

Absorptionsspektrographische Untersuchungen an makromolekularen Substanzen

Von Doz. Dr. E. TREIBER, Dr. W. BERNDT und Dr. H. TOPLAK*)

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

Die Anwendungsmöglichkeiten der UV-Spektroskopie auf makromolekulare Substanzen werden diskutiert und an neueren Messungen wird die Frage aufgeworfen, wie weit nicht zu extrem isolierte Chromophore innerhalb der Kettenmolekeln sich gegenseitig beeinflussen können und wie weit End- oder Fremdgruppen erkannt werden können. Abschließend wird auf den Einfluß der Schein-Absorption auf die Messung hingewiesen, der entsprechend in Rechnung zu stellen ist.

Anwendungsmöglichkeiten der Absorptionsspektroskopie

Für viele Fragen, besonders für solche nach dem „Feinbau“ von Makromolekülen sind zerstörungsfreie physikalisch-chemische Methoden recht wertvoll; zu ihnen zählen z. B. die röntgenoptischen Verfahren und die UR- sowie UV-Spektroskopie. In dieser Arbeit werden vor allem synthetische Hochpolymere untersucht, wobei besonders die Frage diskutiert wird, wie weit das Absorptionspektrum der Kette dem des Kettengliedes entspricht.

Die UV-Absorptionsspektroskopie besitzt bekanntlich folgende drei Anwendungsmöglichkeiten:

- 1.) Analytische Bestimmung chromophorer Substanzen:
 - a) Reinheitsprüfung einer Substanz
 - b) Qualitative Erkennung, d. h. Identifizierung farbiger Verbindungen
 - c) Quantitative Bestimmung: Spektralkolorimetrie
- 2.) Konstitutionsermittlung; Klärung von Strukturproblemen:

(z. B. Tautomerie und Mesomerie, cis-trans-Isomerie, sterische Hinderung, Komplexbildung, zwischenmolekulare Kräfte und H-Bindung)

- 3.) Besondere Aufgaben:
 - a) Lagebestimmung des Chromophors aus der Anisotropie der Absorption im polarisierten Licht.
 - b) Reaktionskinetische, photochemische und andere Probleme.

Diese Anwendungsmöglichkeiten bestehen größtenteils auch bei makromolekularen Substanzen. Z. B. können wir unter Reinheitsprüfung die Erkennung von adsorbierten oder einpoly-

merisierten Verunreinigungen oder nicht umgesetzten Monomeren verstehen. Weiter lassen sich farbige Inhibitoren, Katalysatoren und Stabilisatoren nachweisen. So gelang z. B. Scheibe¹⁾ eine quantitative Bestimmung des monomeren Anteils (Styrol) in Polystyrol, Bild 1. Auch ist es möglich, die Polymerisationspartner in Mischpolymeraten qualitativ, u. U. auch quantitativ zu bestimmen, wie an Butadien-p-chlorstyrol²⁾, Acenaphthylen-Copolymeren³⁾, und Buna SS und GR-S⁴⁾ gezeigt wurde. Zur quantitativen analytischen Bestimmung kann auch die Ermittlung des γ -Wertes von Viscose nach Schauenstein und Treiber⁴⁾ dienen. Das Verfahren liefert, wie kürzlich Mader zeigen konnte, auf $\pm 2\%$ genaue Werte.

Bezüglich Konstitutionsermittlung und Strukturaufklärung möge u. a. auf die Arbeiten von Schauenstein⁵⁾ (Pepeton-Absorption) und auch ältere von Scheibe⁶⁾ (Kautschuk) sowie auf Untersuchungen an Lignin verwiesen werden. Weiter sei das von uns vermessene Kollidon genannt, dem in Übereinstimmung mit Scheibe und Lewis die mesomere Struktur II zukommen dürfte, Bild 2a, (vgl. auch Oster⁷⁾).

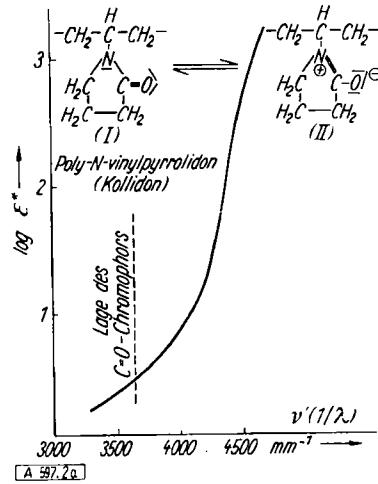


Bild 2a
Poly-N-vinylpyrrolidon (Kollidon). (Da im Bereich des C=O-Chromophors praktisch kein Absorptionseffekt auftritt, dürfte die Struktur II vorliegen)

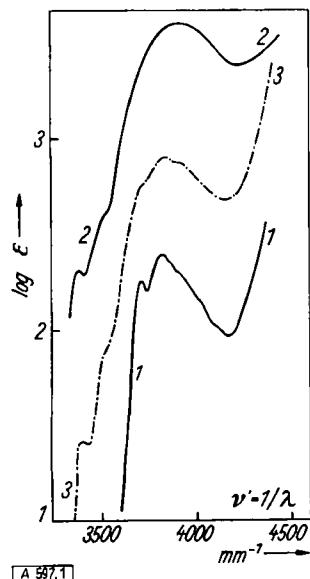


Bild 1 [nach¹⁾]

1: reines Polystyrol in Chloroform; 2: monomeres Styrol in Chloroform; 3: unreines Polystyrol

*) Nach einem Vortrag auf dem 4. Internat. Kolloquium für Spektroskopie in Münster, 8. bis 12. Sept. 1953, vgl. diese Ztschr. 66, 202 [1954].

Auch für die Lösung besonderer Aufgaben bietet die Literatur manche Beispiele. So hat die Anwendung von polarisiertem UV-Licht bei Proteinen zu wertvollen und weitreichenden Erkenntnissen geführt, wofür z. B. die Arbeiten von Kratky, Schauenstein und Mitarb.⁸⁾ sowie Scheibe⁹⁾ (Tabakmosaikvirus) Zeugnis ablegen. In photochemischer Richtung sei u. a. auf eigene Arbeiten an Cellulose¹⁰⁾ sowie auf Untersuchungen an

¹⁾ G. Scheibe u. R. Fauß, Kolloid-Z. 125, 139 [1952]; vgl. auch J. J. Mac Govern, J. M. Grimm u. W. C. Ferch, Analytic. Chem. 20, 312 [1948].

²⁾ E. J. Meehan, T. D. Parks u. H. A. Laitinen, J. Polymer Sci. 1, 247 [1946].

³⁾ E. F. G. Herington u. J. I. Jones, J. Polymer Sci. 4, 725 [1949].

⁴⁾ E. Schauenstein u. E. Treiber, Melliand Textilber. 32, 43 [1951].

⁵⁾ O. Kratky u. E. Schauenstein, Z. Naturforsch. 5b, 281 [1950].

⁶⁾ E. Schauenstein u. G. Perko, Z. Elektrochem. 58, 45 [1954]; vgl. auch⁸⁾ u. ¹⁰⁾.

⁷⁾ G. Scheibe u. R. Pummerer, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 2163 [1927].

⁸⁾ G. Oster, J. Polymer Sci. 9, 553 [1952].

⁹⁾ O. Kratky, Z. Elektrochem. 55, 622 [1951]. O. Kratky u. E. Schauenstein, Z. Elektrochem. 55, 626 [1951]. E. Schauenstein, Mh. Chem. 80, 820, 843 [1949].

¹⁰⁾ A. Butenandt u. G. Scheibe, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 274, 276 [1942].

¹¹⁾ E. Treiber, Kolloid-Z. 130, 39 [1953]. E. Schauenstein, E. Treiber, W. Berndt, W. Felbinger u. H. Zima, Mh. Chem. 85, 120 [1954].

Chymotrypsin¹¹⁾ verwiesen. Als Beispiel einer reaktionskinetischen Untersuchung sei die Verfolgung der Leinöl-Standölkochung herausgegriffen (Maschka, Schauenstein¹²⁾).

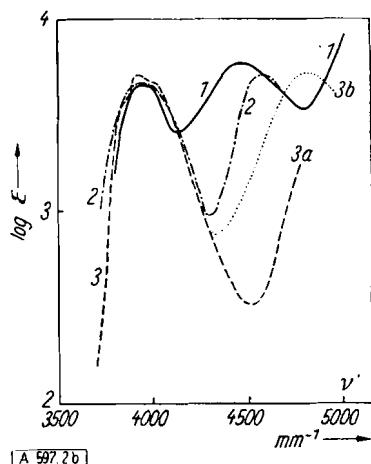


Bild 2b

1: Polyvinylpyridin¹³⁾; 2: 4-Methylpyridin¹⁵⁾; 3a: Pyridin in 0,1 M Schwefelsäure (eigene Messung); 3b: Pyridin in 0,01 M HCl¹⁵⁾

Voraussetzung für solche erfolgreiche Anwendungen der UV-Methode ist, daß die Hochpolymeren starke, selektiv absorbierende Chromophore enthalten. Diese Bedingung trifft leider für viele technisch wichtige Substanzen nicht zu (z. B. Cellulose, ihre meisten Derivate, viele Polyvinyl-Verbindungen, Polyacrylonitril usw.). Diese Tatsache und die Schwierigkeiten bei der Aufnahme und Auswertung sind der Grund, daß bisher auf diesem Gebiet relativ wenig markante Ergebnisse erzielt werden konnten. Es sind jedoch möglicherweise u. a. durch die Weiterentwicklung der Chemie der Polyester und deren Umsetzungsreaktionen (z. B. mit Diisocyanaten: Chemigum usw.) weitere Ergebnisse zu erwarten.

Geringe Schwierigkeiten ergeben sich nur bei Hochpolymeren, die stark absorbierende chromophore Gruppen, wie z. B. aromatische Kerne (Polystyrol, Terylen, Polyvinylcarbazol, Phenoplaste u. a.) enthalten. In diesem Falle beeinflußt die um 2 Zehnerpotenzen schwächere konservative Absorption (Schein-Absorption durch Tyndall-Streuung) weder die Bandenform noch die Lage des Maximums. In den meisten Fällen ist aber die konsumptive Absorption nur 1- bis 20 mal größer als die konservative Schein-Absorption. Dann treten, wie später gezeigt werden soll, starke Beeinflussungen hinsichtlich Form, Höhe und Lage der Banden auf. Jede Auswertung erfordert dann eine Tyndall-Korrektur (vgl. S. 74). Wird nun die Schein-Absorption etwa gleich stark bzw. größer als die echte Absorption — wie im Falle verbotener Übergänge oder bei sehr spärlichem Einbau chromophorer Gruppen in die Makromolekel —, so ist eine solche Trennung nicht möglich.

Gegenseitige Beeinflussung chromophorcr Kettenglieder

Für manche analytischen Probleme, besonders aber für molekulare und übermolekulare Strukturfragen sollte man die gegenseitige Beeinflussung der in den Kettengliedern vorhandenen Chromophore kennen. In früheren Untersuchungen¹³⁾ an Celluloseestern konnte gezeigt werden, daß die Spektren nach Berücksichtigung der Tyndall-Streuung praktisch denen niedermolekularer Modellester entsprechen. Nun handelt es sich hier teils um wenig re-

sonanzfähige, bzw. mehr oder weniger unspezifische Chromophore, teils um räumlich stärker getrennte Gruppen, so daß ein solches Verhalten sogar erwartet werden durfte.

Anders können sich u. U. Polymere mit dicht aneinander gereihten chromophoren Gruppen verhalten. Auch wenn die Nachbarschaft keine so enge ist, daß von einer Konjugation gesprochen werden kann (wie an Polyenen gezeigt werden konnte, bewirkt Konjugation eine sehr starke Beeinflussung und Veränderung des Absorptionsverhaltens, Bild 3), — so ist doch gegebenenfalls mit schwachen Koppelungseffekten zu rechnen.

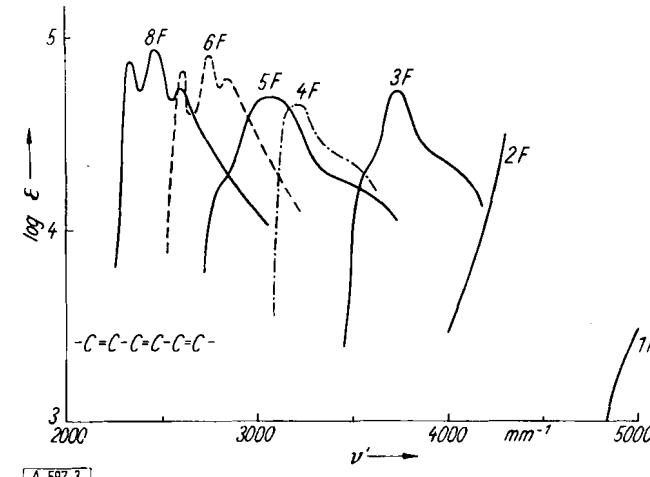


Bild 3
Verschiebung der Absorption mit steigender Zahl konjugierter Doppelbindungen; nach¹⁴⁾

Eine flüchtige Betrachtung z. B. älterer Messungen an Polystyrol scheint eher die Ansicht zu bestätigen, daß die Chromophore auch hier hinreichend getrennt sind und nur additiv zur Gesamtabsorption beitragen. Diesen Eindruck gewinnt man sowohl aus den Arbeiten von Smakula¹⁴⁾ (Absorptionskoeffizient des Polystyrols ist dem Molekulargewicht direkt proportional) als auch aus der Gegenüberstellung der Extinktionskoeffizienten von Polystyrol und Äthylbenzol, Bild 4, Kurven 1 und 2. Über eine verschiedene Absorption von Modell und Polymeren im fernen UV wird lediglich von Klevens¹⁵⁾ beim Polyvinylpyridin berichtet, Bild 2b.

Ein näherer Kurvenvergleich zwischen Polystyrol (in verschiedenen Lösungsmitteln treten Feinheiten der Bande bei 3830 nm verschieden stark hervor; vgl. Scheibe¹⁾) und Äthylbenzol zeigt jedoch nicht übersehbare Unterschiede in der Feinstruktur. Da solche Unterschiede auch beim Dibenzyl auftreten¹⁶⁾, haben wir als Vergleichssubstanz das 1,3-Diphenylpropan vermessen und auch für andere Vinylpolymere 1,3-Propan- oder 1,3-Butan-Verbindungen als Vergleich herangezogen.

Diphenylpropan, Bild 4, Kurve 3, zeigt wohl eine weitere Verwaschung in der Feinstruktur, doch ist das Spektrum immer noch ähnlicher dem Äthylbenzol als dem Polystyrol, welches sogar eine schwache hypsochrome Verschiebung vermuten läßt. Wir müssen somit annehmen, daß mit dem Auftreten eines makromolekularen Baugruppens weiteres Effekte wirksam werden können.

Stärkere Abweichungen zwischen Absorption des Polymeren und seinem Grundbaustein sind am Terylen erkennbar. Der hier beobachtete Effekt ist so deutlich, daß er nicht auf die verschiedenartigen Aufnahmebedingungen

¹¹⁾ P. Finkelstein u. A. D. McLaren, J. Polymer Sci. 4, 573 [1949].

¹²⁾ A. Maschka u. A. Mendel, J. Polymer Sci. 5, 429 [1950]. E. Schauenstein, Österr. Chemiker-Ztg. 50, 2 [1949].

¹³⁾ E. Treiber u. W. Lang, Melliand Textilber. 33, 1021 [1952].

¹⁴⁾ A. Smakula, diese Ztschr. 47, 777 [1934].

¹⁵⁾ H. B. Klevens, J. Polymer Sci. 10, 97 [1953].

¹⁶⁾ H. Ley u. H. Dirking, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1331 [1934].

(Terephthalsäure-diäthylester wurde in alkoholischer Lösung, Terylen als Film vermessen) zurückgeführt werden kann, Bild 4, Kurven 4 und 5. Für das ebenfalls von uns vermessene Luvican (Polyvinylcarbazol), Bild 4, Kurve 7, fehlt eine geeignete Modellsubstanz.

Angeregt durch die Mitteilung von Klevens¹⁵⁾ haben wir auch Substanzen untersucht, die nur im ferneren UV absorbieren sollen.

Besonders günstig erschien uns zunächst Poly-phosphorznitrildichlorid (PNCl_2)_x, von dem auch das Ausgangsprodukt zur Polymerisation, das Tri- und Tetramere für die Untersuchung zur Verfügung stand, vgl. Bild 5, Kurve 1. An diesem Beispiel ließe sich somit der Einfluß wechselnder Kettenlänge gut beobachten. Leider gelang es uns nicht, optisch einwandfreie Filme aus dem hochpolymeren anorganischen Kautschuk zu gewinnen. Soweit Messungen überhaupt möglich waren, zeigte das Polymerisationsprodukt im Absorptionsverhalten gute Übereinstimmung mit dem Tri- bzw. Tetrameren. Daselbe Verhalten fanden wir erwartungsgemäß an Perlon-Filmen. Die Absorption stand auch mit der entspr. Modelle von Magill u. a.¹⁷⁾ in bester Übereinstimmung. An hochgereinigtem Perlon zeigten sich auch keine neuen langwelligeren Banden (vgl. auch die Untersuchungen an Nylon von Anslow¹⁸⁾) als dem Peptid-Maximum entspricht, so daß bisher referierte Absorptionsmaxima im Gebiet von 3600 mm^{-1} in Übereinstimmung mit der Auffassung von Liquori¹⁹⁾ auf Verunreinigungen zurückgeführt werden müssen, über deren Natur noch nichts ausgesagt werden kann, vgl. Bild 6.

- ¹⁵⁾ M. Magill, R. Steiger u. A. Allen, Biochemic. J. 37, 188 [1937]; vgl. auch G. Rumpf, Dissert. Graz 1951; I. Lapp, Dissertat. Graz 1951.
¹⁶⁾ G. A. Anslow, J. opt. Soc. America 40, 262 [1950].
¹⁷⁾ A. Liquori, A. Mele u. V. Carelli, J. Polymer Sci. 10, 510 [1953].

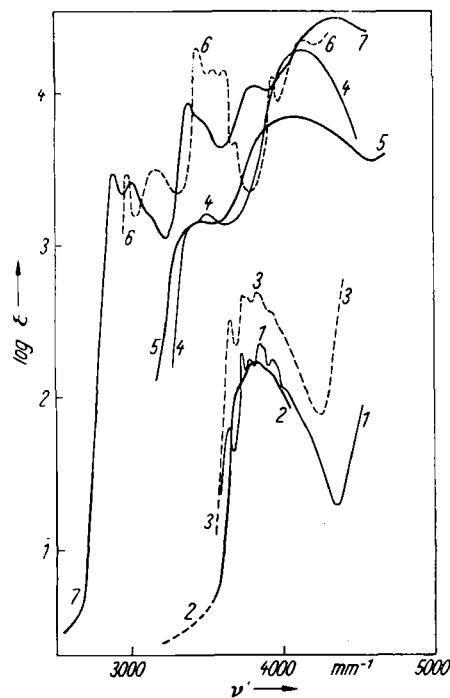


Bild 4

1: Äthylbenzol in Heptan; 2: Polystyrol in Cyclohexan; 3: 1,3-Diphenylpropan in Cyclohexan; 4: Terephthalsäure-diäthylester in Alkohol; 5: Terylen (als Film); 6: Carbazol in Hexan²⁷⁾; 7: Polyvinylcarbazol (Luvican M 170) in Dioxan (nach Lang)

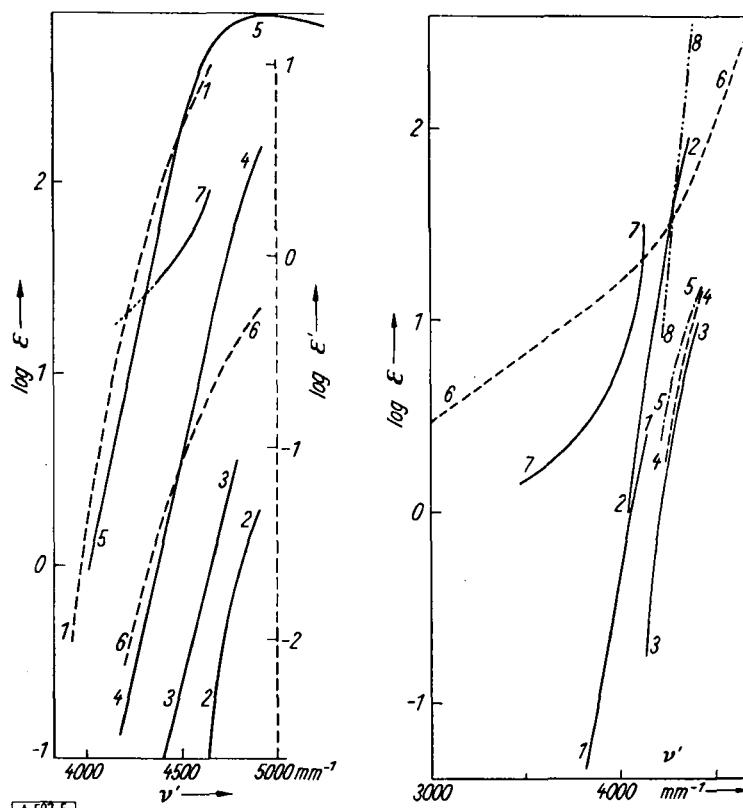


Bild 5

1: Tri- und Tetraphosphorznitrildichlorid in Alkohol; (Darstellung in $\log \epsilon'$ gegen ν'); 2: Athylchlorid in Alkohol; 3: 1,3-Dichlorbutan; 4: 1,1,2,3-Pentachlortpropan (homogen); 5: Tetrachlorkohlenstoff (homogen); 6: Polyvinylchlorid-Film; 7: Polyvinylidenchlorid-Film (85 % Vinylidenchlorid, 15 % Vinylchlorid); 8: Polyvinylchlorid-Film (85 % Vinylidenchlorid, 15 % Vinylchlorid)

Bild 6

1: N-Methylacetamid (Schmelze¹⁷⁾; 2: Glycyglycinnanhydrid¹⁷⁾; 3: Acetyl-di-alanyl-glycin¹⁷⁾; 4: Acetyl-glycid-alanin¹⁷⁾; 5: Acetyl-di-valyl-glycin¹⁷⁾; 6: Perlon-Film; 7: Nylon (heiß gewalzt)¹⁸⁾; 8: Nylon 6B in Lösung¹⁸⁾

Interessanter gestalten sich die Messungen an weiteren Polyvinyl-Verbindungen. Polyvinylchlorid und Polyvinylidenchlorid weisen eine verstärkte, schwach bathochrom verschobene Absorption gegenüber den Modellsubstanzen auf, Bild 5, Kurven 2 bis 7.

Während alle bisher genannten hochpolymeren Substanzen durch wiederholtes Umfällen bzw. Fraktionieren unter verschiedenen Schutzmaßnahmen (tiefe Temperatur, Ausschluß von Sauerstoff usw., sowie Dialyse oder dgl.) sich bis zur optischen Konstanz reinigen ließen und angenommen werden darf, daß nicht entfernbar Verunreinigungen in kaum störender Konzentration zurückblieben und insbesonders alle Katalysatoren, Stabilisatoren usw. weitgehend entfernt waren, gelang uns eine analoge Reinigung von Polyacrylonitril nicht. Auch nach verschiedenen Methoden selbsthergestellte Polymerivate waren nicht leichter zu reinigen und zeigten ebenfalls keine markanten Unterschiede in der Endabsorption.

Acetonitril und Acrylonitril lassen sich relativ leicht reinigen. Die Absorption, Bild 7, Kurven 1 und 2, beginnt im ersten Falle erst über 4400 mm^{-1} und ist sehr schwach, im zweiten Falle über 4000 mm^{-1} (Einfluß der Doppelbindung; vgl. auch Bild 3). Dies stimmt mit anderen Beobachtungen an Nitriilen gut überein, die auch im ferneren UV eine merkliche Durchlässigkeit zeigen (Pestemer, Scheibe²⁰⁾). Hingegen konnten die Modellkörper (Glutarsäuredinitril, Malonsäuredinitril) nicht so weit gereinigt werden, daß unterhalb 4200 mm^{-1} praktisch keine

¹⁸⁾ M. Pestemer u. B. Litschauer, Mh. Chem. 65, 239 [1935]. G. Scheibe, Z. physik. Chem. Abt. B 5, 355 [1929].

Absorption mehr zu beobachten war, Bild 7, Kurven 3 und 4. Die unter dieser Grenze beobachtete langwellige Absorption ist sicher Verunreinigungen zuzuschreiben, wo-

für u. a. auch die Ähnlichkeit mit Zersetzungprodukten, gewonnen aus Acrylonitril und Polyacrylonitril, spricht.

Polyacrylonitril, Bild 7, Kurve 5, ist somit ein interessantes Beispiel dafür, daß (vor allem einkondensierte) Fremdgruppen in wahrscheinlich sehr geringer Konzen-

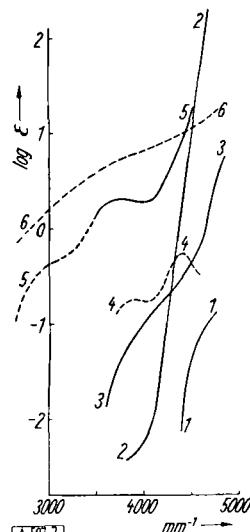


Bild 7
1: Acetonitril (homogen); 2: Acrylonitril (homogen); 3: Glutarsäuredinitril (homogen); 4: Malonsäuredinitril in Alkohol; 5: Polyacrylonitril-Film; 6: Mischpolymerisat aus 60 Ti. Polyvinylchlorid und 40 Ti. Polyacrylonitril

Bilder 8a und 8b
UV-Absorption von Hydratcellulose nach Behandlung mit oxydierenden Substanzen (Bleichmitteln)

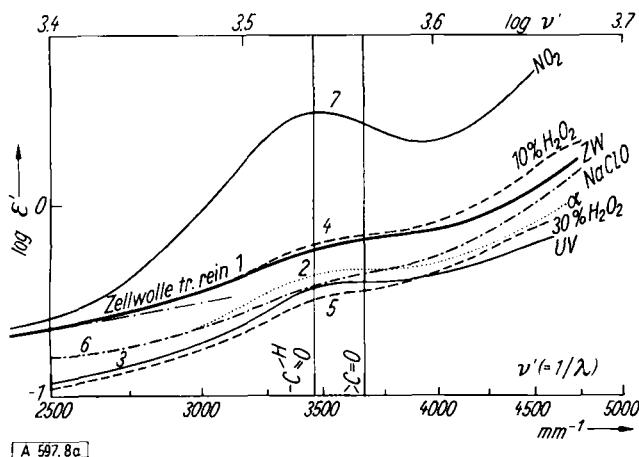


Bild 8a
Zellwolle (gelöst in 10,5 m Schwefelsäure) bei -5°C gelöst. 1: Zellwolle ungeschädigt; 2: α -Cellulose; 3: Zellwolle mit UV-Licht bestrahlt; 4: Zellwolle mit 10 % H_2O_2 behandelt; 5: Zellwolle mit 30 % H_2O_2 behandelt; 6: Zellwolle mit NaClO behandelt; 7: Zellwolle mit NO_2 behandelt

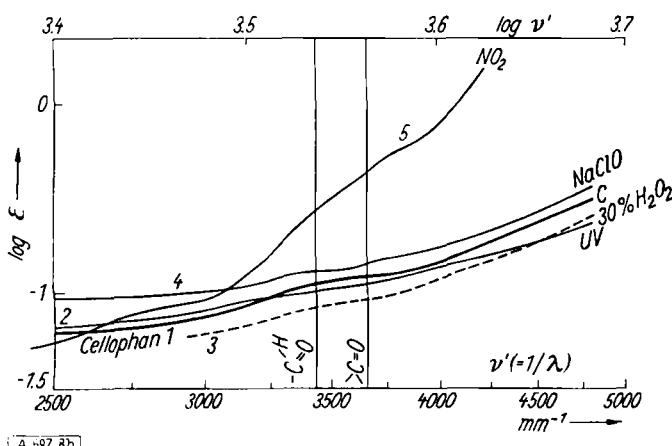


Bild 8b
Cellophanfolien trocken durchstrahlt. 1: Cellophan ungeschädigt; 2: Cellophan mit UV-Licht bestrahlt; 3: Cellophan mit 30 % H_2O_2 behandelt; 4: Cellophan mit NaClO behandelt; 5: Cellophan mit NO_2 behandelt

tration sehr markant im Spektrum hervortreten*). In vielen Fällen können bekanntlich Fremdgruppen, vorwiegend Endgruppen – im Gegensatz zu fremden Zumischungen (z. B. Gummialterungs-Schutzmittel u. dgl.) – schwer oder nicht im UV nachgewiesen werden. Ein Beispiel bilden hier verschiedene geschädigte Cellulosen, Bild 8. Über die Natur dieser an Polyacrylonitril beobachteten Fremdstoff, die auch mit UR-Messung nicht identifizierbar ist, Bild 9, kann noch nichts ausgesagt werden; Versuche hierüber sind im Gange.

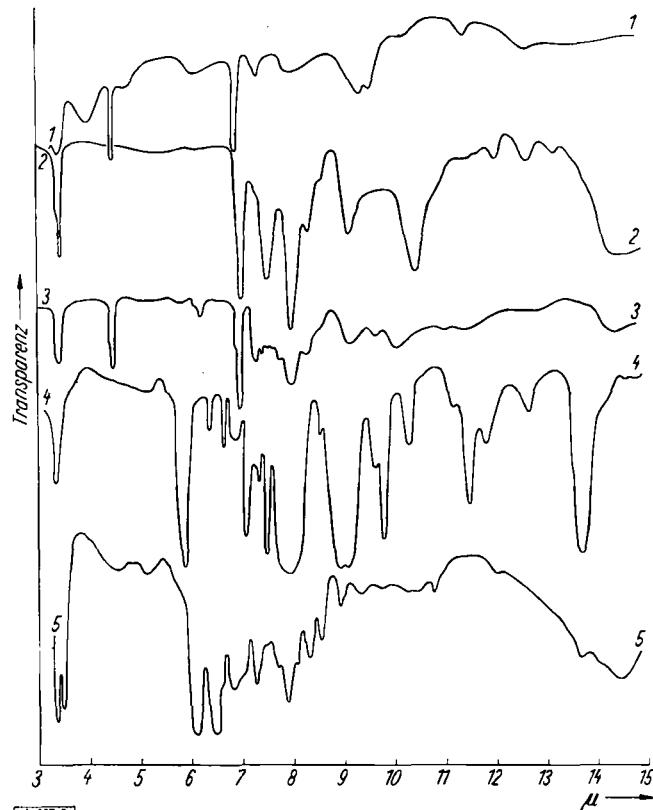


Bild 9
UR-Absorptionskurven. 1: Polyacrylonitril; 2: Polyvinylchlorid; 3: Mischpolymerisat aus 60 Ti. Polyvinylchlorid und 40 Ti. Polyacrylonitril; 4: Terylen; 5: Perlon

Experimentelles

Präparate

Mit Ausnahme von Terephthalsäure-diäthylester, 1,3-Diphenylpropan, 1,3-Dichlorbutan und Phosphornitridchlorid standen uns chemisch reine Präparate bereits zur Verfügung, die weiter nach chemischen und physikalischen Methoden unter möglichst schonenden Bedingungen gereinigt wurden. Für Ausschüttelungen wurden optisch reine Lösungsmittel verwendet²¹). Destilliert wurde grundsätzlich unter Stickstoff-Atmosphäre bei verminderter Druck oder im Hochvakuum. Die Reinigungen bzw. Fraktionierungen wurden bis zur optischen Konstanz fortgesetzt.

Der Terephthalsäure-diäthylester wurde durch Veresterung der Terephthalsäure nach Davidis²²), 1,3-Diphenylpropan nach Angaben von Claus²³) aus Trichlorhydrin und Benzol bzw. 1,3-Dichlorbutan nach Fargher²⁴) aus 1,3-Butandiol dargestellt. Phosphornitridchlorid wurde gemäß den Literaturangaben von Schenck²⁵) gewonnen.

* Die Nebenreaktionen, die zu Fremdgruppen und Verunreinigungen Anlaß geben und die möglicherweise durch Alkali-Ionen besonders begünstigt werden, führen vielleicht zu Imino- und Carbonyl-Gruppen sowie zu C-C-Doppelbindungen. Von Topiak wurde nun begonnen, Modellsubstanzen hinsichtlich ihrer UV-Absorption zu untersuchen. Acetimidodiatyäther soll ein Maximum bei $\sim 3900 \text{ mm}^{-1}$, Imidokohlensäure-diäthylester bei $\sim 4450 \text{ mm}^{-1}$, Diacetonitril bei $\sim 3860 \text{ mm}^{-1}$ und Diacetamid eine Inflection bei $\sim 3850 \text{ mm}^{-1}$ besitzen.

²¹) M. Pestemer, diese Ztschr. 62, 351 [1950].

²²) E. Davidis, J. prakt. Chem. [2], 54, 78 [1896].

²³) A. Claus u. H. Mercklin, Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 2932 [1885].

²⁴) R. G. Fargher u. W. M. Perkin, J. chem. Soc. [London] 105, 1353 [1914].

²⁵) R. Schenck u. G. Römer, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 1343 [1924].

Die Hochpolymeren — praktisch durchaus sehr reine Handelsprodukte — wurden durch mehrmaliges fraktioniertes Umfällen gereinigt, wobei ebenfalls nur optisch reine Reagenzien verwendet wurden. Die Mittelfraktionen wurden mehrfach in der Kälte vor der Wiederauflösung extrahiert (z. B. mit Äther, Alkohol, Wasser). Gemessen wurden stets optisch transparente Filme, die unter völligem Feuchtigkeitsausschluß und unter geeigneten Bedingungen gegossen wurden. In wenigen Ausnahmen wurde in Lösungen gemessen. Für die Absorptionsmessung der Filme mit dem Beckman-Spektrophotometer wurde ein geeigneter Präparatehalter gebaut, dessen Konstruktion aus Bild 10 hervorgeht (vgl. auch S. 74).

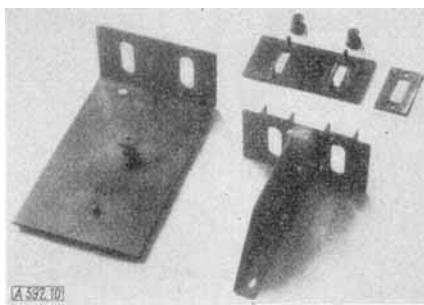


Bild 10

Präparatehalter für Filmmessungen am Beckman-Spektrophotometer sowie zur Verwendung der 1-cm-Küvette im Verlängerungsgehäuse

Bezeichnungsweise

Es wurden die in der Absorptionsspektroskopie üblichen Bezeichnungen²⁶⁾ beibehalten; danach bezeichnet Φ_i die Intensität des in die Substanz eintretenden, Φ_e die Intensität des austretenden Lichtstrahles. $\log(\Phi_i/\Phi_e)$ ist die dekadische Extinktion E , die auf die Schichtdickeinheit ($= 1 \text{ cm}$) bezogen, der Extinktionsmodul m genannt wird. Wenn die Konzentration c in Mol/l noch mit einbezogen wird, erhält man den molaren Extinktionskoeffizienten $\epsilon = m/c$. Da bei den meisten makromolekularen Substanzen das genaue Molekulargewicht M einerseits vielfach unbekannt ist, andererseits man es meist mit polydispersen Substanzen zu tun hat, kann man analog einen „speziellen Extinktionskoeffizienten“ $\epsilon' = m'/c$ definieren, wenn man die Konzentration in $g/100 \text{ cm}^3$ ($= c'$) ausdrückt. Vielfach entspricht diese Konzentrationsangabe annähernd den sog. Massenprozenten. Schließlich kann man auch die Konzentration in Grundmol/l ($= c''$) angeben und sinngemäß „grundmolare Absorptionskoeffizienten ϵ'' “ ermitteln. Zwischen den einzelnen Extinktionskoeffizienten ergeben sich folgende Beziehungen:

$$\epsilon' = \frac{10 \epsilon}{M} = \frac{10 c'}{M''} \quad (1)$$

Soweit in der vorliegenden Arbeit hochpolymere Substanzen und ihre niedermolekularen Modelle gemeinsam abgebildet wurden, ist für die niedermolekularen Stoffe der molare Extinktionskoeffizient ϵ , für die Hochpolymeren der grundmolare ϵ'' verwendet.

Die Diagramme wurden in der üblichen Weise dargestellt; d. h. der Logarithmus des Extinktionskoeffizienten wurde gegen die Wellenzahl v' ($= 1/\lambda$) aufgetragen. Diese Abszissenkala ist den Energiewerten der Elektronenanregung proportional.

Tyndall-Streuung (Schein-Absorption)

Es muß ausdrücklich betont werden, daß auch hochgereinigte Lösungen — bei denen, wie z. B. für Lichtstreuungsmessungen, Staub und größere Gebilde (Gelklümpchen) durch Druckfiltration mit bakteriologischen Filtern oder durch Behandlung in der Ultrazentrifuge entfernt wurden — eine keineswegs vernachlässigbare Streustrahlung besitzen. Lediglich ideale Kristalle beim absoluten Nullpunkt würden bekanntlich überhaupt nicht streuen, also das Licht zu 100 % durchlassen. Eine 1 proz. molekulardisperse Lösung von Makromolekülen streut bereits rund 100 mal stärker als das reine Lösungsmittel und größer disperse kolloide Lösungen (Mizellen, Molekellaggregate) um weitere 2 bis 3 Zehnerpotenzen²⁷⁾, so daß solche in 1 proz. Lösung bei einer Schichtdicke von $\sim 10 \text{ cm}$ die Intensität auf weit mehr als den e-ten Teil schwächen können (entspricht einem ϵ' von $\gg 0,043$).

²⁶⁾ A. Thiel u. F. Weidert, Elektrotechn. Z. 1937, 5. Sonderdruck; M. Pesterer, G. Scheibe, A. Schöniger u. D. Brücke, In Landolt-Börnstein: Physikalisch-chem. u. techn. Zahlenwerte, 6. Aufl. 1. Bd./3. Teil (Berlin 1951). H. Mohler: Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung, S. 31, Jena 1943.

²⁷⁾ Vgl. H. A. Stuart, diese Ztschr. 62, 351 [1950].

Die durch die ständige seitliche Ausstrahlung geschwächte Lichtintensität kann — analog dem Lambertschen Gesetz für die Lichtabsorption durch Chromophore — dargestellt werden durch die Beziehung:

$$\Phi_e = \Phi_i e^{-k'd} \quad (2)$$

$k' = m/0,434$ wird im vorliegenden Fall meist Trübungskoeffizient oder „turbidity“ (τ) genannt. Ist der Durchmesser kleiner als $1/10$ bzw. $1/20$ der Wellenlänge, so folgt nach Rayleigh und Debye²⁸⁾

$$k' = \frac{32 \pi^2 n_0^2 (n - n_0)^2}{3 \lambda^4 N} \quad (3)$$

(N = Zahl der Moleküle im cm^3 , λ = Wellenlänge in cm), bzw. für den Grenzfall unendlich verdünnter Lösung:

$$\epsilon' = \frac{43,4 \cdot 32 \pi^2 n_0^2 (n - n_0)^2 M}{3 \lambda^4 N L} \quad (4)$$

Wir entnehmen aus Gl. (4), daß die Tyndall-Streuung bzw. die Schein-Absorption linear mit dem Molekulargewicht M und dem Quadrat des Unterschiedes zwischen dem Brechungsindex der Lösung n und des Lösungsmittels n_0 ($= \Delta n$) ansteigt. Ferner ist die Schein-Absorption wellenlängenabhängig, und zwar mit der vierten Potenz von $1/\lambda$ bzw. v' (Rayleighsches Gesetz). Mit steigenden Werten von v' steigt also die konservative Absorption stark an.

Wollen wir die Schein-Absorption hinsichtlich ihrer Wellenlängenabhängigkeit untersuchen, so benutzen wir den Ausdruck: $\epsilon' = k \cdot v'^4 f(\Delta n^2)$. Besitzen Lösungsmittel und Lösung die gleiche Dispersion, so können wir vereinfacht schreiben:

$$\epsilon' = C v'^4, \quad (5)$$

in allen anderen Fällen werden wir streng genommen mit Gl. (5) bereits Abweichungen erwarten müssen. Da letztere aber offenbar unter der Fehlergrenze der oben beschriebenen Meßmethoden liegen, werden über mehr als 1000 Å keine Abweichungen registriert. Auch ein Kontrollversuch an Poly-N-vinylpyrrolidon (Kollidon) zeigte zwischen 1μ und $0,45 \mu$ (also über 5000 Å) die Brauchbarkeit von Gl. (5). Die Realität bzw. Ursache gelegentlicher schwacher Knickstellen im konservativen Absorptionsverlauf ist noch nicht geklärt. Für die Klärung derartiger und ähnlicher Fragen sowie für Apparatureichung dürfte das von Oster²⁹⁾ beschriebene „Ludox“, ein Kieselsäure-Präparat sehr empfehlenswert sein.

Wenn wir jedoch durch Extrapolation die Schein-Absorption von der konsumptiven Absorption trennen wollen, müssen wir noch zwei weitere Fehlerquellen berücksichtigen:

a) Im Gebiete der Selektiv-Absorption zeigt der Brechungsindex bzw. die Polarisierbarkeit der Substanz eine Anomalie, die auch bei organischen Substanzen ziemlich beträchtlich ist. Leider ist es nicht so einfach, den Einfluß der anormalen Dispersion gelöster Stoffe auf $(\Delta n)^2$ abzuschätzen.

Bei einer Makromolekel, von der natürlich alle Teile Licht streuen, dagegen u. U. nur gewisse Gruppen selektiv absorbieren (wie z. B. die oft nur in wenigen Prozenten vorhandenen aromatischen Aminosäuren in einer Eiweißmolekel), wird jedoch, worauf auch Neugebauer²⁹⁾ hinwies, der Dispersionseffekt zu vernachlässigen sein.

Wenn nun im allgemeinen, wie unsere älteren grundlegenden Untersuchungen³⁰⁾ zeigten, im Gebiet der Konsumptiv-Absorption hinreichende Additivität zwischen echter und konservativer Absorption gefunden wurde, so muß doch berücksichtigt werden, daß bei einer Selektiv-Absorption, die stärker als die Schein-Absorption ist, sich Fehler in der Ermittlung der letzteren auf die konsumptive Absorption nur schwach auswirken.

b) Während prinzipiell erwartet werden darf, daß die Eigen-Absorption an sich praktisch unverändert bleibt, wenn sich der Dispersitätsgrad auch ändert, so darf die Feldwirkung der Umgebung nicht unberücksichtigt bleiben (Pestemer). Wir finden solche Beeinflussungen auch an niedermolekularen, echten Lösungen beim Übergang vom verdünnten zum unverdünnten Zustand und ebenso beim Übergang vom Gas zur verdünnten Lösung.

Besonders hingewiesen sei noch auf den wichtigen Umstand, daß nur bei sehr verdünnten Lösungen das Beersche Gesetz gilt, am weitesten noch bei kugelförmigen Teilchen, wie am Glykogen und Schwefel gezeigt werden konnte. Vorausgesetzt muß werden, daß sich lediglich die Teilchenzahl pro cm^3 ändert und keine Mehrfachstreuung (Gribnau³¹⁾) auftritt. Im andern Fall nimmt, wie an Ei-Albumin und Oxyhämoglobin gezeigt wurde, die Trübung

²⁸⁾ G. Oster, J. Polymer Sci. 9, 525 [1952].

²⁹⁾ Th. Neugebauer, Privatmitteilung.

³⁰⁾ E. Treiber u. E. Schauenstein, Z. Naturforsch. 4b, 252 [1949].

³¹⁾ F. B. Gribnau, H. R. Kruyt u. L. S. Ornstein, Kolloid-Z. 75, 262 [1936].

mit steigender Konzentration weniger zu, um schließlich einen Grenzwert zu erreichen. Dieser Effekt und die anomale Dispersion zusammen mit eventuellen Aggregations- und Hydratationsvorgängen erklären auch, warum Folien vielfach abweichende, meist höhere Absorptionskoeffizienten zeigen als die Lösungen [Actomyosin, Seidenfibrin (Schauenstein), Calciumalginat (Chamberlain)]. Aber auch sonst ist die Schein-Absorption keine eindeutig definierte Stoffkonstante, wie dies für den Verlauf des molaren Extinktionskoeffizienten chromophorer Substanzen zutrifft, da die Tyndall-Streuung stark vom Alter, Elektrolyt-Zusatz (zum Teil Beeinflussung von Δn) und pH-Wert sowie der An- oder Abwesenheit von Mikrogelen (Gel-Körperchen) abhängt.

Schließlich muß bei lichtelektrischen Messungen noch der Einfluß des Abstandes Präparat-Photozelle berücksichtigt werden (Jullander³²). Je näher die Photozelle an die Küvette heranrückt, desto größer wird die gemessene Lichtintensität Φ^* und somit die scheinbare Durchlässigkeit.

$$\Phi^* = \Phi_{\text{konsumptiv}} + \text{konserv.} + a (\Phi_{\text{konsumpt.}} - \Phi_{\text{e konsumpt.}} + \text{konserv.})$$

Die Bestimmung des maßgeblichen „Streuungskoeffizienten α “, der von den experimentellen Gegebenheiten, ferner von der Größe und Gestalt der streuenden Teilchen sowie von der Konzentration abhängt, wird von Jullander³²) diskutiert.

Solche Überlegungen haben auch — wie wir gemeinsam mit Schauenstein zeigen konnten — eine wesentliche Bedeutung für die Handhabung moderner lichtelektrischer Spektrophotometer (z. B. Geräte von Beckman und Zeiss-Opton). Je näher sich die Küvette bei der Photozelle befindet, umso größer wird die Abweichung (vgl. Bild 11, Kurve 5). Übereinstimmung mit Werten

kann man aus dem experimentell bestimmbarer n den Durchmesser größerer Teilchen abschätzen, Bild 12a. Für Teilchen $\gg 850 \text{ m}\mu$ werden noch kleinere n -Werte beobachtet. Teorell

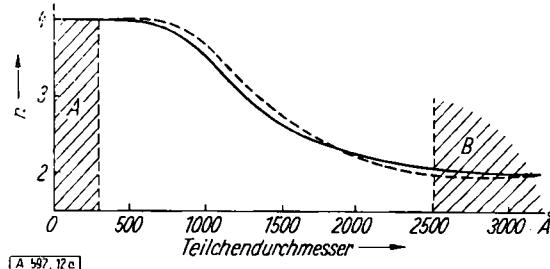


Bild 12a

Abhängigkeit des Wellenlängenexponenten n von der Teilchengröße; — nach Heller; - - - nach älteren Messungen von Mecklenburg. (A = Rayleighsches Gebiet, B = Clausiusches Gebiet)

findet an Mastix-Sole 1,90 bis 3,82, an Quarz-Sol 1,28, an Bariumsulfat ~ 1. Schließlich konnte noch an Schwefel-Aufschwemmungen für langwelliges Licht völlige Unabhängigkeit von v' beobachtet werden ($n = 0$). Nicht unerwähnt soll bleiben, daß genau so wie ϵ' Tyndall auch n durch verschiedene Faktoren — außer von der Teilchengröße, Gel-Partikelchen und Staub — beeinflußbar ist. (Die Intensität der Streustrahlung ist bei einer Teilchengröße von $1/4$ bis $1/3$, λ besonders groß [Kruyl]).

Aus den beiden Tatsachen, daß ϵ' prop. v'^n ist und sich n nur zwischen 0 und 4 ändern kann, ergibt sich automatisch die Methode für eine Unterscheidung zwischen Schein- und Selektiv-Absorption sowie für die Tyndall-Korrektur.

Auffindung selektiver Absorptionsstellen und Tyndall-Korrektur

Trägt man nun $\log \epsilon'$ gegen $\log v'$ auf, so erhält man im Gebiet der Schein-Absorption eine Gerade, deren Steigungsmaß n ergibt, welches ≤ 4 sein muß. Jede Abweichung von der Geraden sowie eine Steigung über 4 zeigt das Vorhandensein einer konsumptiven Absorption, vgl. Bild 11. Gleichzeitig erlauben viele Meßpunkte im nicht-absorbierenden Gebiet eine einfache graphische Mittelung. Dies ist insofern wichtig, als die sehr flachen, uncharakteristischen Absorptionsanstiege eine besonders hohe Unsicherheit in der Bestimmung von ϵ' bedingen. Ferner sei darauf hingewiesen, daß bei kleinen ϵ' -Werten eine besonders hohe Ansprechempfindlichkeit auf absorbierende Verunreinigungen sowie nicht absorbierende Gel- und Staubteilchen usw. besteht, die eine weitere Unsicherheit in der Bestimmung der Schein-Absorption bedingen.

In derselben doppelt logarithmischen Darstellung kann man nun die Schein-Absorption einfach linear in das Gebiet der Selektiv-Absorption extrapoliieren, wobei wir allerdings die vorher getroffenen Einwände unberücksichtigt lassen. Durch Entlogarithmierung von $\log \epsilon'_{\text{gesamt}}$ und $\log \epsilon'_{\text{Tyndall}}$ sowie Differenzbildung erhält man $\epsilon'_{\text{konsumptiv}}$, Bild 11. Wir halten jedoch dieses Vorgehen, welches wir seinerzeit³⁰) an mehreren Modellen verifizieren konnten und welches im Prinzip schon früher von Custers, De Boer und Dippel sowie Schramm und Dannenberg³⁴) beim Studium von Eiweiß-Lösungen angewandt wurde, in Anbetracht der erwähnten Einwände nur für den Fall vertretbar, daß die konsumptive Absorption stärker ist als die Schein-Absorption im betreffenden Frequenzgebiet. Die Zuverlässigkeit des Vorgehens selbst ist — gemäß Privatmitteilung — nunmehr auch von Schauenstein in sehr schöner Weise an γ -Globulin verifiziert worden. Ist die Eigen-Absorption um mehrere Zehnerpotenzen größer, so kann die Tyndall-Korrektur auch unterbleiben, wie

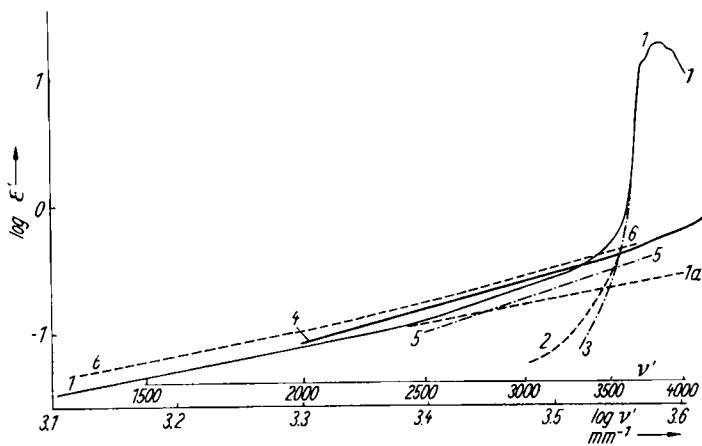


Bild 11

1: hochmolekulare Fraktion von Polystyrol (in Butylacetat); 1a: extrapolierte Tyndall-Streuung; 2: niedermolekulare Fraktion (MG ~ 10000); 3: dito, berechnet (d. h. Kurve 1 Tyndall-korrektiert) 4 bis 6: Ammoniumalginat in Wasser; 4: Messung nach der photographischen Methode (identisch mit dem Ergebnis der lichtelektrischen Messung bei Verwendung der auf Bild 10 gezeigten Vorrichtung); 5: dieselbe Messung (lichtelektrisch), Küvette dicht vor der Photozelle; 6: lichtelektrische Messung (Anordnung wie 4) unter Einschaltung eines Blendkanals zwischen Küvette und Photozelle

nach der alten photographischen Methode von Halban (Probe vor dem Spektrographenspalt) haben wir mit dem Beckman-Gerät bei 11 cm Abstand der 1-cm-Küvette von der Photozelle erhalten (Kurve 4). Gemessen wurde daher im Verlängerungsgehäuse mit Hilfe des in Bild 10 gezeigten Präparatehalters.

Ist nun eine Teilchendifdimension größer als $1/20$ bis $1/10$ der Lichtwellenlänge, so nimmt die Streustrahlung nicht mehr mit der vierten Potenz von v' , sondern mit der n -ten Potenz zu, wobei der Wellenlängenexponent n kleiner als 4 ist (Mie, Gans, Rinde, Happel, Lampa, Blumer, Jobst, Neugebauer, Grießnau u. a.)³³). Die Beziehung

$$\epsilon' = C v'^n$$

ist jedoch eine rein empirische Formel und z. B. aus den theoretischen Ansätzen von Neugebauer nicht ableitbar. Ab etwa $250 \text{ m}\mu$ Teilchendurchmesser folgt die Tyndall-Streuung dem Clausiuschen Gesetz mit dem Wellenlängenexponent $n = 2$. Nach Heller³³)

³²) I. Jullander, Acta chem. scand. 3, 1309 [1949]. I. Jullander u. K. Brune, Acta chem. scand. 4, 870 [1950].

³³) G. Mie, Ann. Physik [4] 25, 377 [1908]. W. Heller u. E. Vassy, J. chem. Physics 14, 565 [1946]. W. W. Lepeschkin, Biochem. Z. 309, 264 [1941]. W. Lotmar, Helv. chim. Acta 21, 792 [1938]. G. V. Schulz u. G. Harborth, Makromolekulare Chem. 2, 187 [1948]. W. Heller, H. B. Klevens u. H. Oppenheimer, J. chem. Physics 14, 566 [1946]. Th. Neugebauer, Z. wiss. Photogr. Photophysik Photochim. 42, 80 [1943]; Hungaria Acta Physica 1, 4 [1949]. W. Mecklenburg, Kolloid-Z. 16, 97 [1915]. T. Teorell, Kolloid-Z. 53, 322 [1930].

³⁴) J. F. H. Custers, J. H. De Boer u. C. J. Dippel, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52, 195 [1933]. G. Schramm u. H. Dannenberg, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 53 [1944].

Mayer-Pietsch und Troger³⁵⁾ an Phenolformaldehyd-Kondensaten sowie Treiber und Schauenstein⁴⁾ an Viscose zeigten konnten.

Im gegenteiligen Falle, also dort, wo die konsumptive Absorption klein ist, soll man von der Wiedergabe Tyndall-korrigierter Absorptionskurven abssehen und sich mit der Darstellung im doppelt logarithmischen Koordinatensystem begnügen.

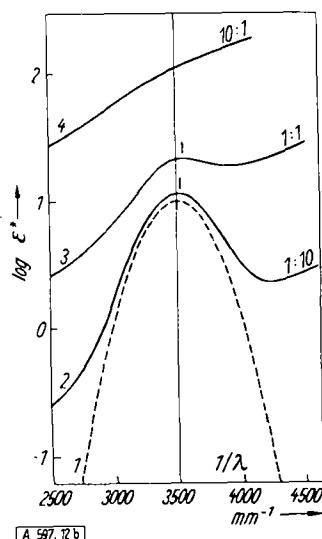


Bild 12b
Zur Veranschaulichung der Bandeneinflussung sowie der Erkennbarkeit der Selektiv-Absorption bei merklichem Tyndall-Effekt.

- 1: Gaußsche Glockenkurve;
- 2: Superposition mit einer Rayleigh-Streuung von der Intensität 0,1 (bezogen auf $\epsilon_{\text{max.}}$); 3: wie 2, bei einem Intensitätsverhältnis 1:1;
- 4: Intensitätsverhältnis 10:1

³⁵⁾ E. Mayer-Pietsch u. H. Troger, Z. Elektrochem. 47, 60 [1941] (vgl. dortselbst auch Diskussionsbemerkung von Wo. Ostwald).

Was im speziellen die Erkennung und Interpretation schwacher Absorptionsstellen im Verlauf der Tyndall-Streuung betrifft, so erscheinen die Absorptionskurven durch die superponierte Schein-Absorptionskurve stark verflacht und zum Teil verzerrt. Das Maximum wird zu kürzeren Wellen verschoben.

Bild 12b zeigt in logarithmischer Darstellung eine Gaußsche Glockenkurve (Kurve 1), superponiert mit einer „Rayleighschen Tyndall-Absorption“, die an der Stelle des „selektiven Maximums“ (3500 mm^{-1}) die Intensität $\times 0,1$ (Kurve 2), $\times 1,0$ (Kurve 3) und $\times 10$ (Kurve 4) der (angenommenen) „Selektiv-Absorption“ besitzen möge. Dem Rechenbeispiel von Bild 12b entnehmen wir, daß eine Selektiv-Absorption, die nur $1/10$ so stark ist wie die Schein-Absorption (Kurve 4), kaum einwandfrei erkannt und natürlich noch weniger rekonstruiert werden kann.

Wir danken für das fördernde Interesse dem Vorstand des Institutes, Prof. Dr. O. Kratky sowie Dir. Dr. R. Gillet vom European Research Centre Brüssel. Weiterer Dank gebührt den Firmen: Bayer-Werke Leverkusen und Uerdingen, Chemische Werke Hüls, BASF Ludwigshafen, I.C.I.-Terylen Council und Fa. Wolff & Co. -- Schließlich danken wir noch Dr. Leutner vom 1. Chem. Universitäts-Laboratorium Wien für die UR-Aufnahmen.

Eingeg. am 21. Mai 1954 [A 597]

³⁶⁾ E. Treiber u. H. Koren, Mh. Chem. 81, 627 [1950].

³⁷⁾ H. Ley u. L. Specker, Z. wiss. Photogr. Photophysik Photochem. 38, 13, 96 [1939].

³⁸⁾ H. v. Euler, P. Karrer, E. Klussmann u. R. Morf, Helv. chim. Acta 15, 502 [1932].

Zuschriften

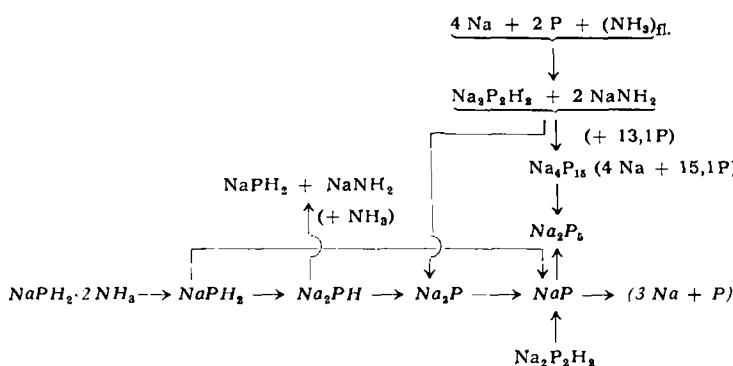
Über die Pyrolyse von Natrium-dihydrogenphosphid

Von Prof. Dr. P. ROYEN, Dipl.-Chem. W. ZSCHAAGE und cand. rer. nat. A. WUTSCHEL

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main

Bei der Untersuchung der Pyrolyse von NaPH_2 konnten wir die Identität einiger Abbaustufen mit den thermischen Zerfallsprodukten anderer bekannter, nicht vom Monophosphin abgeleiteter Natrium-Phosphor-Verbindungen feststellen. Außerdem gelang es, die Existenz des Diammoniakates $\text{NaPH}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ und zweier weiteren Abbaustufen des NaPH_2 zu sichern.

Schematisch lassen sich unsere Ergebnisse wie folgt darstellen:



$\text{NaPH}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Die Verbindung hinterbleibt als gelbe, ölige Flüssigkeit nach dem Abdampfen von Ammoniak (760 Torr und Raumtemp.) bei der von Joannis¹⁾ beschriebenen Darstellung von NaPH_2 . (Einwirkung von überschüssigem Phosphin auf in flüss. Ammoniak gelöstes Natrium.). Das geschmolzene Diammoniakat erstarrt bei -33°C zu einer weißen Masse. Aus tensimetrischen Messungen ergab sich die Zersetzungswärme des geschmolzenen Diammoniakates zu 3,5 Kcal/Mol, entsprechend einer Zersetzungstemperatur (760 Torr) von 24°C . Der Dampfdruck des festen Diammoniakates war sehr gering.

¹⁾ A. Joannis, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 119, 557–9 [1894]; Ann. chim. phys. (8) 7, 101 [1906].

²⁾ C. Legoux, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 207 634 [1938]; Bull. soc. chim. belges (5) 7, 546–9 [1940].

NaPH_2 . Die Darstellung gelang 1.) durch Abbau des Diammoniakates und 2.) nach der Methode von Albers und Schuler³⁾ durch Einwirken von überschüssigem Phosphin auf in absol. Äther gelöstes Triphenylmethylnatrium. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen beider Präparate stimmen nicht genau überein, was auf kleine Unterschiede des wenig erhöhten Na/P-Verhältnisses zurückgeführt werden kann. Kurzzeitiges Erhitzen (70°C) der nach 1.) dargestellten Verbindung führte unter äußerst geringer Phosphin-Abgabe zu einem Präparat, dessen Reflexe mit denjenigen des nach 2.) erhaltenen Produktes zusammenfallen.

Na_2PH . Bei langsamem Erhitzen von NaPH_2 bis 100°C im Vakuum werden etwa 95 % der berechneten Phosphin-Menge frei (s. Legoux²⁾). Dies entspricht unserem Befund, daß das Na/P-Verhältnis bei NaPH_2 mit kleinen Schwankungen wenig größer als 1 ist. Dem tiefgelben Bodenkörper kommt die Formel Na_2PH zu. Er ammonolysiert, wie wir weiter fanden, in Berührung mit flüssigem Ammoniak langsam bei -33°C zu NaPH_2 und NaNH_2 .

Na_2P . Beim Erhitzen von Na_2PH bis 370°C gibt der Bodenkörper fast genau die berechnete Menge Wasserstoff ab und geht in Na_2P über, wie schon Legoux²⁾ fand. Wir konnten diese Substanz auch durch quantitativen Umsatz von $\text{Na}_2\text{P}_2\text{H}_2$ mit 2NaNH_2 bei 200°C unter Entwicklung von zwei Molen Ammoniak erhalten. Evers⁴⁾ faßte das Gemisch von $\text{Na}_2\text{P}_2\text{H}_2 + 2\text{NaNH}_2$ als ein Diammoniakat der Formel $\text{Na}_4\text{P}_2\text{NH}_3$ auf und beobachtete beim Erwärmen auf 150°C die Abgabe von Wasserstoff und Ammoniak. Über die Aufklärung der Reaktion von Natrium mit farblosem Phosphor in flüssigem Ammoniak und über die Natur des Everschen Diammoniakates vergleiche P. Royen und W. Zschaage⁵⁾.

Na_2P liefert ein charakteristisches, linienarmes Röntgendiffraktogramm, ammonolysiert aber in Berührung mit flüssigem Ammoniak nicht.

NaP . Diese bisher nicht beschriebene Verbindung ist auf drei verschiedenen Wegen zu erhalten:

1.) Durch Erhitzen von Na_2P im Vakuum auf 380°C , wobei entspr. Natrium-Mengen absublimieren.

2.) Durch isothermen Abbau von NaPH_2 bei 460°C , wobei neben sehr wenig Phosphin Wasserstoff entwickelt wird.

3.) Durch thermische Zersetzung von reinem $\text{Na}_2\text{P}_2\text{H}_2$ bei 460°C , wobei Wasserstoff entsteht.

³⁾ H. Albers u. W. Schuler, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 23 [1943].

⁴⁾ E. Ch. Evers, E. H. Street jr. u. Sh. L. Jung, J. Amer. chem. Soc. 73, 5088–91 [1951].

⁵⁾ P. Royen u. W. Zschaage, Z. Naturforsch. 8b, 777 [1953].