

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XVII. Mitteilung: L. MAIER, *Helv.* **48**, 133 (1965).
[2] L. MAIER, Preparation and Properties of Primary, Secondary and Tertiary Phosphines in «Progress in Inorganic Chemistry», editor F. A. COTTON, Interscience Publ. Inc., New York, N.Y. 1963, Vol. V, Seite 27.
[3] K. ISSLEIB & D. W. MÜLLER, *Chem. Ber.* **92**, 3175 (1959).
[4] H. COATES & P. A. T. HOYE, *Brit. Pat.* 842593 (1960); *Chem. Abstr.* **55**, 4363c (1961).
[5] H. COATES & P. A. T. HOYE, DPA 1096905 (1961).
[6] L. MAIER, Veröffentlichung in Vorbereitung.
[7] K. ISSLEIB & L. BALDAUF, *Pharm. Zentralhalle* **99**, 329 (1960).

111. Flotation und Koordinationschemie. Über eine Methode zur Anreicherung von Ga^{3+}

von H. Seiler und H. Erlenmeyer

(5. V. 65)

Die Vorstellung, dass die spezifische Adsorption einer Ligandstruktur aufweisenden Verbindung an den Grenzflächen eines Minerals mit den heterogenen Gleichgewichten zusammenhängt, die ein im Mineral vorhandenes Kation mit einem solchen Liganden auszubilden vermag, hatte früher [1] zu der Untersuchung der Flotation von Mineralien mit Oxin einerseits und mit 4-Hydroxybenzthiazol andererseits als Sammler, d. h. als spezifisch die Grenzfläche des Minerals besetzender Verbindung, geführt.

Die beiden Reagentien zeigen analytische Unterschiede, indem wohl Oxin, aber nicht 4-Hydroxybenzthiazol, mit Ionen wie Mg^{2+} , W^{6+} , Ti^{4+} schwerlösliche Niederschläge ergibt, während bei anderen Ionen, z. B. Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , durch beide Verbindungen schwerlösliche Ausfällungen erzielt werden. Bei Flotationsversuchen wurde eine sammelnde Wirkung der beiden Verbindungen entsprechend diesen analytischen Gegebenheiten nur bei den Mineralien beobachtet, deren Kationen schwerlösliche Niederschläge ergeben.

Wie MERRIT [2] und IRVING [3] zeigten, bilden in 2-Stellung substituierte 8-Hydroxychinoline keine unlöslichen Chelate mit Al^{3+} , wohl aber mit anderen Ionen wie Ga^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 1).

Die Vermutung, dass bei der Ausfällung der bei der Aufarbeitung von Aluminiummineralien anfallenden Aluminat-Laugen, die nach analytischen Untersuchungen ca. 0,2% Gallium enthalten, jene Partikel, die besonders Gallium-Ionen in der Grenzfläche aufweisen, von der Mehrheit der vorwiegend mit Aluminium-Ionen besetzten Partikeln verschieden sind, hat uns dazu geführt zu prüfen, ob zu dem komplexchemisch verschiedenen Verhalten der Ionen von Aluminium und Gallium gegenüber 2-Methyl-8-hydroxy-chinolin eine Entsprechung in Flotationsversuchen zu ermitteln ist.

1) Der Unterschied ist vermutlich durch die sehr verschiedenen Ionenradien von Al^{3+} einerseits und den übrigen Ionen andererseits und die damit gegebene Möglichkeit von sterischer Störung des Liganden bedingt.

Zu diesem Zweck wurden die Oxidhydrate bei verschiedenen pH-Werten aus der Aluminat-Lauge ausgefällt, wobei je nach pH grössere oder kleinere Partikeln erhalten wurden. Auf Grund der Analyse der jeweiligen Flotationsprodukte erwies sich ein Fällungs-pH von 4 als optimal. Bei diesem pH werden die Oxidhydrate in sehr feinen Partikeln ausgeschieden, wobei Präparate mit grosser Oberfläche resultieren. Zur Flotation wurde die Trübe auf dasselbe pH eingestellt, um eine nachträgliche Vergrößerung der Teilchen zu verhindern. Dieses pH gewährleistet auch die Ausbildung des pH-abhängigen Ga-2-Methyl-8-hydroxy-chinolin-Komplexes:



Wesentliche Faktoren für die Flotation und deren Selektivität sind Trübedichte und Grundelektrolytgehalt. Je höher die Trübedichte, desto sicherer die Ausbildung eines stabilen, tragenden Schaumes, welcher für das Aufschwimmen notwendig ist. Bei zu geringer Trübedichte bricht der Schaum zusammen und kann nur noch durch erhöhte Gaszufuhr aufrechterhalten werden, wodurch aber das gesamte Material zum Schwimmen gebracht wird, d. h. die Selektivität verloren geht. Letzteres ist aber auch bei zu grosser Trübedichte der Fall, da sich dann zuviel Begleitmaterial, in unserem Falle $\text{Al}(\text{OH})_3$, im Spumat befindet. Es zeigte sich nun, dass man durch geeignete Wahl der Grundelektrolytkonzentration einen stabilen Schaum erhalten kann, ohne die Trübedichte zu gross zu machen.

Nach Zugabe des Sammlers – 1 ml einer 3-proz. Lösung von 2-Methyl-8-hydroxy-chinolin in 2N Essigsäure – wurde 1 Min. konditioniert (Rühren mit geschlossener Luftzufuhr), sodann wurden 5 Tropfen Terpeneol als Schäumer zugesetzt. Der gebildete Schaum war stabil. In dem so gewonnenen Spumat war das Gallium um den Faktor 3 angereichert.

Die einzelnen Fraktionen von Spumat und Berge wurden zuerst semiquantitativ mittels Dünnschichtchromatographie untersucht. Diese Methode gestattet eine erste rasche, grobe Abschätzung ohne grossen apparativen Aufwand [4]. Da eine genaue kolorimetrische Bestimmung von Ga in Gegenwart grosser Mengen Al sehr zeitraubend ist, wurden nur die eine deutliche Anreicherung an Gallium aufweisenden Fraktionen mit dieser Methode analysiert. Nach der Reduktion etwa vorhandener Fe^{3+} -Ionen mittels NaHSO_3 wurde der $[\text{GaCl}_6]^{3-}$ -Komplex mit Äther extrahiert. Aluminium bildet keinen entsprechenden ätherlöslichen Chlorokomplex. Ga^{3+} wurde dann in Wasser rückextrahiert, letztere Lösung auf pH 9 eingestellt und mit KCN zur Maskierung störender Ionen versetzt; sodann wurde das Gallium in Form seines Oxin-Komplexes in Chloroform extrahiert. Diese Lösung wurde sodann bei 400 nm kolorimetriert.

Als weitere empfindliche und genaue Bestimmungsmethode von Ga neben viel Al erwies sich die Aktivierungsanalyse. Das natürliche Gemisch von Ga enthält 2 stabile Isotope mit folgenden kernphysikalischen Eigenschaften:

	$f(\%)$	$\sigma(n, \gamma)$
^{69}Ga	60,16	1,4 barn
^{71}Ga	39,84	4,0 barn
$^{69}\text{Ga} + n \longrightarrow$	$^{70}\text{Ga} + \gamma$	$t/2 = 21,1 \text{ Min.}$
$^{71}\text{Ga} + n \longrightarrow$	$^{72}\text{Ga} + \gamma$	$t/2 = 14,8 \text{ Std.}$

Da die zu analysierenden Proben ausser Al und Ga auch noch beträchtliche Mengen an Na enthielten, konnte nur das Isotop ^{72}Ga zur Bestimmung herangezogen werden: ^{70}Ga , welches infolge seiner grösseren Häufigkeit und geringeren Halbwertszeit in grösserem Umfang entsteht, ist hauptsächlich β -Strahler; die Emission der verschiedenen γ -Quanten erfolgt nur in weniger als 1% der Zerfälle. Eine Messung der β -Strahlung ist jedoch ausgeschlossen, da das bei der Aktivierung entstehende ^{24}Na ebenfalls β -Strahler ist.

Mit Hilfe eines γ -Spektrometers lässt sich hingegen das ebenfalls entstehende ^{72}Ga gut bestimmen. Wir werteten besonders die γ -Emission von 2,2 MeV aus, die in 28,7% der Zerfälle stattfindet. Hierbei interferiert ^{24}Na nicht. Nimmt man die Messung sofort nach Bestrahlungsende vor, so stört ^{56}Mn , welches aus dem immer als Verunreinigung vorhandenen Mangan entsteht. ^{56}Mn hat aber eine Halbwertszeit von nur 2,5 Std., so dass bereits mit einer Wartezeit von 10 Std. nach Bestrahlungsende diese Störungsquelle ausgeschaltet werden kann.

Die Analysensubstanz wurde zusammen mit Vergleichsproben bekannten Ga-Gehalts im Kernreaktor unter gleichen Bedingungen bestrahlt. Die Messungen wurden mit einem Einkanal- γ -Spektrometer ausgeführt. Die mit dieser Vergleichsmethode ermittelten Ga-Gehalte stimmten mit den auf kolorimetrischem Weg gefundenen Werten überein.

Experimentelles. – 1. *Flotationstrübe*: 200 ml Aluminatlauge, entsprechend 36 g Oxidhydrat, wurden mit konz. HCl unter starkem Rühren auf pH 4 gebracht und mit 6 m NaCl auf 1000 ml verdünnt, was eine Grundlektrolyt-Konzentration von ca. 3 m an NaCl ergab.

2. *Sammler*: Auf 1000 ml der oben beschriebenen Trübe wurde 1 ml einer 3-proz. Lösung von 2-Methyl-8-hydroxy-chinolin in 3 m Essigsäure zugesetzt. Nach Zugabe des Sammlers wurde 1 Min. bei 2000 U/Min. konditioniert.

3. *Schäumer*: 5 Tropfen Terpeneol.

4. *Flotationsapparatur*: WEDAG-Standard-Zelle, Laborausführung mit stufenlos regelbarer Umdrehungszahl und Gaszufuhr.

5. Die *semiquantitative Kontrolle* der Flotationsprodukte wurde dünnschichtchromatographisch auf Kieselgel-Schichten mit einer Mischung aus 100 ml frisch dest. Aceton und 0,5 ml konz. HCl als Fließmittel durchgeführt. Hierbei wandert Ga^{3+} gegen die Front, während Al^{3+} am Startfleck zurückbleibt. Der Nachweis von Ga^{3+} und Al^{3+} wurde durch Besprühen mit einer 0,5-proz. Lösung von Oxin in 60-proz. Äthanol und anschliessende Behandlung mit NH_3 -Gas ausgeführt. Beide Ionen ergeben so beim Betrachten im UV.-Licht hell fluoreszierende Flecke. Laufzeit der Chromatogramme durchschnittlich 10–15 Min.

6. *Kolorimetrische Ga-Bestimmung*: Das zu analysierende Material wurde bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Je 200,0 mg wurden in Salzsäure (1:1) gelöst und auf 250 ml verdünnt. 25 ml dieser Lösung wurden nach Zusatz von 2 ml einer 5-proz. Lösung von NaHSO_3 2 mal mit je 25 ml Peroxid-freiem Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte wurden 2 mal mit je 2 ml Salzsäure (1:1) gewaschen. Anschliessend wurde Ga 3 mal mit dest. Wasser (2 mal 10 ml, 1 mal 5 ml) rückextrahiert. Durch Erwärmen wurde der im Wasser gelöste Äther ausgedampft, dann wurde mit 1 Tropfen Phenolphthalein und darauf mit NH_3 (1:1) bis zum Farbumschlag versetzt. Die alkalische Lösung wurde in einem kleinen Scheidetrichter mit 5 ml 10-proz. KCN-Lösung und 20 ml einer 1-proz. Lösung von Oxin in Chloroform versetzt. Der Ga-Oxin-Komplex löst sich mit gelber Farbe in Chloroform. Nach gutem Durchschütteln und Abtrennung der organischen Phase wurde letztere im Kolorimeter bei 400 nm gemessen.

Eichstandard-Lösung: Eine Lösung von 37,2 mg Ga in HCl (1:1) wurde auf 1000 ml verdünnt. 75 ml dieser Lösung wurden hierauf wiederum auf 1000 ml verdünnt. 1 ml dieser Standardlösung entspricht 2,79 μg Ga.

Messresultate: a) Ausgangsmaterial		
	0,2000 g/250 ml, davon 25 ml bestimmt	$E = 0,287$
b) Standardlösung		
	10 ml = 27,9 μg Ga	$E = 0,200$
	25 ml = 69,75 μg Ga	$E = 0,501$
c) Spumat		
	0,2000 g/250 ml, davon 25 ml bestimmt	$E = 0,830$

Hieraus berechnen sich die Gehalte an Ga des Ausgangsmaterials zu 0,200% und des Spumats zu 0,578%.

7. Die *Neutronenbestrahlung* für die Aktivierungsanalyse wurde im Null-Energie-Reaktor des Physikalischen Instituts der Universität Basel vorgenommen. Bestrahlt wurde während 2 Std. 0,2 g Oxidhydrat entsprechend 0,4 mg Ga, resp. 0,2 g Spumat entsprechend 1,16 mg Ga, bei einem Flux von $3 \cdot 10^{10} \text{ n} \cdot \text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$. Nach einer Wartezeit von 14 Std. wurde mit einem Einkanal- γ -Spektrometer die γ -Emission des ^{72}Ga mit einer Energie von 2,2 MeV ausgewertet. Gleichzeitig wurden Eichproben mit bekanntem Ga-Gehalt mitbestrahlt. Die Berechnung erfolgte nach $A_A : A_E = G_A : G_E$ (A_A = Aktivität der Analysenprobe, A_E = Aktivität der Eichprobe, G_A = Menge Ga in der Analysenprobe, G_E = Menge Ga in der Eichprobe).

Wir danken Herrn cand. phil. H. J. ENDERLE für seine tätige Hilfe beim Zustandekommen dieser Arbeit. Für die Durchführung der Neutronen-Bestrahlungen danken wir Herrn Prof. Dr. P. HUBER, Vorsteher des Physikalischen Instituts der Universität Basel.

SUMMARY

Ga has been enriched by a factor 3 in Al-ores by flotation using 2-methyl-8-hydroxy-quinoline as collector. The Ga was assayed by colorimetry and by activation analysis.

Institut für Anorganische Chemie
der Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. ERLÉNMEYER, J. V. STEIGER & W. THEILHEIMER, *Helv.* **25**, 511 (1942).
- [2] L. L. MERRIT & J. K. WALKER, *Ind. Engng. Chemistry, Analyt. Ed.* **76**, 387 (1944); L. L. MERRIT, *Record chem. Progress* **70**, 59 (1949).
- [3] H. IRVING, E. J. BUTLER & M. F. RING, *J. chem. Soc.* **1949**, 1489.
- [4] H. & M. SEILER, *Helv.* **44**, 939 (1961).

112. Über den sterischen Bau der pentacyclischen Chromkomplexe aus 1,2-Di-(2-amino-benzolsulfonamido)-äthan bzw. 1,3-Di-(2-amino-benzolsulfonamido)-propan \rightarrow β -Naphthol

von G. Schetty

(6. V. 65)

Wir haben früher Disazofarbstoffe der Formel II durch Kuppeln der tetrazotierten Diamine I mit einer in *o*-Stellung zu einer Hydroxygruppe kuppelnden passiven Komponente dargestellt und auf ihre Chromierbarkeit untersucht; es wurde dabei festgestellt, dass sie als sechszählige Liganden fungieren, die koordinativ gesättigte Chromkomplexe auszubilden imstande sind [1]. Dem Chromkomplex aus Farbstoff IIa ($X = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$, β -Naphthol als Kupplungskomponente) hatten wir die Formel