

## Extrahierbare Arsonium- und Phosphonium-Salze

Von Dipl.-Chem. MAX ZIEGLER  
und Prof. Dr. O. GLEMSE

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen

In den letzten Jahren finden sulfonierte, also wasserlösliche Reagentien in steigendem Maße Aufnahme in die Arbeitsvorschriften insbes. von analytisch-kolorimetrischen Verfahren. Der Grund dafür ist nicht allein in der Wasserlöslichkeit, sondern auch in Spezifitäts-Erhöhen der Reaktionen zu suchen. Für viele der entstehenden Metallverbindungen wird angenommen, daß die  $\text{HSO}_3$ -Gruppen nicht direkt an der Bindung des betreffenden Metall-Ions beteiligt sind.

Diese Annahme konnte nun durch die Umsetzung der Metall-Komplexverbindungen mit substituierten Arsonium- und Phosphonium-Salzen gefestigt werden. Als Beispiele werden hier die Umsetzungen des Eisen(III)-Salzes der 7-Jod-8-Oxychinolin-5-Sulfosäure (Ferron) und des Kobalt- sowie Eisen(II)-Salzes des Nitroso-R-Salzes mit Tetraphenyl-phosphonium- und Tetraphenyl-arsonium-Salz angeführt. Das Eisen(III)-Ferron liefert mit Arsonium- und Phosphonium-Salzen grüne Niederschläge. Diese sind u. a. mittels Chloroform extrahierbar. Gibt man nur so wenig Phosphonium- oder Arsonium-Salz zu, daß sich noch kein Niederschlag bildet, so ist diese Extrahierbarkeit ebenfalls vorhanden. Analoges gilt für die Kobalt- sowie Eisen(II)-Nitroso-R-Salz-Verbindungen, welche mit rotoranger und grüner Farbe extrahierbar sind.

Dabei ist besonders bemerkenswert, daß das Reagens, z. B. das gelbgefärbte Ferron, durch Chloroform nicht extrahiert wird, was die photometrische Meßbarkeit oder den Eisen-Nachweis erleichtert und verbessert.

Diese Methodik wird z. Zt. auch auf andere Reagentien angewandt, die bisher nicht als Sulfosäuren oder deren Salze benutzt wurden.

Es sei an dieser Stelle vermerkt, daß Alkyl- bzw. Aryl-Phosphonium- bzw. Arsonium-Salze auch mit Polysäuren schwer lösliche bzw. extrahierbare Salze bilden. Z. B. fällt Tetraphenyl-arsoniumchlorid aus Alkalipentavanadat-Lösung gelbes Tetraphenylphosphonium-Salz, das mit Chloroform extrahierbar ist. Hierüber wird später berichtet werden. Analoges gilt auch für farblose Salze, wie Phosphate, Arsenate, Vanadate.

Eingegangen am 4. Juli 1956 [Z 360]

## Graphitoxyd-Membranen zur Messung des Wasserdampf-Partialdruckes

Von Dr. A. CLAUS und Prof. Dr.-Ing. ULRICH HOFMANN  
Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie  
der T. H. Darmstadt

Durch Eindunsten kolloider Lösungen von sehr feinteiligem Graphitoxyd erhält man Folien papierähnlicher Beschaffenheit, die sich als Kationen-permeable Membranen zur Messung von Kationenaktivitäten in wäßrigen Lösungen eignen<sup>1)</sup>. Hierüber soll in einer späteren Veröffentlichung berichtet werden. In Zusammenhang mit diesen Membranpotentialmessungen interessierte es uns, ob die verwendeten Membranen vakuumfest waren.

Aus 0,03–0,05 mm dicken Graphitoxyd-Folien wurden kleine Blätter geschnitten und mit Pizein vorsichtig und bei möglichst niedriger Temperatur auf die Stirnflächen von Glasröhrchen von 8 mm Durchmesser gekittet. Es zeigte sich, daß diese Membranen nur den Wasserdampf der Luft, aber nicht die anderen Gase, wie Sauerstoff oder Stickstoff, hindurchließen (Bild 1).

Rechts von der Membran M wurde das Gefäß L mit Luft von verschiedenem Feuchtigkeitsgrad gefüllt. Der Raum links von der Membran wurde mit einer Pumpe evakuiert und dann der zur

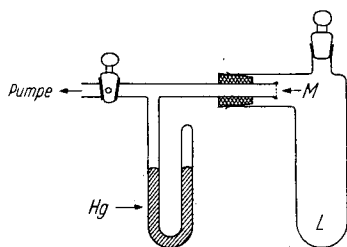


Bild 1

Versuchsanordnung: M: Graphitoxyd-Membran, L: Luftraum mit verschiedenem Feuchtigkeitsgrad, Hg: Manometer

<sup>1)</sup> Ulrich Hofmann u. Armin Weiß, DBP. Nr. 847363.

Pumpe führende Hahn geschlossen. Darauf wurde an dem Manometer Hg laufend der Druck abgelesen. Nach 1–2 h hatten sich auf der Manometerseite folgende Drucke eingestellt, die während sechs Wochen unverändert blieben.

In L Luft über konz. $\text{H}_2\text{SO}_4$ getrocknet	unter 1 Torr
In L Luft mit Wasserdampf gesättigt bei 24 °C	22 Torr
bei 26 °C	25 Torr
Bei geöffnetem Gefäß L, je nach der Feuchtigkeit der Zimmerluft	8–15 Torr

Erneutes Evakuieren nach Einstellung des Gleichgewichtsdruckes ergab nach einigen Stunden wieder den gleichen Enddruck.

Viele in gleicher Weise untersuchte Membranen lieferten die gleichen Ergebnisse. Bei den wenigen anderen Membranen konnten Undichtigkeiten infolge mangelhafter Kittung nachgewiesen werden.

Daß die Graphitoxyd-Membran für Wasserdampf durchlässig ist, erklärt sich daraus, daß die als Folge der innerkristallinen Quellung<sup>2)</sup> eingelagerten Wasserschichten das Gleichgewicht zwischen den Wasserdampfdrücken auf beiden Seiten der Membran einstellen.

Auch die Undurchlässigkeit der trockenen Membran für Luft läßt sich verstehen: In der kolloiden Lösung haben die Graphitoxyd-Lamellen eine Dicke von weniger als 30 Å, zum Teil von nur 6 Å, was der Dicke einer einzelnen Schichtmolekel entspricht, bei einem Durchmesser von sicher weit über 150 Å<sup>3)</sup>. Beim Eindunsten der Lösung legen sich diese Lamellen flach übereinander. Dies beweist die Textur der Röntgeninterferenzen der papierähnlichen Folien. Im Elektronenmikroskop zeigten besonders dünn hergestellte Membranen bei 6000facher Vergrößerung eine homogene Ausbildung und ließen keine einzelnen Graphitoxyd-Teilchen mehr erkennen. Man kann die Membran also in erster Näherung als einen Graphitoxyd-Einkristall mit sehr weitgehender eindimensionaler Fehlordnung ansehen. In einer 0,05 mm dicken Membran sind also 10000 bis 100000 Graphitoxyd-Lamellen flach und dicht übereinander gelagert. Das ergibt im trockenen Zustand ein so dichtes Gefüge, daß keine Luftmolekeln durch die Folien hindurchtreten können.

Überraschend ist es aber, daß die Membran auch dann, wenn sie Quellungswasser enthält, für Luft praktisch undurchlässig bleibt. Denn flüssiges Wasser löst bekanntlich Luft, und darüber hinaus zeigt die Oxydation von Diphenylamin zwischen den Silicat-Schichten des Batavits<sup>4)</sup>, daß bei diesem Mineral in die sonst ähnlichen Schichten des innerkristallinen Quellungswassers Luft-sauerstoff eindiffundieren kann.

Da innerkristalline Quellung des Graphitoxys außer mit Wasser auch mit polaren organischen Flüssigkeiten, wie Dioxan, Äthylalkohol u. a. eintritt, besteht die Aussicht, daß nach dem gleichen Prinzip auch der Partialdampfdruck solcher organischer Flüssigkeiten gemessen werden kann.

Eingegangen am 5. Juli 1956 [Z 359]

## Spektralphotometrische Cer-Bestimmung

Von Prof. Dr. L. HOLLECK, Dipl.-Chem. G. LIEBOLD  
und Dipl.-Chem. G. WEIDMANN

Chemisches Institut der Hochschule in Bamberg

Gehaltsbestimmungen von Cer in einer großen Zahl von Seltenen Erden-Fractionen bei Austauschertrennungen veranlaßten uns, im Anschluß an Messungen von Extinktionskoeffizienten der übrigen Absorptionsspektren aufweisenden Seltenen Erden<sup>5)</sup>, die spektralphotometrische Bestimmungsmöglichkeit des Cers zu prüfen. Dies vor allem in der Absicht, kleinere Mengen quantitativ zu erfassen.

Vom analytischen Standpunkt lag bisher kein besonderes Interesse vor, da Cer oxydimetrisch bestimmbar ist und die breiten Banden von  $\text{Ce}^{3+}$  im UV – im Bereich von 2200–3000 Å<sup>6)</sup> – für eine analytische Nutzung wenig geeignet erschienen. Freed und Mesirov<sup>7)</sup> untersuchten das Absorptionsspektrum von Cer(III)-Salzen, insbes. bei tiefen Temperaturen, und wiesen auf den diffusen Charakter der Absorptionsbanden hin. Dieser Befund ist auch durch unsere Messungen in den Cersalz-Lösungen für die Maxima bei 2530 und 2375 Å bestätigt und auch das Maximum bei 2955 Å zeigt nach beiden Seiten hin einen breiten Abfall – im Gegensatz zu den linienhaften Banden anderer Seltener Erden – doch läßt sich dieses Maximum analytisch auswerten.

<sup>2)</sup> U. Hofmann u. A. Frenzel, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1248 [1930].

<sup>3)</sup> Diese Größenangaben folgen u. a. aus der röntgenographischen Kristallitgrößenbestimmung des aus diesen kolloiden Lösungen durch Reduktion mit Hydroxylamin erhaltenen Kohlenstoffs, vgl. A. Claus, Dissertat. Darmstadt, 1953; Gerhard Fischer, Diplomarbeit, Darmstadt, 1956.

<sup>4)</sup> Armin Weiß u. U. Hofmann, Z. Naturforsch. 6b, 405 [1951].

<sup>5)</sup> L. Holleck u. L. Hartinger, diese Ztschr. 67, 648 [1955].

<sup>6)</sup> W. Prandtl u. K. Scheiner, Z. anorg. allg. Chem. 220, 107 [1934].

<sup>7)</sup> T. Moeller u. J. C. Brantley, Analytic. Chem. 22, 433 [1950].

<sup>8)</sup> S. Freed u. R. J. Mesirov, J. chem. Physics 5, 22 [1937].

In dem untersuchten Konzentrationsbereich zwischen  $10^{-3}$  und  $2 \cdot 10^{-2}$  m ist bei diesem Maximum die Konzentration der Extinktion proportional (Bild 1), somit ist die Lambert-Beersche Beziehung gültig.

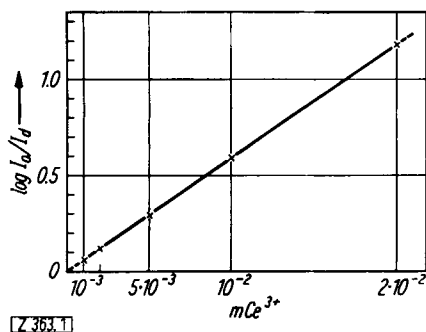


Bild 1

Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion von Ce(III)-Lösungen beim Bandenmaximum 2955 Å

ziehung gültig. Der molare Extinktionskoeffizient zeigt hierbei den außergewöhnlich hohen Wert von 59,0. Dies ermöglicht insbes. das Erfassen geringer Cer-Konzentrationen. Zum Vergleich wurde Cer jodometrisch bestimmt nach der Brutto-Reaktionsgleichung



und Titration das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. Dabei ergaben sich bei den konzentrierteren der spektralphotometrierten Lösungen ( $2 \cdot 10^{-2}$  m entspr. 0,3444 g  $\text{CeO}_2/100 \text{ cm}^3$ ) Analysenfehler von etwa 1 %, bei den verdünnten ( $10^{-3}$  m entspr. 0,0172 g  $\text{CeO}_2/100 \text{ cm}^3$ ) betrugen sie jedoch bereits um 8 %. Darin wird die Überlegenheit der spektralphotometrischen Bestimmung bei geringen Ce-Gehalten deutlich.

Stören könnten in Seltene Erden-Gemischen etwa im Überschuss vorkommende Yttererden, die in dem fraglichen Bereich Absorptionsbanden haben<sup>6, 8)</sup>. Konzentrationsverhältnisse, wie sie in der Praxis selten auftreten. Durch die Gegenwart von Cer wird andererseits nur die spektralphotometrische Bestimmung des Gadoliniums beeinträchtigt, da das breit auslaufende Maximum der Cer-Bande die linienhafte Gd-Bande bei 2729 Å anhebt (umgekehrt wird die Ce-Bestimmung durch Gd-Gegenwart nicht gestört). Die Analyse der übrigen Seltenen Erden wird durch  $\text{Ce}^{3+}$ -Gehalte nicht behindert, da deren Analysenlinien bzw. -banden vornehmlich im Sichtbaren liegen und die Absorption des  $\text{Ce}^{3+}$  schon bei etwa 3250 Å gleich Null wird.

Eingegangen am 12. Juli 1956 [Z 363]

## Über eine Bildung von $\text{V}_2\text{O}_3$ - und $\text{V}_2\text{S}_3$ -Einkristallen

Von Prof. Dr.-Ing. H. HAHN und Dr. CH. de LORENT<sup>1)</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel

Die Bildung von  $\text{V}_2\text{O}_3$ - und  $\text{V}_2\text{S}_3$ -Einkristallen wurde bei Versuchen zur Darstellung von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ <sup>2)</sup> beobachtet. Hierfür wurde zunächst ein  $\text{V}_2\text{S}_3$ -Präparat verwendet, das aus  $\text{V}_2\text{O}_3$  durch Umsetzen mit Schwefelkohlenstoff hergestellt war und 47,7 % Schwefel (für  $\text{V}_2\text{S}_3$  berechnet 48,6 %) enthielt. Dieses wurde mit  $\text{Cu}_2\text{S}$  und der äquivalenten Menge Schwefel innig vermischt, zur Pastille gepreßt und in einem evakuierten Böttchen aus Supremaxglas 3–4 Wochen auf 600–700 °C erhitzt. Dabei schieden sich in dem etwas kälteren Teil des Reaktionsböttchens, zum Teil auch aus der Pastille herausgewachsen, schwarze, metallisch glänzende hexagonale Kristalle mit einem Durchmesser bis zu 2 mm und einer Dicke bis zu 0,3 mm ab. Nach der analytischen und röntgenographischen Untersuchung lag reines  $\text{V}_2\text{O}_3$  vor. Drehkristallaufnahmen ergaben in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten die Gitterkonstanten:  $a = 4,94_6 \text{ kX}$ ;  $c = 13,9_6 \text{ kX}$ ;  $c/a = 2,82$ .

Beim Tempern dieses  $\text{V}_2\text{S}_3$ -Präparates ohne  $\text{Cu}_2\text{S}$  und Schwefel unter sonst gleichen Bedingungen sublimierten aus der  $\text{V}_2\text{S}_3$ -Pastille, allerdings in wesentlich geringerer Menge, schwarze, metallisch glänzende linealformige Kristalle heraus, deren Pulverdiagramm und Analyse<sup>3)</sup> der Zusammensetzung  $\text{V}_2\text{S}_3$  entsprach. Drehkristallaufnahmen ergaben für das  $\text{V}_2\text{S}_3$ , dessen Struktur bisher nicht bekannt war, eine hexagonale Zelle mit den Gitterkonstanten:  $a = 6,5_6 \text{ kX}$ ;  $c = 22,3_6 \text{ kX}$ ;  $c/a = 3,3_6$ . Mit der an feinkristallinen Präparaten pyknometrisch bestimmten Dichte berechnen sich 10,66 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Da die stärksten Interferenzen des  $\text{V}_2\text{S}_3$  den stärksten Interferenzen des VS, das im NiAs-Typ kristallisiert, entsprechen, ist anzunehmen, dass die Struktur des  $\text{V}_2\text{S}_3$  eine Überstruktur des NiAs-Typs ist.

Versuche, die gleichen Kristalle aus einem reinen  $\text{V}_2\text{S}_3$ , das durch direkte Synthese aus feingepulvertem Vanadin (99,7proz.) und der äquivalenten Menge Schwefel hergestellt war, unter den gleichen Bedingungen zu erhalten, blieben ohne Erfolg. Die Kristallisation des  $\text{V}_2\text{O}_3$  wird offenbar durch die Anwesenheit des  $\text{Cu}_2\text{S}$  und des Schwefels, die Kristallisation des  $\text{V}_2\text{S}_3$  durch die geringe Menge des im Präparat vorhandenen Sauerstoffs stark begünstigt.

Eingegangen am 25. Juli 1956 [Z 369]

<sup>1)</sup> Ch. de Lorent, Dissertation Kiel 1956.

<sup>2)</sup> H. Hahn, Ch. de Lorent u. B. Harder, Z. anorg. allg. Chem. 283, 138 [1956].

<sup>3)</sup> Die Analyse wurde im Untersuchungslaboratorium der BASF, Ludwigshafen, ausgeführt. Wir danken auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Wurzschnitt für sein freundliches Entgegenkommen.

## Versammlungsberichte

### Chemisches Kolloquium der Universität Mainz und der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Ortsverband Mainz-Wiesbaden, 7. Juni 1956

A. NASINI, Turin: Verzweigte hochpolymere Molekeln.

Es sind dies zweidimensional aufgebaute Makromolekeln von endlichem Molgewicht, an deren Hauptkette über Verzweigungsstellen Seitenzweige in mehr oder weniger großer Zahl und Länge gebunden sind. Die aus solchen Molekeln bestehenden Polymerisate bzw. Polykondensate sind schmelzbar und löslich.

Dagegen wurden ausdrücklich die aus polyfunktionellen Monomeren darstellbaren vernetzten, dreidimensional aufgebauten Gebilde, auf die auch der Molekelbegriff nicht mehr anwendbar ist, ausgenommen. Verzweigte, aber noch unvernetzte Hochpolymere lassen sich unter Anwendung der Theorien von Flory durch Polykondensation höherfunktioneller Verbindungen darstellen. Ferner entstehen durch Polymerisationen von Vinyl-Verbindungen verzweigte Makromolekeln erstens durch die Übertragungsreaktion, zweitens durch Beteiligung von Divinyl-Verbindungen.

Die Verzweigung der Makromolekeln bewirkt besondere physikalische Eigenschaften, die im geschmolzenen und im gelösten Zustand hervortreten: Die Lichtstreuung zeigt Besonderheiten, die auf vorliegende Verzweigung hinweisen; jedoch macht die Polymolekularität der bisher untersuchten Produkte eine exakte quantitative Bestimmung des Verzweigungsgrades unmöglich. Auch Viskositätsmessungen sind geeignet, zwischen verzweigten und unverzweigten Makromolekeln zu unterscheiden. Für Fraktionen unverzweigter Makromolekeln ergibt die Auftragung  $\log$

MG gegen  $\log [\eta]$  eine Gerade; diese Funktion ist nicht mehr linear, wenn verzweigte Molekeln vorliegen. Daß die Viskosität verzweigter Polymerisate mit der Molekelgröße relativ wenig zunimmt, wird damit erklärt, daß verzweigte Makromolekeln in Lösung der Kugelform näherkommen als lineare Makromolekeln und die zwischenmolekularen Wechselwirkungen geringer sind.

Arbeiten an Polymethylmethacrylat und Polyäthylen zeigen, daß durch Verzweigung der Molekeln die Molgewichts-Verteilungskurven beträchtlich auseinandergezogen werden; insbesondere weisen sie Schweifungen gegen hohe Molgewichte auf. Die erhaltenen Verteilungskurven sind abhängig von der Technik der Fraktionierung.

Bisher sind drei Methoden bekannt: 1.) Lösefraktionierung, 2.) Fällungsfraktionierung, 3.) Fraktionierung durch Aufteilung zwischen zwei flüssigen Phasen. Das 3. Verfahren wird bei Polyäthylenen möglich mit Hilfe von Toluol und niedermolekularem Polyäthylenoxyd (MG 2000). Die dritte Methode wird als die beste angesehen. Zum Schluß wird ein Mikrokonsistometer beschrieben, das sich gut zur Bestimmung von Schmelzviskositäten und für das Studium des viscoelastischen Verhaltens der Hochpolymeren eignet. Auch das viscoelastische Verhalten von Polyäthylen ist vom Verzweigungsgrad abhängig, wie die Ergebnisse am Hochdruck- und Niederdruck-Polyäthylen zeigen.

Aussprache:

G. V. Schulz betonte, daß zur Erfassung des Verzweigungsgrades bei Hochpolymeren eine sehr gute Fraktionierung in stark verdünnten Lösungen bei einem Phasenverhältnis 1:1000 erforderlich sei. W. Kern griff die unter 3 genannte Methode der Fraktionierung auf und regte an, sie auch bei Polyäthylen durch Einführung der Gegenstromverteilung zu verfeinern, was nach seinen Erfahrungen mit Polyurethanen sehr aussichtsreich sein müsse. [VB 806]