

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-Erhöhungen der Reaktionen zu suchen. Für viele der entstehenden Metallverbindungen wird angenommen, daß die 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)-Ferronat 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 eignen¹⁾. 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

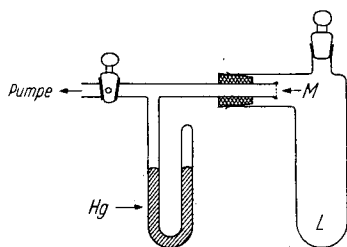


Bild 1

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

¹⁾ 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. H_2SO_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 Quellung²⁾ 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 Å³⁾. 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 Batavits⁴⁾, 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 Erden⁵⁾, 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 Ce^{3+} im UV – im Bereich von 2200–3000 Å⁶⁾ – für eine analytische Nutzung wenig geeignet erschienen. Freed und Mesirov⁷⁾ 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.

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

³⁾ 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.

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

⁵⁾ L. Holleck u. L. Hartinger, diese Ztschr. 67, 648 [1955].

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

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

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