

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Synthese der Extraktionsmittel	7
2.1 Synthese der Nitroformazane	9
2.2 Darstellung der Thiocarbazone	11
2.3 Alkylierung der Carboxyl-substituierten Dithizonderivate	12
2.4 Struktur der Carboxyl-substituierten S-Decyl-Dithizonderivate	14
3 Solvent-Extraktion mit S-Decyl-Dithizonderivaten	18
3.1 Allgemeines zur Solvent-Extraktion	18
3.1.1 Extraktion von Metallchelaten	19
3.1.2 Solvent-Extraktion von Edelmetallen	20
3.2 Basis-Eigenschaften der Dithizonderivate	22
3.2.1 Löslichkeit in organischen Lösemitteln	22
3.2.2 Beständigkeit der Extraktionsmittel in organischen Lösemitteln und gegenüber wäßrigen Lösungen	23
3.2.3 Bestimmung der Säuredissoziationskonstanten	23
3.3 Extraktive Eigenschaften der Dithizonderivate	25
3.3.1 Überblick der Extraktionseigenschaften	25
3.3.2 Extraktion von Au(III)	29
3.3.2.1 Reaktion von Gold(III) mit D-oC	29
3.3.2.2 Lösemiteleinfluß	30
3.3.2.3 Einfluß der Salzsäurekonzentration	32
3.3.2.4 Rückextraktion	33
3.3.2.5 Bewertung der Untersuchungen zur Au(III)-Extraktion	34
3.3.3 Extraktion der Unedelmetalle	34

3.4 Extraktion von Platinmetallen	36
3.4.1 Untersuchung der Koordination des Pd(II) durch S-Decyl-Dithizonderivate	36
3.4.1.1 Bestimmung des Metall-Ligand-Verhältnisses der Pd(II)-Komplexe der Carboxyl-substituierten Dithizonderivate mit Methoden aus der Solvent-Extraktion	37
3.4.1.2 JOB'sche Methode der kontinuierlichen Variation	38
3.4.1.3 Strukturuntersuchungen der isolierten Pd(II)-Formazan-Komplexe (D-mC und D-oC)	39
3.4.2 Variation der Extraktionsparameter	41
3.4.2.1 Lösemiteleinfluß	41
3.4.2.2 Einfluß der Salzsäurekonzentration	45
3.4.2.3 Einfluß der Extraktandkonzentration	52
3.4.2.4 Abhängigkeit von der Metallkonzentration	54
3.4.2.5 Variation des Volumenverhältnisses ($V_{\text{org}}/V_{\text{wab}}$)	55
3.4.2.6 Trennbarkeit von Pd(II)-Pt(IV)- und Pd(II)-Os(IV)	57
3.4.2.7 Bewertung der Extraktionsuntersuchungen	57
3.4.3 Rückextraktion von Platinmetallen	58
3.4.3.1 Perchlorsäure	59
3.4.3.2 Thioharnstoff	59
3.4.3.3 Natriumrhodanid	62
3.4.3.4 Regenerierbarkeit von D-oC	64
4 Untersuchungen mit Flüssig-Membranen	67
4.1 Allgemeines	67
4.2 Flüssig-Membran-Transport	70
4.3 Trennung und Anreicherung von Metallen mit Hilfe der Membran-Technik	72
4.3.1 Edelmetallabtrennung mit Flüssig-Membranen	72
4.3.2 Trennung und Anreicherung von Metallen mit Formazanen als Carrier	73
4.4 Untersuchungen mit Bulk-Flüssig-Membranen	73
4.4.1 Konstruktionsprinzip der Drei-Phasen-Rührzelle	74

4.4.2 Palladium(II)-Transport mit Thioharnstoff (Tu) als Stripmittel	76
4.4.3 Transport von Rhodanidionen	78
4.4.4 Permeation von Pd(II) mit den S-Decyl-Dithizonderivate als Carrier	79
4.4.5 Optimierung des Membrantransportes	82
4.4.5.1 Einfluß der Carrierkonzentration auf die Permeation von Pd(II)	83
4.4.5.2 Einfluß der Rhodanidkonzentration auf die Permeation von Pd(II)	87
4.4.6 Palladium(II)-Permeation in Gegenwart anderer Edelmetalle	89
4.5 Untersuchungen mit trägergestützten Membranen	91
4.6 Bewertung der Untersuchungen mit Membranen	93
5 Zusammenfassung und Ausblick	95
6 Experimenteller Teil	98
6.1 Instrumentelle Verfahren	98
6.1.1 Dünnschichtchromatographie	98
6.1.2 pH-Messungen	98
6.1.3 Schmelzpunktbestimmung	98
6.1.4 IR-Spektroskopie	98
6.1.5 UV/VIS-Spektroskopie	98
6.1.6 NMR-Spektroskopie	98
6.1.7 Massen-Spektrometrie	98
6.1.8 Elementaranalyse	99
6.1.9 DCP-Emissionsspektroskopie	99
6.1.10 Schüttelversuche	99
6.2 Chemikalien	99
6.3 Synthese der Dithizonderivate (D-oC, D-mC und D-pC)	99
6.3.1 Darstellung des Nitroformaldehydphenylhydrazons (H-100)	99
6.3.2 Darstellung der Nitroformazane	100
6.3.3 Darstellung der Thiocarbazone	102

6.3.4 Darstellung der alkylierten Dithizonderivate	104
6.4 Darstellung der D-oC- und D-mC-Pd(II)-Komplexe	106
6.5 Reaktion zur Extraktion des Gold(III) mit dem Carboxyl- substituierten S-Decyldithizonderivat D-oC	108
6.6 Bestimmung der Säuredissoziationskonstante (K_a) der Formazane	109
6.7 Job'sche Methode der kontinuierlichen Variation	109
6.8 Stabilitätsuntersuchungen	109
6.8.1 Beständigkeit der Formazane in organischen Lösemitteln	109
6.8.2 Beständigkeit der in organischen Lösemitteln gelösten Formazanen gegenüber wäßrigen Lösungen	109
6.9 Extraktionsversuche	110
6.9.1 Extraktion	110
6.9.2 Rückextraktion	110
6.10 Versuchsbedingungen bei den Bulk-Flüssig-Membranuntersuchungen	110
7 Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole	112
8 Literaturverzeichnis	114