

43. Das Zweiphasensystem Oxinschmelze/Wasser zwischen 75 und 100°

von Balazs Magyar und Heinz Vonmont

Laboratorium für anorganische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule,
Universitätsstrasse 6, 8092 Zürich

(10.XI.77)

The two phase system oxine melt/water between 75 and 100°

Summary

The density, mutual solubility of oxine and water were determined. Using these data the volumes of the coexisting phases can be calculated from the originally weight-in quantity of oxine and water in extraction experiments. The acidity constants of oxine between 65 and 95° were also determined and the temperature dependence of the pK -values is discussed.

Einleitung. - 8-Hydroxychinolin (Oxin, HL) bildet mit vielen Metallionen M^{n+} elektrisch neutrale Komplexe ML_n , welche im Wasser sehr schlecht und in einigen organischen Lösungsmitteln, insbesondere in Chloroform, recht gut löslich sind. Eine Oxinlösung in $CHCl_3$ wird daher sehr oft für die Extraktion von Metallionen aus verdünnten Lösungen eingesetzt [1]. Da die bevorzugte Koordinationszahl der meisten zweiwertigen Ionen der Übergangsmetalle 6 ist, sind die elektrisch neutralen Komplexe ML_2 koordinativ noch nicht gesättigt. ML_2 bildet demzufolge Hydrate $ML_2 \cdot 2 H_2O$ bzw. Solvate $ML_2(H_2O, SM)$ und $ML_2(SM)_2$, wenn das Metallion $M(II)$ aus der wässrigen Lösung ausgefällt bzw. in Gegenwart geeigneter Solvatmolekeln SM extrahiert wird. Da $ML_2 \cdot 2 H_2O$ nicht nur im Wasser sondern gewöhnlich auch in organischen Lösungsmitteln schlecht löslich ist, muss ihre Entstehung bei der Extraktion der Metallionen verhindert werden. Verwendet man konzentrierte Lösungen von HL in $CHCl_3$ so tritt in vielen Fällen das Oxin als Solvatmolekel auf. Die Solvate $ML_2(H_2O, HL)$ und insbesondere $ML_2(HL)_2$, wie z. B. $CdL_2(HL)_2$ [2], sind in organischen Lösungsmitteln viel besser löslich als die Hydrate $ML_2 \cdot 2 H_2O$.

Einer anderen Schwierigkeit begegnet man bei der Extraktion von Metallionen, welche sehr langsame Ligandaustauschreaktionen eingehen, wie z. B. Cr(III). Solche Metallionen können mit einer Oxinlösung bei gewöhnlichen Raumtemperaturen nicht extrahiert werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann jedoch durch Erhöhung der Temperatur auf 90 bis 100° so stark erhöht werden, dass eine genügend schnelle Extraktion der Metallionen erfolgt [3-6]. Zweckmässigerweise verwendet man hierbei das geschmolzene Oxin gleichzeitig als Ligandenlieferant, Puffersubstanz und organische Phase (Index «o»). Da die Kenngrössen, wie die Zusammen-

setzung und Dichte der koexistierenden Phasen sowie die pK -Werte des Oxins bei Temperaturen zwischen 75 und 100° für die Interpretation von Verteilungsgleichgewichten der Metallionen wichtig sind, und nach unseren Kenntnissen bisher noch nicht bestimmt wurden, haben wir dieses Zweiphasensystem untersucht.

Diskussion. - Bei der Bestimmung von Extraktionsausbeuten $V_o[M]_{t,o}/(V_o[M]_{t,o} + V_w[M]_{t,w})$ müssen die Phasenvolumina V_o und V_w bekannt sein. Da eine Volumenmessung bei Extraktionstemperaturen von 75 bis 100° nicht problemlos ist, berechnet man diese zweckmässigerweise aus den Daten der *Tabelle 1* und aus der Einwaage $G(H_2O)$ bzw. $G(HL)$ des eingesetzten Wassers bzw. Oxins mit Hilfe der folgenden Beziehungen:

$$V_o = (1/d_o D)[G(HL) \cdot (1-W(HL)_w) - G(H_2O) \cdot W(HL)_w] \quad (1)$$

$$V_w = (1/d_w D)[G(H_2O) \cdot (1-W(H_2O)_o) - G(HL) \cdot W(H_2O)_o] \quad (2)$$

mit

$$D = [(1-W(HL)_w)(1-W(H_2O)_o) - W(H_2O)_o \cdot W(HL)_w] \quad (3)$$

Die berechneten Phasenvolumina stimmen mit den experimentellen Werten nur dann genau überein, wenn die Konzentrationen eventuell vorhandener Begleitstoffe klein sind. Starke Säuren bzw. Basen verursachen eine starke Zunahme der Löslichkeit (s. *Tabelle 2*), da die Oxinmolekel HL protoniert bzw. deprotoniert wird und die Salze der entstehenden Ionen H_2L^+ bzw. L^- viel besser als HL im Wasser löslich sind. Die «Inertsalze» KCl und KNO_3 zeigen einen ausgeprägten Aussalzungseffekt.

Die pK_1 -Werte zeigen die übliche Temperaturabhängigkeit, d.h. dass die pK_1 -Werte mit der reziproken Temperatur ($1/T$) linear zunehmen. Die Literaturdaten [8-13] (s. auch die Zahlen neben den Symbolen in der *Figur*) streuen jedoch

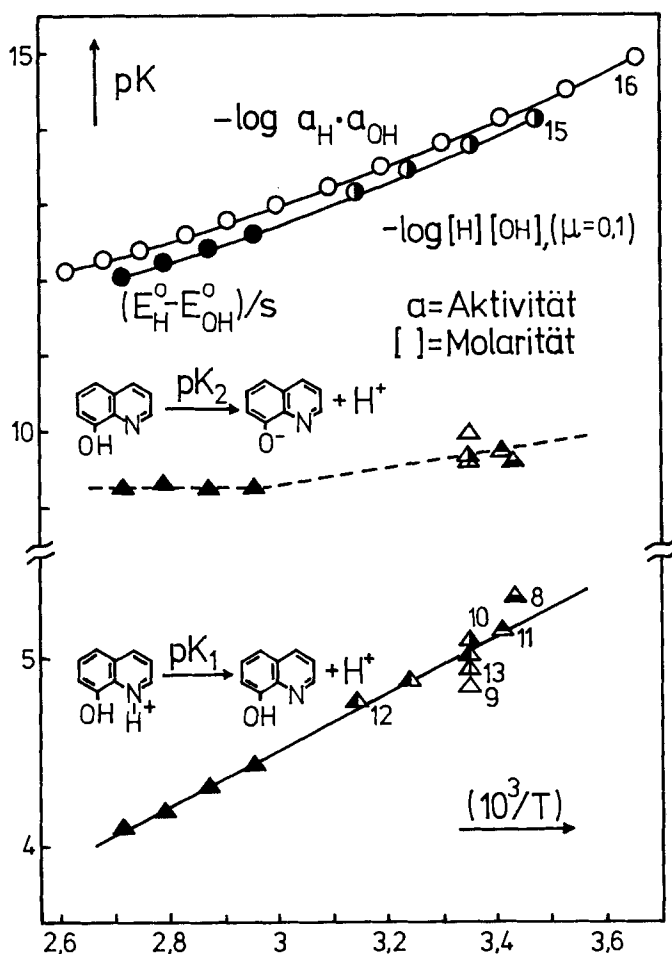
Tabelle 1. Zusammensetzung und Dichte der koexistierenden Phasen im System Oxinschmelze/Wasser und pK -Werte des Oxins bei verschiedenen Temperaturen (die Zahlen in Klammern bedeuten den mittleren Vertrauensbereich (95%) der vor der Klammer stehenden Grösse)

Temperatur [°C ± 0.3]	65	75	80	85	90	95	100
$10^2 \cdot W(H_2O)_o$ [% ± 0.04]	-	1,22	1,35	1,37	1,50	1,65	1,86
$10^2 \cdot W(HL)_w$ [% ± 0.002]	-	0,449	0,452	0,492	0,546	0,610	0,645
d_o [g/cm ³ ± 0.002]	-	1,167	1,164	1,161	1,154	1,155	1,153
d_w [g/cm ³ ± 0.004]	-	0,976	0,977	0,976	0,973	0,969	0,970
$10^2 \cdot [HOX]_{w,t}$ [± 0.01]	-	3,02	3,04	3,31	3,66	4,07	4,33
pK_1 [± 0.01, $\mu = 0,1$]	4,43	4,32	-	4,19	-	4,10	-
pK_2 [± 0.02, $\mu = 0,1$]	9,24	9,25	-	9,30	-	9,25	-

Tabelle 2. Einfluss verschiedener Stoffe auf die Löslichkeit des Oxins bei 100° und beim Volumenverhältnis $V_w/V_o = 10$ (Alle Angaben in mol/liter)

Molarität des Zusatzes	0,05	0,075	0,1	0,15	0,2	0,5	1,0
NaOH	0,0961	1,1359	0,2009	-	-	-	-
HCl	0,121	-	0,241	0,266	0,585	-	-
KCl	-	-	0,0412	-	0,0374	0,0333	0,0304
KNO_3	-	-	0,0433	-	0,0409	0,0389	0,0338

ziemlich stark um die eingezeichnete Gerade, welche durch lineare Regression aller Punkte erhalten wurde. Da nur Literaturwerte berücksichtigt wurden, welche bei einer ionalen Stärke μ von 0,1 M bestimmt wurden, kann diese Streuung nur auf eine Abhängigkeit der ermittelten pK_1 -Werte von der Art des Inertsalzes und von der Art und Eichung der verwendeten Messkette herrühren. Die Art des Inertsalzes scheint bei dieser ionalen Stärke keinen besonderen Einfluss zu haben, da die bei 25° ermittelten Extremwerte beide in 0,1 M NaClO₄-Lösung bestimmt wurden. Man kann auch keine systematische Abweichung der Konzentrationskonstanten pK_1^c (s. voll ausgefüllte Dreiecke aus dieser Arbeit) von gemischten Konstanten (Brönsted-Konstanten pK_1^b aus [12]) feststellen. Die recht grosse Streuung ist daher vorwiegend auf messtechnische Einflüsse, d.h. auf die Verschiedenheit der verwendeten Messketten und der Eichmethoden, zurückzuführen. Aus der Neigung der



Figur. Abhängigkeit der pK-Werte vom Oxin und Wasser von der reziproken Temperatur (die Zahlen neben dem entsprechenden Symbol bedeuten die Laufzahl im Literaturverzeichnis. Voll ausgefüllte Kreise und Dreiecke repräsentieren pK-Werte aus dieser Arbeit)

oben genannten Regressionsgerade erhielt man eine Reaktionsenthalpie ΔH_1 von $-6,88 \pm 0,31$ (95%), welche innerhalb dieses Vertrauensbereiches als unabhängig von der Art des Inertsalzes und von messtechnischen Einflüssen betrachtet werden darf.

Der pK_2 -Wert erwies sich als unabhängig von der Temperatur zwischen 65 und 95°. Da dieser Befund sehr merkwürdig ist und bei pK_1 -Werten aus der Literatur messtechnische Einflüsse nachgewiesen wurden, soll zuerst diskutiert werden, wieweit die hier ermittelten pK_2 -Werte von systematischen Eichfehlern unbehaftet angesehen werden würden. Die Tatsache, dass die pK_1 -Werte aus dieser Arbeit mit den Literaturwerten zusammen eine recht gut bestimmte Gerade für $pK_1(1/T)$ ergaben, beweist, dass das Bezugspotential E_H^0 richtig ermittelt wurde. Die Richtigkeit des Bezugspotentials E_{OH}^0 erkennt man daran, dass die Kombination $(E_H^0 - E_{OH}^0)/s$ Dissoziationskonstanten pK_w^c des Wassers ergab, welche mit Literaturwerten in guter Übereinstimmung sind. Hierbei bedeutet s die theoretische Steilheit der *Nernst*'schen Elektrodenfunktion und wurde aus der Zusammenstellung von *Bates* [14] entnommen. Die hier ermittelten pK_w^c -Werte ergeben mit den Werten aus [15] zusammen eine $pK_w^c(1/T)$ -Kurve, welche mit der calorimetrisch ermittelten pK_w^a -Kurve [16] parallel abläuft (s. *Figur*). Da der calorimetrisch ermittelte Kurvenverlauf $pK_w^a(1/T)$ von potentiometrisch-messtechnischen Einflüssen absolut frei ist, garantiert der parallele Verlauf beider Kurven die Richtigkeit der pK_w^c - bzw. E_{OH}^0 -Werte. Zur weiteren Prüfung und zur Erklärung dieses merkwürdigen Befundes sollten calorimetrische Messungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt werden.

Das Zweiphasensystem Oxinschmelze/Wasser weist eine mit zunehmender Oxinmenge zunehmende Pufferkapazität auf. Die Totalkonzentration $[HL]_{w,t}$ des Oxins in der wässrigen Phase ist die Summe der Konzentrationen von H_2L^+ , HL und L^- , oder

$$[HL]_{w,t} = [HL] \left(\frac{[H]}{K_1} + 1 + K_2/[H] \right) \quad (4)$$

Wenn keine sauren bzw. basischen Begleitstoffe vorhanden sind, so erfolgt eine gewisse Protonierung und Deprotonierung von HL gleichzeitig, so dass $[H_2L]$ und $[L]$ gleich sind. Der pH-Wert beträgt $(pK_1 + pK_2)/2$. Setzt man diesem pH-Wert entsprechende H^+ -Konzentration in die Gl. (4) ein, so erhält man für den Klammerausdruck 1,0069 bzw. 1,0053 bei 75 bzw. 95°. Das gelöste Oxin liegt also praktisch vollständig als HL vor. Bei Zugabe von einer starken einbasischen Säure bzw. Lauge kann $[H_2L]$ bzw. $[L]$ der Säurekonzentration bzw. der Laugenkonzentration gleichgesetzt werden. Dieses ermöglicht eine einfache Berechnung des pH-Wertes mit Hilfe der tabellierten pK_1 bzw. pK_2 -Werte, da $[HL]$ gleichzeitig dem tabellierten $[HL]_{w,t}$ -Wert gleichgesetzt werden kann.

Dem Schweizerischen Nationalfonds für die Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil. - 10 g Oxin (*Merck*, «zur Analyse») und 50 ml Wasser bzw. Lösung des betreffenden Salzes wurden bei einer bestimmten Temperatur mit einem «Vibromischer» ca. 100 Min. so stark gerührt, dass sich die Phasen gerade noch nicht vermischten. Hierauf wurden 4 Proben (je 2mal 1 bzw. 0,5 ml) der Schmelze und 2 Proben (je 5 ml) der wässrigen Phase mit vorgewärmten Pipetten entnommen. Um das Eindringen der wässrigen Phase in die Pipette bei Probenahmen aus der organischen Phase zu verhindern, wurde ein schwacher Stickstoffstrom durch die Pipette geleitet.

Ebenfalls hat sich das Verschliessen der Pipettenspitze mit festem Oxin gut bewährt. Hierbei wurde die Pipettenspitze in geschmolzenes Oxin getaucht und die eingedrungene Schmelze zum Erstarren gebracht. Der feste «Oxinstropfen» schmolz bei der Probenahme erst nach dem Durchstossen der wässrigen Phase und verhinderte dadurch das Eindringen der letzteren in die Pipette. Der Oxingehalt der wässrigen Phase wurde bromometrisch ermittelt. Die Proben wurden in einen Schliff-Erlenmeyer mit einem Überschuss (10 bis 50 mol%) einer 0,1N $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ -Lösung versetzt. Durch einen aufgesetzten Scheidetrichter wurde eine Mischung von 10 ml konz. Salzsäure ($d=1,19$) und ca. 80 ml Wasser zugegeben; nach ca. 15 Min. wurde eine Lösung von 0,5 g KI in wenig Wasser durch den Scheidetrichter zugegeben. Der Jodüberschuss wurde schliesslich mit einer 0,1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung und Stärke als Indikator zurücktitriert. Die totale Molarität $[\text{HL}]_{w,1}$ des Oxins in der wässrigen Phase (Index «w») ist in *Tabelle 1* angegeben. Den Gewichtsbruch $(\text{W}(\text{HL}))_w$ des Oxins in der wässrigen Phase erhielt man durch Multiplikation der betreffenden Molarität mit dem Wert $145,15 \cdot 10^{-3}/d_w$, wobei d_w die Dichte der wässrigen Phase bei der betreffenden Temperatur bedeutet. Diese und die Dichte d_o der organischen Phase wurden durch Wägung der oben genannten Proben ermittelt.

Die kleineren Proben aus der organischen Phase dienten zur Bestimmung des Oxingehaltes der organischen Phase. Sie wurden in einer Mischung von 10 ml konz. Salzsäure und ca. 20 ml H_2O aufgelöst und mit Wasser auf 100 ml verdünnt. Je 5 ml dieser Stammlösung wurden nach dem oben beschriebenen Verfahren filtriert. Als Resultat erhielt man den Gewichtsbruch $(\text{W}(\text{HL}))_o$ des Oxins in der organischen Phase. Da diesen Bestimmungen 0,5 bis 1% einfache relative Standardabweichung als Fehler anhaftete und zudem die Summe $[\text{W}(\text{H}_2\text{O})_o + \text{W}(\text{HL})_o]$ stets $1 \pm 0,01$ betrug, ist es zulässig, einen etwas präziseren Wert für $(\text{W}(\text{HL}))_o$ in Form des Ausdruckes $[1 - \text{W}(\text{H}_2\text{O})_o]$ zu verwenden. Die direkt bestimmten $(\text{W}(\text{HL}))_o$ -Werte wurden daher nicht tabelliert. Den Gewichtsbruch $(\text{W}(\text{H}_2\text{O}))_o$ des Wassers in der organischen Phase erhielt man durch eine *Karl Fischer*-Titration der grösseren Proben aus der organischen Phase. Sie wurden in je 20 ml Methanol (*Fluka*, «absolut und acetonfrei») gelöst und mit einer *Karl Fischer*-Lösung (*Merck*, ca. 1 ml/5 mg H_2O) aus einer Wägebürette bis Auftreten einer Braunfarbe titriert. Der H_2O -Gehalt des Methanols wurde in separaten Titrationen ermittelt und vom Verbrauch bei der Wassertitration der Oxinproben abgezogen. Der Titer der *Karl Fischer*-Lösung wurde durch Titration von Wassereinwaagen (ca. 50 mg) bestimmt. Alle benutzten Gefässe wurden bei 140° getrocknet und i.V. über CaCl_2 aufbewahrt.

Die Löslichkeit des Oxins in Gegenwart von verschiedenen Zusätzen (s. *Tabelle 2*) wurde nach der oben beschriebenen bromometrischen Methode ausgeführt. Hierbei wurde auf die Analyse der organischen Phase verzichtet. Die pK -Werte wurden durch potentiometrische Titration einer $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ Oxinperchlorat-Lösung (äquimolare Mischung von HL und HClO_4) mit 0,1M NaOH in Gegenwart von $9,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ NaClO_4 ermittelt. Hierbei wurde das pH-Meter (*Metrohm*, «E 388») als Potentiometer geschaltet. Die Eichung (Ermittlung von E_{H}^0 , ψ_{H} bzw. E_{OH}^0 und ψ_{OH} nach *Dyrssen* [7]) der Messkette Glaselektrode/Lösung mit $\mu=0,1\text{M}/3,5\text{M}$ KCl, AgCl/Ag erfolgte durch potentiometrische Titration einer $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ HClO_4 unter den gleichen Bedingungen. Die erhaltenen pK -Werte sind in den beiden letzten Zeilen der *Tabelle 1* zusammengestellt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. Umland, *Z. analyt. Chem.* 190, 186 (1962).
- [2] B. Magyar & P. Wechsler, *Talanta* 23, 95 (1976).
- [3] A. C. Giller jr., *Z. anal. Chem.* 247, 163 (1969).
- [4] F. I. Lobanov, A. G. Buyanovskaya & I. M. Gibalo, *Ž. Analit. Chim.* 26, 1655 (1971).
- [5] B. Magyar & F. I. Lobanov, *Talanta* 20, 55 (1973).
- [6] F. I. Lobanov, *Radiochem. radioanalyt. Letters* 16, 201 (1974).
- [7] D. Dyrssen, *Svensk. Kem. Tidskr.* 64, 213 (1952).
- [8] F. Umland & H. Richett, *Analyt. chim. Acta* 16, 334 (1957).
- [9] H. A. Mottola & H. Freiser, *Talanta* 13, 55 (1966).
- [10] G. K. Schweitzer & M. M. Anderson, *J. inorg. nucl. Chemistry* 30, 1051 (1968).
- [11] S. Oki, *Talanta* 16, 1153 (1969).
- [12] J. G. Mason & I. Lipschitz, *Talanta* 18, 1111 (1971).
- [13] G. Anderegg, *Helv.* 37, 1340 (1974).
- [14] R. G. Bates, 'Electrometric pH Determinations' John Wiley, 1954.
- [15] R. F. Jameson & H. F. Wilson, *J. chem. Soc. Dalton* 1972, 2607.
- [16] T. Ackermann, *Z. Elektrochem.* 62, 411 (1958).