns die Geradenmethode erstmalig – zunächst rein empirisch und dann mathematisch – auf zweiphasige Systeme übertragen<sup>[13]</sup>. Nach dieser Methode werden zu einer konstanten, vorgegebenen Menge  $M$  (Kation) steigende Mengen der Komponente  $L$  (z.B. Halogenid) hinzugesetzt; danach wird eine der Menge des gebildeten Komplexes  $ML_n$  proportionale Größe gemessen. Aus den Meßwerten werden Funktionen gebildet, die in einem passend gewählten Koordinatensystem nur dann als Geraden erscheinen, wenn ein Parameter identisch mit  $n$  oder im Falle eines Extraktionssystems mit  $n$  oder  $r$  ist. In stark vereinfachter Form – unter Zusammenfassung aller Konstanten und bekannter Größen zu  $P'$  und  $P''$  – kann die Endgleichung nach Asmus in folgender Form geschrieben werden:

$$\frac{1}{v^n(r)} = P' \cdot \frac{1}{m} - P''$$

Hierin bedeuten  $v$  die in steigenden Mengen zugegebene Komponente  $L$  oder Solvens (in ml) und  $m$  die der Konzentration  $ML_n S_r$  proportionale Meßgröße (im allgemeinen die Extinktion).

Bei der Bestimmung von  $n$  gibt man zur wäßrigen Lösung steigende Mengen von  $L$ , extrahiert und mißt  $m$  im Extrakt. Will man  $r$  bestimmen, fügt man unter Konstanthaltung aller anderen Parameter zum inerten Lösungsmittel, z.B. Isooctan, steigende Mengen des aktiven Solvens, z.B. Tributylphosphat, und trägt wie üblich  $1/v^r$  ( $r = 1, 2, 3, 4 \dots$ ) gegen  $1/m$  auf. Wie in einphasigen Systemen  $K_n$  aus der Geradensteigung  $\tan \alpha$  und dem Ordinatenabschnitt  $Q$  berechnet werden kann, läßt sich hier  $K_D$  bestimmen<sup>[13]</sup>. Eine schematische Darstellung der Geradenmethode zeigt Abbildung 1.

[10] F. Umland u. K. U. Meckenstock, Z. analyt. Chem. 173, 211 (1960).

[11] E. Asmus, U. Hinz, K. Ohls u. W. Richly, Z. analyt. Chem. 178, 104 (1960).

[12] S. M. Edmonds u. N. Birnbaum, J. Amer. chem. Soc. 63, 1471 (1941).

[13] H. Specker, G. Werding u. G. Schiewe, Z. analyt. Chem. 206, 161 (1964).

[7] F. Umland u. K. U. Meckenstock, Z. analyt. Chem. 165, 161 (1959).

[8] H. M. Irving u. D. N. Edgington, J. inorg. nuclear Chem. 10, 306 (1959).

[9] H. A. C. McKay, Progr. nuclear Energy, Ser. III 1, 122 (1956).

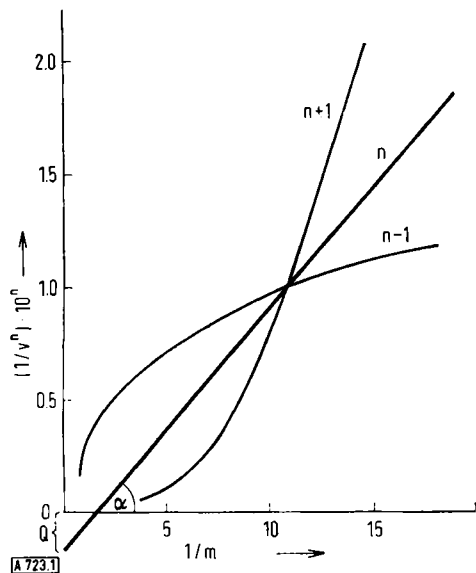


Abb. 1. Schematische Darstellung der Geradenmethode nach Asmus.

#### 2.4. Methode der kontinuierlichen Variation

Das am meisten angewendete und schon als klassisch zu bezeichnende Verfahren zur Ermittlung der Zusammensetzung einer Verbindung  $ML_n$  ist die auf dem Prinzip der „kontinuierlichen“ Variationen beruhende Methode von *Ostomisslenski*<sup>[14]</sup> und *Job*<sup>[15]</sup>. Hierbei werden äquimolare Lösungen der Komponenten M und L derart vermischt, daß das Gesamtvolumen, d.h. die Gesamtkonzentration C, konstant bleibt:

$$(C_M + C_L) = C$$

$$C_M = C(1-x) \text{ und } C_L = C \cdot x$$

wobei  $0 \leq x \leq 1$  (Molenbruch für die Komponente L). Die Konzentration der Verbindung  $ML_n$  erreicht dann ein Maximum, wenn das Verhältnis der Ausgangskonzentration gerade

$$C_L/C_M = x/(1-x) = n$$

ist. Dieses Verfahren eignet sich besonders bei  $n = 1$ ; bei  $n = 2, 3$  oder sogar 4 läßt es sich nur dann anwenden, wenn sich nur ein Komplex bildet und seine Bildungskonstante genügend groß ist. Auf die unsachgemäße Anwendung haben mehrere Autoren, insbesondere *Woldbye*<sup>[16]</sup>, *Jones*<sup>[17]</sup> und *Asmus*<sup>[18]</sup> hingewiesen.

Bei Zweiphasensystemen unterliegt das Job-Verfahren ebenfalls diesen Einschränkungen, bietet aber gelegentlich größere Vorteile. Es wurde von *Pilipenko*<sup>[19]</sup> und von *Umland*<sup>[20]</sup> zur Bestimmung der

[14] J. Ostomisslenski, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 286, 1189 (1911).

[15] P. Job, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 180, 928 (1925).

[16] F. Woldbye, Acta chem. scand. 9, 299 (1955).

[17] M. Jones, J. Amer. chem. Soc. 81, 4485 (1959).

[18] E. Asmus u. P. Meyer, Z. analyt. Chem. 190, 390 (1962).

[19] A. T. Pilipenko, Ž. analitičeskoj Chim. 8, 286 (1953).

[20] F. Umland u. W. Hoffmann, Z. analyt. Chem. 168, 268 (1959).

Zusammensetzung extrahierter Chelate benutzt und für diese Anwendung von *Irving*<sup>[21]</sup> theoretisch fundiert. Später wurde diese Methode zur Untersuchung von Metallhalogeniden und Halogenometallaten mit Erfolg herangezogen<sup>[5]</sup>. Auch fand sie Anwendung bei der Bestimmung der Solvensligandenzahl  $r$ ; in Abbildung 2 ist diese Methode bei der Bestimmung von  $r$  im System Eisenthiocyanat-Tributylphosphat einmal unter Variation von Eisen in der wäßrigen und Tributylphosphat in der organischen Phase, ferner bei Variation von Thiocyanat in der wäßrigen und Tributylphosphat in der organischen Phase dargestellt. Aus beiden Reihen ergibt sich, daß die extrahierte Verbindung die Zusammensetzung  $Fe(NCS)_3 \cdot 3TBP$  hat.

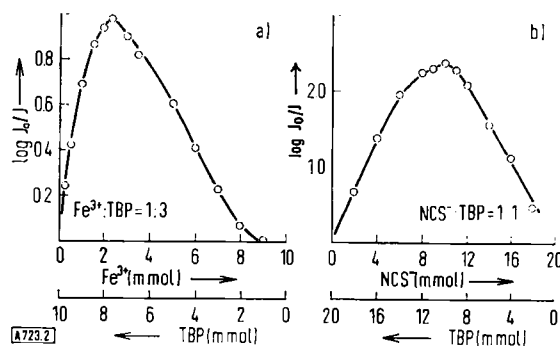


Abb. 2. Bestimmung der Solvensligandenzahl  $r$  nach Job im System  $Fe(NCS)_3$ -Tributylphosphat (TBP). a)  $Fe^{3+}$  und TBP in kontinuierlicher Variation; b)  $NCS^-$  und TBP in kontinuierlicher Variation; Ordinate bei a) und b): Extinktion der organischen Phase.

#### 2.5. Spektrenvergleich

Die Absorptionsspektren lassen immer dann einen Schluß auf die Zusammensetzung der extrahierten Verbindung zu, wenn sie mit den Lösungsspektren gelöster Metallhalogenide oder Halogenometallate oder auch mit den Spektren einphasiger Gleichgewichtsmischungen übereinstimmen. Der Vergleich der Absorptionsspektren für Extrakte und Modell-Lösungen führt häufig auch dann noch zum Ziel, wenn in der organischen Phase nicht überwiegend eine einzige Verbindung, sondern mehrere im Gleichgewicht miteinander vorliegen. Die bisher beschriebenen Methoden sind dann überhaupt nicht oder nur beschränkt anwendbar. Treten in einer Reihe aufgenommener Absorptionsspektren ein oder mehrere isosbestische Punkte auf, d.h. Punkte gleichbleibender Extinktion bei sich ändernden Spektren, so sind jeweils nur zwei absorbierende Verbindungen miteinander im Gleichgewicht. Dieser Sonderfall erleichtert in vielen Fällen die Deutung der Spektren und damit die Berechnung des Gleichgewichts.

#### 2.6. Nachweis einkerniger Komplexe

Zur Untersuchung, ob sich in Lösung ein- oder mehrkernige Komplexe bilden, ist die logarithmische Methode (Abschnitt 2.2) nach *Bent* und *French*<sup>[6]</sup> geeignet. Um die Anzahl  $a$  der Zentralatome M eines

[21] H. M. Irving u. T. B. Pierce, J. chem. Soc. (London) 1959, 2565.

gelösten Komplexes etwa der Bruttoformel  $M_aL_n$  zu bestimmen, wird in Gegenwart einer konstanten, hohen Überschußkonzentration der Komponente L und aller weiteren vorhandenen Reaktionspartner die Metallkonzentration  $C_M$  variiert. Der Koeffizient  $a$  erscheint als Steigung der beim Auftragen von

$$\log C_{M_aL_n} = f(\log C_M)$$

erhaltenen Geraden. Für einkernige Komplexe resultiert also stets  $\lg \alpha = a = 1$ . Die Anwendung auf Verteilungssysteme bietet nichts grundsätzlich Neues. Es wird dazu ebenfalls der Logarithmus der jeweils im Extrakt gemessenen Konzentration des Komplexes gegen den Logarithmus der in der wäßrigen Phase vorgegebenen variierten Metallkonzentration (genauer: der Gleichgewichtskonzentration) aufgetragen und die Steigung der Geraden bestimmt:

$$\log C_{\text{Komplex}} = a \cdot \log C_M + \text{const.} \quad (C_M \gg C_{\text{Komplex}})$$

Statt  $\log C_{\text{Komplex}}$  kann man auch den Verteilungskoeffizienten  $D$  oder  $\log D$  auftragen. Man erhält nur dann eine Parallele zur Abszisse, wenn die extrahierte Verbindung einkernig ist. Der Verteilungskoeffizient ist dann unabhängig von der vorgelegten Konzentration  $C_M$  des Zentralatoms [22].

Abgesehen von den typischen Poly- und Heteropoly-säuren kommen mehrkernige Komplexe oder Polymere nur bei höheren Metallkonzentrationen vor; dann ist das Auftreten dieser Verbindungen in vielen Fällen gleichbedeutend mit der Bildung von Autokomplexen. So konnten wir bei der Extraktion von Kobaltthiocyanaten bei höheren Konzentrationen unter gewissen Einschränkungen Autokomplexe nachweisen.

### 3. Bestimmung von Komplexkonstanten in Lösung

Die Bildungskonstante eines Komplexes ist bei Vorliegen nur eines Komplexgleichgewichts in Lösung mit einfachen Mitteln zu bestimmen. Es bieten sich dafür die logarithmische Methode, die Geradenmethode und weitere bekannte Verfahren an. Keine größeren Schwierigkeiten verursacht die Bestimmung der Konstante  $K_D$  einer Verteilungsreaktion mit eindeutigen Ablauf, wenn mit Konzentrationen ohne Berücksichtigung der Aktivitäten gerechnet werden kann. Dagegen sind kompliziertere Verfahren notwendig, wenn in einer Lösung oder bei Verteilungsverfahren in der organischen Phase bei Stufengleichgewichten die Konstanten aufeinanderfolgender Komplexe quantitativ zu bestimmen sind.

In Zweiphasensystemen sind derartig schwierige Verhältnisse nur selten in ihren Einzelheiten quantitativ aufklärbar. Wir haben versucht, bei Kobaltthiocyanaten die Absorptionsspektren in den reinen Extrak-

tionsmitteln (Tributylphosphat, Cyclohexanon, Isobutylmethylketon) in sehr unterschiedlichen Konzentrationsbereichen von Kation und Anion zu messen, um dann die gewonnenen Ergebnisse auf Extrakte zu übertragen und zu vergleichen. Bei der fast vollständigen Überlappung der Spektren aufeinanderfolgender Kobaltkomplexe kam nur eine beschränkte Auswahl an Methoden zur Untersuchung der stufenweisen Komplexbildung in Betracht. Dies sind vor allem die Methode der korrespondierenden Lösungen (Eichkurvenverfahren) nach Bjerrum [23], zweitens eine Variante der spektrometrischen Methode nach Newman und Hume [24] und drittens zwei einander ergänzende, auf dem Vorliegen isosbestischer Punkte basierende Auswertungsverfahren [25, 26]. Die Anwendung aller bis jetzt beschriebenen und erwähnten Methoden soll im folgenden an der Extraktion von Kobaltthiocyanaten erläutert werden.

### 4. Kobaltthiocyanat-Verbindungen in Verteilungssystemen

Die analytische Anwendung der Kobaltthiocyanatextraktion ist seit 100 Jahren bekannt [27]. Trotz der guten Zugänglichkeit für analytische und photometrische Untersuchungen ist die Zusammensetzung der extrahierten blauen Kobalthalogenide noch nicht endgültig geklärt; das gilt auch für die wäßrige Lösung. Die von Lehné [28] aufgrund der Spektren ( $\epsilon_{\text{max}} = 150 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda = 620 \text{ nm}$ ) aufgestellte Behauptung, daß in wäßriger 8.4 M Ammoniumthiocyanatlösung nur  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$  vorliegt, läßt sich nach unseren Messungen nicht bestätigen. Die Spektren zeigen eindeutig, daß bei dieser Ammoniumthiocyanatkonzentration auch noch  $[\text{Co}(\text{NCS})_3]^-$  anwesend sein muß.

Die klassische Methode der Analyse der organischen Phase führt unter Berücksichtigung des „Blindwertes“ bei überschüssigem Kobaltion sowie überschüssigem Ammoniumthiocyanat zu zwei eindeutigen Ergebnissen (s. Tabelle 1). Bei Kobaltüberschuß extrahiert man mit den genannten drei Solventien nur  $\text{Co}(\text{NCS})_2$ , bei Thiocyanatüberschuß dagegen mit TBP das Trithiocyanatocobaltat, mit den anderen Lösungsmitteln das Tetrathiocyanatocobaltat. Die Blindextraktion wurde in allen Fällen durch Zugabe inerter Lösungsmittel (Isooctan) reproduzierbar unterdrückt.

Die Methode des molaren Verhältnisses führt wegen der oben erwähnten Einschränkungen nicht zum Ziel. Man erhält S-förmige Kurven von sehr geringem Informationswert. Damit wurde nur bestätigt, daß die Extraktion nicht stöchiometrisch verläuft und daß mehrere Verbindungen nebeneinander extrahiert werden. Aus demselben Grunde ergab auch die logarith-

[23] J. Bjerrum, Kgl. dansk. Vidensk. Selsk. 21, 4 (1944).

[24] L. Newman u. D. N. Hume, J. Amer. chem. Soc. 79, 4551 (1957).

[25] G. Werding, Dissertation, Universität Münster 1963.

[26] W. Libus, A. Ugniewska u. S. Minc, Roczniki Chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) 34, 29 (1960).

[27] H. W. Vogel, Ber. dtsch. chem. Ges. 8, 1553 (1875).

[22] I. Nelidow u. R. M. Diamond, J. physic. Chem. 59, 710 (1955).

Tabelle 1. Durch Analyse der organischen Phasen ermitteltes Verhältnis  $\text{NCS}^- : \text{Co}^{2+}$ .

	Tributylphosphat	Cyclohexanon	Isobutylmethylketon
Konstante $\text{NCS}^-$ -Konz. (mol/l) (Überschuß)	0.75	0.75	0.75
Steigende $\text{Co}^{2+}$ -Konz. (mol/l)	0–0.1	0–0.07	0–0.09
$\text{NCS}^-/\text{Co}^{2+} = n$ (korr.)	3.1	4.0	3.8
Konstante $\text{Co}^{2+}$ -Konz. (mol/l) (Überschuß)	0.75	0.75	1.50
Steigende $\text{NCS}^-$ -Konz. (mol/l)	0–0.07	0–0.07	0–0.025
$\text{NCS}^-/\text{Co}^{2+} = n$ (korr.)	1.86	1.94	2.1

mische Methode kein eindeutiges Ergebnis. Auch die Geradenmethode nach *Asmus* konnte uns bei der Extraktion aus thiocyanathaltigen wäßrigen Lösungen wegen mehrerer gleichzeitig extrahierter Verbindungen in diesem Untersuchungsbereich nicht weiter bringen.

Nur ein Thiocyanatokomplex wird dagegen extrahiert, wie der konstante Spektrenverlauf zeigt ( $\epsilon_{\text{max}} = 625 \text{ nm}$ ), wenn in Anlehnung an das photometrische Bestimmungsverfahren von Kobalt mit Tributylammoniumthiocyanat und *n*-Butanol als Extraktionsmittel bei  $\text{pH} = 6$  gearbeitet wird. In diesem Sonderfall sind die Voraussetzungen sowohl für die Geradenmethode als auch für die logarithmische Methode gegeben. Die Abbildungen 3 und 4 ergeben eindeutig, daß Tetra-thiocyanatocobaltat extrahiert wird und nicht die Hexathiocyanato-Verbindung, wie zuerst angenommen wurde.

Die Bestimmung der Solvensligandenzahl  $r$  ist ebenso wie die Analyse des Substanzgemisches durch die Aufeinanderfolge von Stufengleichgewichten erschwert. Es ist aber möglich – entweder bei extrem hohem Überschuß von Ammoniumthiocyanat oder bei einem

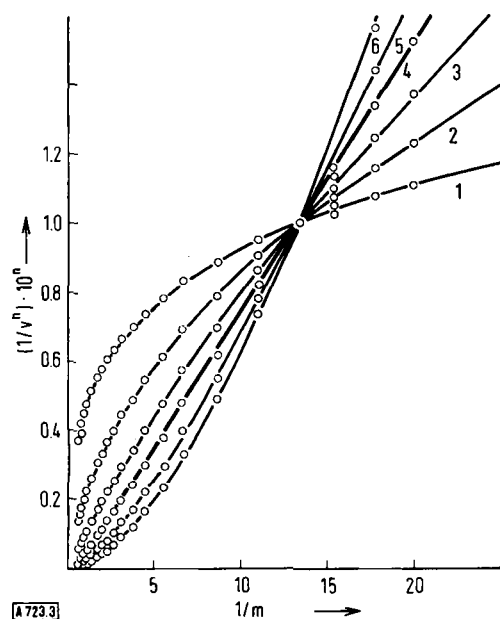


Abb. 3. Bestimmung der Thiocyanatligandenzahl  $n$  nach der Geradenmethode im Zweiphasensystem  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{NH}^+ - \text{Co}^{2+} - \text{NCS}^- - \text{H}_2\text{O} / n\text{-Butylacetat}$ .

[28] M. Lehné, Bull. Soc. chim. France 1951, 76.

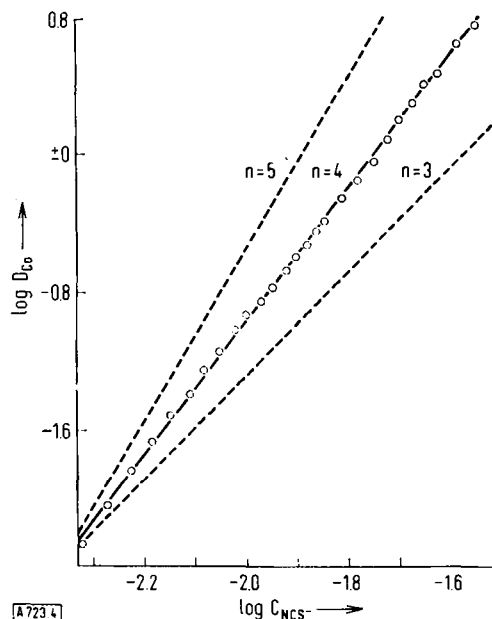


Abb. 4. Bestimmung der Thiocyanatligandenzahl  $n$  nach der logarithmischen Methode im Zweiphasensystem  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{NH}^+ - \text{Co}^{2+} - \text{NCS}^- - \text{H}_2\text{O} / n\text{-Butylacetat}$ .

Überschuß von Kobalt – die koordinativ gebundenen Solvensmolekeln zu bestimmen. Unter diesen Bedingungen liegen die Verbindungen  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  bzw.  $\text{Co}(\text{NCS})_2$  vor. Für die Verbindung  $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NCS})_3]$ , die bei vergleichbaren Konzentrationen der Komponenten immer im Gleichgewicht auftritt, läßt sich  $r$  nur aus den intermediär gefundenen Werten abschätzen. In Vorversuchen und aus den Absorptionsspektren konnte festgestellt werden, daß bei einem Molverhältnis Kobalt : Thiocyanat = 1 : 4 in der wäßrigen Phase das Trithiocyanatocobaltat zu 85 % im Tributylphosphat-Extrakt vorliegt. Die Bestimmung der Solvensligandenzahl blieb allerdings auf das Tributylphosphat-Kobaltthiocyanat-System beschränkt, da bei den Systemen mit Cyclohexanon und Isobutylmethylketon keine sehr genaue Analyse der organischen Phasen möglich war.

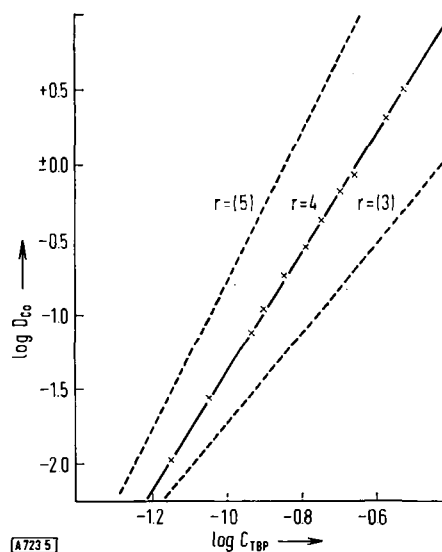


Abb. 5. Anwendung der logarithmischen Methode zur Bestimmung der Solvensligandenzahl  $r$  von Tetra-thiocyanatocobaltat.

In Abbildung 5 sind die Versuchsergebnisse nach der logarithmischen Methode bei großem Thiocyanat-Überschuß dargestellt. In der organischen Phase wurde in bekannter Weise das aktive Lösungsmittel (Tributylphosphat) von 0 bis 0.3 M in Isooctan variiert und gegen den Verteilungskoeffizienten aufgetragen. In allen durchgeführten Meßreihen ergibt sich die Steigung 4, d.h. die Verbindung  $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  ist mit vier Molekülen Tributylphosphat koordiniert.

Ebenso wurde die extrahierte Verbindung  $\text{Co}(\text{NCS})_2$  nach der logarithmischen Methode untersucht. Bei kleinen Ausgangskonzentrationen  $[0.1 \text{ mol/l Co}(\text{NCS})_2]$  ergibt sich eindeutig die Steigung 2; demnach liegt die Verbindung  $\text{Co}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{TBP}$  vor. Bei höheren Ausgangskonzentrationen in der wäßrigen Phase  $[1.6 \text{ mol/l Co}(\text{NCS})_2]$  unter sonst gleichen Bedingungen ist die Steigung der Geraden 3; dazwischenliegende Konzentrationen zeigen eine Steigung der Geraden von 2 bis 3. Hier wird mit großer Wahrscheinlichkeit ein Autokomplex der Zusammensetzung  $\text{Co}_2(\text{NCS})_4 \cdot 3\text{TBP}$  extrahiert. Eine eindeutige Bestätigung dieser Verbindung ist uns allerdings noch nicht möglich.

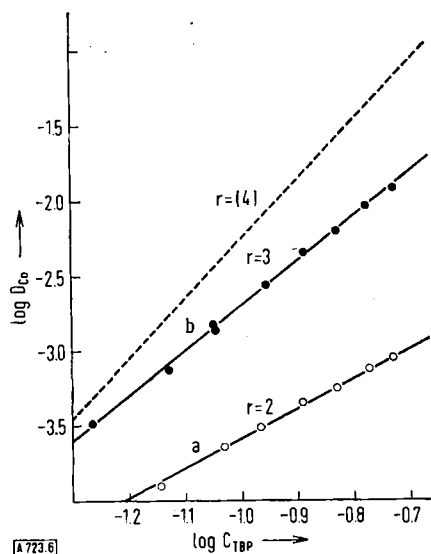


Abb. 6. Anwendung der logarithmischen Methode zur Bestimmung der Solvensligandenzahl  $r$  im System  $\text{Co}^{2+}-\text{NCS}^- - \text{H}_2\text{O}/\text{Tributylphosphat-Isooctan}$ . a: aus  $0.1 \text{ M Co}(\text{NCS})_2$ -Lösung; b: aus  $1.6 \text{ M Co}(\text{NCS})_2$ -Lösung.

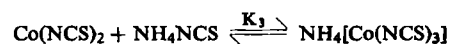
In gleicher Weise wurden diese Extraktionssysteme nach der Geradenmethode von *Asmus* untersucht. Die Ergebnisse der logarithmischen Methode wurden voll bestätigt.

Zur weiteren Stützung der bisher ermittelten Solvensligandenzahl  $r$  wurde noch das Verfahren der kontinuierlichen Variation herangezogen. Die Voraussetzungen zur Anwendung dieser Methode sind auch hier gegeben, da man einmal bei Kobaltüberschuß und in einer weiteren Versuchsreihe bei Thiocyanatüberschuß arbeiten kann. Der Versuch bei Kobaltüberschuß bestätigte die Verbindung  $\text{Co}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{TBP}$ , der Versuch bei Thiocyanatüberschuß die Verbindung  $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{NCS})_4] \cdot 4\text{TBP}$ . Schwieriger war die Bestimmung der Solvensligandenzahl  $r$  bei der Extraktion von Trithiocyanatocobaltat. Diese Verbindung

liegt nie allein im Extrakt vor. Wir konnten aber aus einer Vielzahl von Spektren berechnen, daß bei einem Verhältnis Kobalt : Thiocyanat von 1 : 4 in der wäßrigen Phase die Trithiocyanato-Verbindung in der organischen Tributylphosphat-Phase zu 85 % vorliegt. Führt man unter diesen Bedingungen die logarithmische Methode durch, dann beträgt die Steigung 2.93. Daraus ergibt sich die Solvensligandenzahl  $r = 3$  und die Verbindung  $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NCS})_3] \cdot 3\text{TBP}$ .

Zusammenfassend ist festzustellen, daß auch bei dem für Extraktionsverhältnisse sehr komplizierten Kobaltthiocyanat-System mit mehreren Methoden übereinstimmende Ergebnisse erzielt werden können.

Außerdem wurden die Bildungskonstanten  $K_3$  und  $K_4$  der folgenden Reaktionen berechnet:



Da uns viele experimentelle Unterlagen und besonders eine große Anzahl von Absorptionsspektren zur Verfügung standen, wurden für die drei Lösungsmittel Tributylphosphat, Cyclohexanon und Isobutylmethylketon die Methode der korrespondierenden Lösungen nach *Bjerrum*, die Methode nach *Newman* und *Hume* und das Verfahren auf der Basis isosbestischer Punkte eingesetzt.

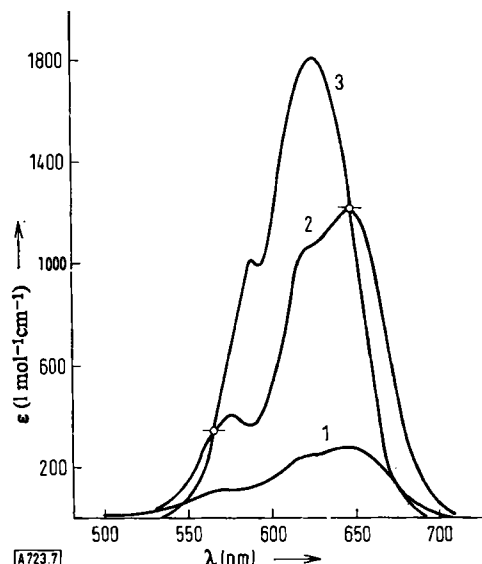


Abb. 7. Absorptionsspektren von Kobaltthiocyanaten in Tributylphosphat. Kurve 1: Spektrum von  $\text{Co}(\text{NCS})_2$ ; Kurve 2: Spektrum von  $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NCS})_3]$ ; Kurve 3: Spektrum von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ . o = isosbestische Punkte.

Tabelle 2. Komplexkonstanten von Kobaltthiocyanaten in organischen Lösungsmitteln.

	$K_n$	Tributylphosphat	Cyclohexanon	Isobutylmethylketon
Bjerrum-Methode	$K_3$	$2.5 \cdot 10^4$	$3.4 \cdot 10^4$	$2.4 \cdot 10^4$
	$K_4$	$1.9 \cdot 10^2$	$6.5 \cdot 10^3$	$7.1 \cdot 10^3$
Newman-Hume-Methode	$K_3$	$2.4 \cdot 10^4$	$3.3 \cdot 10^4$	$2.5 \cdot 10^4$
	$K_4$	$2.0 \cdot 10^2$	$6.1 \cdot 10^3$	$7.0 \cdot 10^3$
Methode der isosbestischen Punkte	$K_3$	$3 \cdot 10^4$	—	—
	$K_4$	$1.9 \cdot 10^2$	—	—

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Die Komplexkonstanten  $K_4$  sind in Cyclohexanon und Isobutylmethylketon um den Faktor 30 bis 50 größer als in Tributylphosphat. Dadurch findet die Beobachtung, daß von verschiedenen Solventien verschiedene Verbindungen<sup>[29]</sup> extrahiert werden, auch eine quantitative Bestätigung. Mit hochaktiven Lösungsmitteln ist die Anzahl der anorganischen Liganden geringer, d.h., daß anorganische Liganden durch das Solvensmolekül verdrängt werden können.

Aus den  $K_n$ -Werten läßt sich auch die prozentuale Verteilung der Thiocyanatkomplexe in Abhängigkeit von der Ammoniumthiocyanat-Konzentration berechnen. Im Gleichgewicht mit der wäßrigen Phase tritt die Verbindung  $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NCS})_3]$  in Tributylphosphat maximal zu 85 Mol.-%, in Cyclohexanon zu 53 und in Isobutylmethylketon zu 47% auf.

## 5. Untersuchung anderer Extraktionssysteme

Wie bereits mehrfach erwähnt, bereitet die Anwendung der besprochenen Methoden auf das System Kobaltthiocyanat – organisches Solvens besondere Schwierigkeiten. Bei Untersuchungen über die Extraktion anderer Metalle, die wir in Anlehnung an das Periodensystem durchführten, waren die Bedingungen zur Anwendung dieser Methoden wesentlich günstiger. Die Zusammensetzung der extrahierten Spezies ist in Tabelle 3 enthalten.

## 6. Analytische Anwendungen

Bei Kenntnis der extrahierten Verbindung lassen sich die Gleichgewichtskonstanten von Verteilungsreaktionen berechnen. Diese  $K_D$ -Werte sind im Bereich verdünnter Lösungen ein exakter Ausdruck für das Extraktionsvermögen organischer Solventien, besonders dann, wenn man extrahierte Verbindungen von gleichem Formeltyp vergleicht, z.B. die Komplexe

Tabelle 3. Zusammenstellung extrahierter Verbindungen (Cyclo = Cyclohexanon, TBP = Tributylphosphat).

Zentralatom	Solvens (S)	Extrahierte Verbindungen	Lit.
CuI	TBP	$[\text{Cu}_2\text{J}_3]^- \cdot 3\text{S}$	[30]
Ag	Cyclo	$[\text{Ag}_2\text{J}_3]^- \cdot 2\text{S}$	[30]
	TBP	$[\text{Ag}_2\text{J}_3]^- \cdot 2\text{S}$	[30]
AuIII	TBP	$[\text{AuCl}_4]^- \cdot 3\text{S}$	[30, 31]
Zn	Cyclo	$\text{ZnJ}_2 \cdot 2\text{S}, \text{Zn}(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{S},$ $[\text{ZnJ}_3]^- \cdot 3\text{S}, [\text{Zn}(\text{NCS})_3]^- \cdot 3\text{S}$	[32]
	TBP	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{S}, \text{ZnJ}_2 \cdot 2\text{S},$ $\text{Zn}(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{S}, [\text{Zn}(\text{NCS})_3]^- \cdot 3\text{S}$	[32]
Cd	Cyclo	$\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{S}, [\text{CdJ}_3]^- \cdot 3\text{S}$	[32]
	TBP	$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{S}, \text{CdJ}_2 \cdot 2\text{S},$ $\text{Cd}(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{S}, [\text{Cd}(\text{NCS})_3]^- \cdot 3\text{S}$	[32]
Hg	Cyclo	$\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{S}, \text{HgCl}_2 \cdot 2\text{S},$ $\text{Hg}(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{S}, [\text{HgJ}_3]^- \cdot \text{S},$ $[\text{HgCl}_3]^- \cdot \text{S}, [\text{Hg}(\text{NCS})_3]^- \cdot 3\text{S}$	[32]
	TBP	$\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{S}, \text{HgCl}_2 \cdot 2\text{S},$ $\text{Hg}(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{S}, [\text{HgJ}_3]^- \cdot \text{S},$ $[\text{HgCl}_3]^- \cdot \text{S}, [\text{Hg}(\text{NCS})_3]^- \cdot 3\text{S}$	[32, 33]
Ga	Cyclo	$[\text{GaCl}_4]^- \cdot 2\text{S}$	[34]
	TBP	$[\text{GaCl}_4]^- \cdot 2\text{S}, \text{Ga}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{S},$ $[\text{Ga}(\text{NCS})_4]^- \cdot 2\text{S}$	[34]
In	Cyclo	$[\text{InJ}_4]^- \cdot 2\text{S}$	[34]
	TBP	$[\text{InCl}_4]^- \cdot 2\text{S}, [\text{InJ}_4]^- \cdot 2\text{S},$ $\text{In}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{S}, [\text{In}(\text{NCS})_4]^- \cdot 2\text{S}$	[34]
Ti	Cyclo	$[\text{TiCl}_4]^- \cdot 2\text{S}, [\text{TiJ}_4]^- \cdot x\text{S},$ $\text{TiJ}_3 \cdot x\text{S}$	[34]
	TBP	$\text{TiCl}_3 \cdot \text{S}$	[34]
Sc	TBP	$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{S}$	[36]
Sn	TBP	$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{S}$	[37]
Ti	TBP	$\text{TiCl}_4 \cdot \text{TBP}, \text{TiCl}_4 \cdot 2\text{TBP}$	[38]
Zr	TBP	$\text{Zr}(\text{OH})_2\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{TBP} \cdot \text{HCl}),$ $[\text{ZrO}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{TBP}]_x,$ $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{S}$	[39,40]
Hf	TBP	$\text{Hf}(\text{OH})_2\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{TBP} \cdot \text{HCl}),$ $[\text{HfO}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{TBP}]_x$	[39]
Bi	Cyclo	$\text{BiJ}_3 \cdot 3\text{S}$	[29]
	TBP	$\text{BiJ}_3 \cdot 3\text{S}$	[29]
V	TBP	$\text{HVO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{S}$	[41]
Cr	TBP	$\text{HCrO}_3\text{Cl} \cdot 2\text{S}, \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{S}$	[32, 41]
Mo	TBP	$\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{S}$	[32, 41]
W	TBP	$\text{WO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{S}$	[32, 41]
U	TBP	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{S}, \text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{S}$	[43, 47]
Re	TBP		[48]
Fe	Cyclo	$\text{Fe}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{S}$	[5]
	TBP	$\text{FeCl}_3 \cdot 3\text{S}, [\text{FeCl}_4]^- \cdot 2\text{S},$ $\text{Fe}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{S}$	[29, 44]
Co	Cyclo	$[\text{Co}(\text{NCS})_2 \cdot x\text{S}],$ $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NCS})_3] \cdot x\text{S},$ $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{NCS})_4] \cdot x\text{S}$	[42]
	TBP	$\text{CoCl}_2 \cdot x\text{S}, [\text{CoCl}_3]^- \cdot x\text{S},$ $[\text{Co}(\text{Cl}_4)]^- \cdot x\text{S}, \text{Co}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{S},$ $\text{Co}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{TBP},$ $[\text{Co}(\text{NCS})_3]^- \cdot 3\text{S},$ $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-} \cdot 4\text{S}$	[42]
Ru	TBP	$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{S},$ $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{S}$	[45]
Rh	TBP		[49]
PtII	TBP	$\text{H}[\text{PtCl}_3] \cdot 3\text{S}$	[49]
Lanthanoide (M)	TBP	$\text{M}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{S}, \text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{S}$	[35, 36]
Actinoide (M)	TBP	$\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{S}, \text{M}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{S},$ $\text{MO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{S}$	[9, 46]

[29] H. Specker, E. Jackwerth u. G. Hövermann, Z. analyt. Chem. 177, 10 (1960).

[30] H. Specker u. W. Pappert, Z. anorg. allg. Chem. 341, 287 (1965).

[31] D. G. Tuck, J. inorg. nuclear. Chem. 11, 164 (1959).

[32] H. Specker, Z. analyt. Chem. 197, 109 (1963).

[33] J. E. D. Davies u. D. A. Long, J. chem. Soc. (London) A 1968, 2564.

[34] K. Henning u. H. Specker, Z. analyt. Chem. 241, 81 (1968).

[35] H. Yoshida, J. inorg. nuclear Chem. 24, 4257 (1962).

[36] E. Hesford, E. E. Jackson u. H. A. C. McKay, J. inorg. nuclear Chem. 9, 279 (1959).

[37] H. Specker u. G. Graffmann, Z. analyt. Chem. 228, 401 (1967).

[38] J. E. D. Davies u. D. A. Long, J. chem. Soc. (London) A 1968, 2560.

[39] W. Lennemann, Dissertation, Universität Bochum 1967.

[40] A. M. Reznik, A. M. Rozen u. S. S. Korovin, Radiochemistry (engl. Übersetzung von Radiochimija) 5, 40 (1963).

[41] K. H. Arend u. H. Specker, Z. anorg. allg. Chem. 333, 18 (1964).

[42] H. Specker u. G. Werding, Z. analyt. Chem. 200, 337 (1964).

[43] T. V. Healy u. H. A. C. McKay, Trans. Faraday Soc. 52, 633 (1956).

[44] H. Specker u. M. Cremer, Z. analyt. Chem. 167, 110 (1959).

[45] J. M. Fletcher, C. E. Lyon u. A. G. Wain, J. inorg. nuclear Chem. 27, 1841 (1965).

[46] G. F. Best, H. A. C. McKay u. P. R. Woodgate, J. inorg. nuclear Chem. 4, 315 (1957).

[47] A. S. Kertes u. M. Halpern, J. inorg. nuclear Chem. 16, 308 (1961).

[48] A. Beck u. A. S. Kertes, Bull. Res. Council. Isr. A 9, 249 (1960).

[49] E. W. Berg u. W. Senn, Analytica chim. Acta (Amsterdam) 19, 109 (1958).

von Jodiden der Metalle der zweiten Nebengruppe mit Tributylphosphat. Arbeitet man bei Gesamtionenstärken  $J < 0.01$  und identischen Ausgangskonzentrationen an Metallsalz- und Halogenidlösung sowie Mineralsäure und Solvens, so erhält man Größen, die bei gegebener Temperatur thermodynamische Konstanten darstellen und die den bei willkürlichen Konzentrationen gewonnenen Verteilungskoeffizienten vorzuziehen sind. Diese Ergebnisse lassen sich nur dann auf den Bereich analytischer Konzentrationen ( $J > 0.01$ ) übertragen, wenn die Aktivitätskoeffizienten aller Partner eines Verteilungssystems bekannt sind. Das ist jedoch bei wässrigen Lösungen nur selten, bei organischen Solventien gar nicht der Fall.

Dennoch stehen die im Bereich idealer Lösungen ermittelten Verteilungskonstanten in guter Übereinstimmung mit dem Verteilungsverhalten von Metallen im Bereich hoher Konzentrationen der Partner der wässrigen und organischen Phase und können daher zu einer Systematik anorganischer Verteilungssysteme herangezogen werden.

Die Konstanten wurden nach der logarithmischen Methode (Ordinatenabschnitt) und der Geradenmethode nach *Asmus* (Ordinatenabschnitt und Steigung) berechnet [11].

In Tabelle 4 ist eine Auswahl der gefundenen  $K_D$ -Werte zusammengestellt; sie geben das beobachtete Verteilungsverhalten sehr gut wieder. Zur Ergänzung wurden die Verteilungsenthalpien einiger Systeme gemessen [50, 51]. Die Verteilungskonstanten und -enthalpien können, wie zu erwarten ist, miteinander korreliert werden.

Aufgrund der Verteilungskonstanten lassen sich analytische Anwendungen voraussagen. Die fraktionie-

Tabelle 4.  $K_D$ -Wert und Verteilungsenthalpie als Maß für das Verteilungsverhalten eines Elements (TAP = Triämylphosphat; MIBK = Isobutylmethylketon; TBP und Cyclo s. Tabelle 3).

	$K_D$ -Wert		$-\Delta H_{293}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
	Geradenmethode	log-Methode	
$\text{BiJ}_3 \cdot 3\text{TBP}$	$6 \cdot 10^8$	$4.3 \cdot 10^8$	$6.8 \pm 0.1$
$\text{BiJ}_3 \cdot 3\text{TAP}$	$4.5 \cdot 10^7$	$1.5 \cdot 10^7$	—
$\text{BiJ}_3 \cdot 3\text{Cyclo}$	$2.8 \cdot 10^4$	—	$4.9 \pm 0.15$
$\text{Li}(\text{BiJ}_4) \cdot 2\text{MIBK}$	$5 \cdot 10^1$	—	$3.4 \pm 0.1$
$\text{Fe}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{TBP}$	$1 \cdot 10^9$	$7.3 \cdot 10^8$	$8.3 \pm 0.2$
$\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{TBP}$	$5.8 \cdot 10^{11}$	$7.3 \cdot 10^{11}$	$10.1 \pm 0.2$
$\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{Cyclo}$	—	$8.2 \cdot 10^8$	$7.0 \pm 0.1$
$\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{MIBK}$	$1.1 \cdot 10^8$	$2.4 \cdot 10^8$	$5.9 \pm 0.1$
$\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{TBP}$	—	$8 \cdot 10^4$	$5.5 \pm 0.2$
$\text{ZnJ}_2 \cdot 2\text{TBP}$	—	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$4.7 \pm 0.2$
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$	—	—	$6.2 \pm 0.2$

[50] A. Kettrup u. H. Specker, Z. analyt. Chem. 230, 241 (1967).

[51] A. Kettrup u. H. Specker, Z. analyt. Chem. 240, 1 (1968).

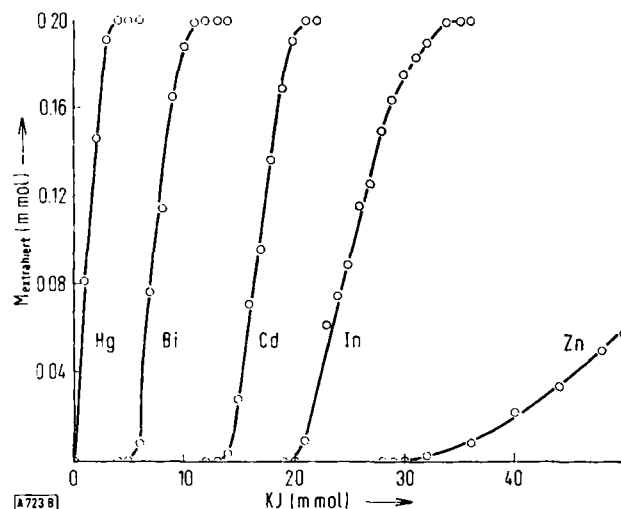


Abb. 8. Extraktionsfolge einiger Jodide mit Cyclohexanon als Solvens. Vorgelegte Mengen  $0.2\text{ mmol Hg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$ .

rende Extraktion von Quecksilber, Wismut, Cadmium, Zink und Indium, die in Abbildung 8 dargestellt wird, ist ein eindrucksvolles Beispiel dafür.

$\text{HgJ}_2$  und  $[\text{HgJ}_3]^-$  werden mit hohen Verteilungskonstanten extrahiert; darauf beruht eine sehr selektive extraktive Abtrennung des Quecksilbers von fast allen anderen Elementen [52]. In derselben Weise lassen sich Spurenelemente in Wismut anreichern [53]. Das gleiche Prinzip wird bei der Spurenanreicherung in Roheisen und Stählen bei der Extraktion der Chloride mit Tributylphosphat angewendet [54]; auch das Problem, sehr kleine Gehalte von Zinn ( $< 10^{-3}\%$ ) in Stählen zu bestimmen, wurde auf diese Weise gelöst [37]. Grundsätzlich lassen sich aus den Verteilungskonstanten die praktischen Verteilungskoeffizienten und daraus der Verteilungsgrad [13] berechnen, wenn nur eine Verbindung mit hoher Verteilungskonstante extrahiert und der anionische Ligand in der wässrigen Phase oder das aktive Lösungsmittel in der organischen Phase vorgegeben wird.

*Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Stifterverband für die Deutsche Wissenschaft (Hibernia AG und Scholven-Chemie) für die mehrjährige Unterstützung unserer Arbeiten.*

Eingegangen am 3. Dezember 1968 [A 723]

[52] E. Jackwerth u. H. Specker, Z. analyt. Chem. 177, 327 (1960).

[53] E. Jackwerth, Z. analyt. Chem. 211, 254 (1965).

[54] H. Specker u. R. Shirodker, Z. analyt. Chem. 214, 401 (1965).