

erscheinen bei 940, 753, 650, 503 und 464 cm^{-1} . Die chemische Verschiebung des ^{19}F -Signals liegt bei 52,39 ppm (Cl_3CF als äußerer Standard). Im Massenspektrum treten neben dem Molekülion bei $m/e = 262$ u.a. die typischen Bruchstücke CF_3SNSNS ($m/e = 193$), CF_3SNS (147), SNS (78), CF_3 (69), SN (46) und S (32) auf.

Eingegangen am 28. Februar 1967 [Z 460]

[*] Doz. Dr. Dr. A. Haas und Dipl.-Chem. P. Schott
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

KP₁₅, ein neues Kaliumpolyphosphid

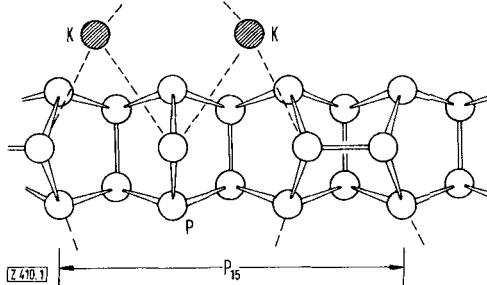
Von H. G. v. Schnering und H. Schmidt [*]

Nach eingehendem Studium der Reaktionsbedingungen im System K/P konnten ausreichende Mengen einer schon früher beobachteten^[1–4], aber nicht näher charakterisierten roten, nadelförmig kristallisierenden Verbindung dargestellt werden. Elementaranalyse und Strukturbestimmung zeigten, daß es sich um das Kaliumpolyphosphid KP₁₅ handelt.

Darstellung, Eigenschaften: Erhitzen von Kalium und rotem Phosphor auf 650 °C in abgeschmolzenen Quarzampullen (Länge 20 cm; Temperaturgefälle 650/200 °C); Ausbeute abhängig vom Verhältnis K:P (günstig: 5 bis 20 At.-% K); Spuren von Wasser begünstigen die Abscheidung erheblich (chemischer Transport über Phosphine?). KP₁₅ scheidet sich bei 300 bis 320 °C in Form durchscheinend-rubinroter, flacher Nadeln ab. Die Verbindung ist geruchlos und an der Luft unbegrenzt beständig. Sie wird von H_2O nicht, von konzentrierten oxydierenden Säuren nur langsam abgebaut. KP₁₅ zersetzt sich bei Schmelzversuchen. Zur Analyse wurden Proben im zugeschmolzenen Rohr mit Brom-Salpetersäure bei 120 °C aufgeschlossen.

Struktur: KP₁₅ kristallisiert triklin ($a = 23,74$, $b = 9,69$, $c = 7,21$ Å, $\alpha = 116,7^\circ$, $\beta = 97,5^\circ$, $\gamma = 90,0^\circ$; Raumgruppe $\overline{\text{P}1}$; $Z = 4$) mit einer ausgeprägten Zwillingsbildung parallel (100). Die Struktur enthält nach Untersuchungen an Einkristallen längs [010] eindimensional unendliche, röhrenförmige Phosphor-Baueinheiten mit fünfeckigem Querschnitt, die man in P_{15} -Abschnitte aufteilen kann (siehe Abbildung). Von diesen 15 P-Atomen ist eines nur an zwei weitere P-Atome gebunden [P^{\ominus}], während die restlichen mit drei weiteren P-Atomen verknüpft sind [P^{\oplus}]. Die Kaliumatome verbinden jeweils vier (P_{15})_∞-Einheiten miteinander, wodurch ein zweidimensionaler Verband parallel (100) ent-

steht. Jedes Kaliumatom besitzt 6 nähre P-Nachbarn [2P^{\ominus} in 3,48 Å; 4 P^{\oplus} in 3,24 oder 3,37 Å]. Berücksichtigt man auch diese Bindungen, so enthält die P_{15} -Einheit drei verschiedene gebundene P-Atome: (I) $\text{K}-\text{P}-\text{K}$, (II) $\text{K}-\text{P}^{\ominus}$, (III) P^{\oplus} , wobei (I) und (II) tetraedrische und (III) pyramidal Struktur besitzen. Die P-P-Abstände betragen 2,18 bis 2,30 Å; die Bindungswinkel am Phosphor liegen zwischen 93 und 112°. Beachtet man die Sonderstellung von (I) im Zusammenhang mit den K-P-Abständen [$d(\text{K}-\text{P}^{\ominus}) > d(\text{K}-\text{P}^{\oplus})$], so kann daran gedacht werden, daß K^+ - und P_{15}^- -Ionen vorliegen.



Die Strukturen von KP₁₅ und von HgPbP_{14} ^[4] [hier ist P^{\ominus} durch Pb ersetzt und eine P-P-Brücke gelöst] zeigen, daß bei solchen Polyphosphiden P_5 -Einheiten eine Rolle spielen (siehe Abbildung). Es sei auch auf die Verbindungen KP₁₀^[1] und TiP_5 ^[5] hingewiesen, deren Aufbau noch unbekannt ist. Zusatz bei der Korrektur: Daß diese röhrenförmigen Bauelemente tatsächlich auch die Struktur des Hittorf'schen Phosphors aufbauen, konnte kürzlich von Thurn und Krebs gezeigt werden^[6].

Eingegangen am 2. Januar 1967 [Z 410]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. G. von Schnering und
Dipl.-Chem. H. Schmidt
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Hindenburgplatz 55

- [1] H. D. Korte, Dissertation, Universität Münster, 1960.
- [2] G. Gnutzmann, F. W. Dorn u. W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem. 309, 210 (1961).
- [3] H. Krebs, K. H. Müller, I. Pakulla u. G. Zürn, Angew. Chem. 67, 524 (1955).
- [4] H. Krebs u. Th. Ludwig, Z. anorg. allg. Chem. 294, 257 (1958).
- [5] H. Puff, H. Spender u. H. Gotta, Naturwissenschaften 53, 405 (1966).
- [6] H. Thurn u. H. Krebs, Angew. Chem. 78, 1101 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1047 (1966).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Adsorption und Verteilung

Zu einer Vortragstagung zum Thema „Adsorption und Verteilung in der analytischen Chemie“ fand sich der Fachverband Analytische Chemie der Chemischen Gesellschaft in der DDR am 31. Oktober und 1. November 1966 in Leipzig zusammen.

Aus den Vorträgen:

Verteilung von Triphenylbleiverbindungen zwischen wässrigen und organischen Phasen

R. Bock und H. Deister, Mainz

Behandelt man Chloroform-Lösungen von Triphenylblei-Verbindungen, z.B. Triphenylbleichlorid oder -bromid, mit alkalischen wässrigen Lösungen, so bildet sich Triphenylbleihydroxid, welches unter weitgehender Kondensation zu Hexaphenyl-dibleioxid in der organischen Phase gelöst bleibt. Mit diesem Reagens können zahlreiche anorganische und

organische Anionen aus wässrigen Lösungen ausgeschüttelt werden (z. B.: Cl^\ominus , Br^\ominus , J^\ominus , $\text{CO}_3^{2\ominus}$, $\text{AsO}_4^{3\ominus}$).

Die Anionen lassen sich mit wässrigem Alkali wieder aus der organischen Phase zurückextrahieren, wobei das Reagens regeneriert wird. Auf diese Weise sind Anionen-Trennungen möglich, z.B.: Selenit-Tellurit, Chlorid-Sulfat, organ. Hydroxysäuren-Aminosäuren.

Bestimmung von Benzoe- und Phthalsäure in Terephthalsäure durch Verteilungschromatographie

W. Czerwinski und J. Guberska, Warschau (Polen)

Für die chromatographische Trennung und Bestimmung kleiner Mengen Benzoe- und Phthalsäure wurden Unterschiede in den Sorptionen dieser Säuren auf stark sauren Kationenaustauschern in der H-Form ausgenutzt. Die Be-

stimmung von 0,05 bis 2 % Benzoësäure und 0,1 bis 2 % Phthalsäure sind möglich.

Die Probe (ca. 0,4 g) wird in Pyridin gelöst, die Hauptmenge der Terephthalsäure als Pyridinsalz mit Benzol gefällt und abfiltriert. Zur Bestimmung der Phthalsäure im Filtrat wird das Benzol bei etwa 20 Torr abgezogen, der Rückstand in wenig Pyridin gelöst und auf die Kationenaustauschersäule gebracht.

Da die chromatographische Bande der Benzoësäure durch die noch vorhandene Terephthalsäure teilweise überdeckt werden kann, muß zur Benzoësäure-Bestimmung ein weiterer Terephthalsäure-Anteil aus der Benzollösung durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure entfernt werden. Vor dem Abdampfen des Benzols wird in diesem Fall die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht.

Zur Trennung wird eine Säule (0,4 cm innerer Durchmesser, 80 cm Länge) mit einem Kationenaustauscher Dowex 50W-X4, 200–400 mesh, verwendet. Die separierten Säuren werden mit Wasser/Athanol eluiert, wobei die Athanolkonzentration kontinuierlich erhöht wird (Gradientenelution). Der Ablauf aus der Säule wird automatisch mit Natronlauge zum konstanten pH-Wert titriert.

Chromatographische Trennung von Metallionen mit anomalen Austauschegenschaften an chelatbildenden Ionenaustauscherharzen

R. Hering und D. Haupt, Güstrow

Ionenaustauscherharze mit monofunktionellen chelatbildenden Ankergruppen (z.B. Sarkosin-, Iminodiessigsäure- oder Iminocessigsäure - propionsäure - Ankergruppen), sogenannte Chelonharze, wie sie F. Wolf und R. Hering hergestellt haben, bilden mit Metallionen – ähnlich wie die vergleichbaren Monomeren – Komplexe unterschiedlicher Stabilität und Inertheit. Auch die mit der Komplexbildung verbundene Verschiebung der Redoxpotentiale beeinflußt das Austauschverhalten. Am eingehendsten sind in dieser Hinsicht das Iminodiessigsäure-Chelonharz und das Sarkosin-Harz untersucht worden^[1].

Metallionen mit normalen Austauschegenschaften werden nach den thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten ohne reaktionskinetische Hemmung bereits bei Raumtemperatur quantitativ komplexiert, umkomplexiert oder dekomplexiert. Hierzu gehört vor allem die Mehrzahl der zweiseitigen Metallionen (Anordnung in der Reihenfolge abnehmender Komplexstabilität): Cu^{2+} , (UO_2^{2+}) , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Be^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} . Außer diesen normal austauschbaren Metallionen existiert aber eine Reihe Metallionen, die anomale Austauschegenschaften zeigen. Die Anomalien beruhen auf kinetisch gehemmten Komplexbildungs- und Umkomplexiereungsreaktionen (inerte Komplexe, z.B. bei Pd^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} oder (VO_2^{2+})), auf der Verschiebung der Redoxpotentiale (z.B. bei Au^{3+} , Hg_2^{2+} , Co^{3+} , V^{2+} , (VO_4^{3-}) , Fe^{2+}) oder auf der Abscheidung von Oxidhydraten in den Harzteilchen (z.B. bei Sn^{2+} , ZrO^{2+} , Th^{4+} , (MoO_4^{2-}) , (WO_4^{2-})).

Nach folgenden Methoden werden die anomalen in normale Austauschegenschaften übergeführt und dadurch die betreffenden Metallionen in die Verfahrensweise der metallspezifischen Filtration an Chelonharzen einbezogen: 1. Temperaturerhöhung bis 90 °C; 2. Erhöhung der Konzentration der eluierenden Säure bis 5 N. Es gelingt auch, die Anomalien zu speziellen Trennungen auszunutzen, z.B. $\text{Au}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$, Mg^{2+} , Ca^{2+} ; $\text{Au}^{3+}/\text{Pd}^{2+}/\text{Pt}^{4+}$, $\text{Cr}^{3+}/\text{Al}^{3+}$.

Ionenflotation als Trennungsverfahren in der Toxikologie

M. Hofman, Prag (Tschechoslowakei)

Der Gedanke der Konzentrierung durch Schäumen, d.h. unter Anwendung der Phasengrenze Gas/Flüssigkeit, ist nicht neu. Abgesehen von den rein phänomenologischen Beobach-

[1] R. Hering, Z. Chem. 5, 402 (1965).

tungen von W. Ostwald im Jahre 1928 gibt es eine ganze Reihe von Möglichkeiten zur Lösung dieses Problems. Besonderswert ist z.B. die Feststellung von F. Schütz (1946), daß oberflächenaktive Stoffe entsprechend der abnehmenden Oberflächenaktivität durch Schäumen sukzessiv getrennt werden können; die stoffspezifische Erniedrigung der Oberflächenspannung ist dabei entscheidend.

Das ist aber bei der Ionenflotation nach Sebba^[2] (1962) nicht der Fall. Im Unterschied zur „klassischen“ Flotation spielen bei dieser neuen Technik die Anziehungskräfte zwischen den Ionen in der Lösung und den Ionen des Detergenten die Hauptrolle. Zu der wässrigen Lösung des zu konzentrierenden Ions wird ein oberflächenaktives Ion umgekehrter Ladung zugesetzt und feine Gasblasen in der Nähe des Flüssigkeitsspiegels erzeugt. Nach einer bestimmten Zeit wird der so gebildete dynamische Schaum, der den Kolligend-Kollektorkomplex enthält, entspannt und die Flüssigkeit analysiert. Mit der verhältnismäßig einfachen Apparatur z.B. nach Karger und Rogers^[3] (1961) können die toxikologisch wichtigsten Stoffe, wie Barbiturate, Analgetika, Alkalioide, basische Arzneimittel, aus dem biologischen Material konzentriert und bestimmt werden.

Das Trennungsverfahren besteht aus den Schritten: 1. Bereitung der Probe, u.a. unter Enteiweißung des Blutes oder der Organhomogenate, 2. Herstellung des Spumats, d.h. des verflüssigten Schaumes, 3. Verarbeitung desselben und Be seitigung des Detergenten und 4. papierchromatographische Auswertung.

Eigenschaften und Anwendung eines amphoteren Ionenaustauscherharzes auf Aminopropionsäure-Basis

E. Hoyer und G. Kühn, Leipzig

Durch Umsatz von vernetztem Poly-chlormethylstyrol mit N-Methyl-β-aminopropionsäureäthylester und anschließender Verseifung wird aus industriellen Zwischenprodukten ein einheitliches, chemisch stabiles Ionenaustauscherharz erhalten. Wegen der geringen Stabilität des aliphatischen Chelatsechsringes und des induktiven Effektes der Methylgruppe tritt neben sehr schwacher Komplexbildung vorwiegend der Ampholytcharakter hervor. Von den untersuchten Metallionen werden Cu^{2+} , UO_2^{2+} , Cr^{3+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} , $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{AuCl}_4]^-$ und VO_3^- gebunden, nicht aber Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ , Tl^+ , Erdalkalimetall-, Alkalimetall- und Seltenerdmetall-Ionen.

Daraus ergeben sich folgende analytische Möglichkeiten:

Kupfer(II)-Ionen können in Natriumacetat-Lösung quantitativ von den Ionen der zuletzt erwähnten Gruppe durch einfache Filtration getrennt werden. Aus wässriger, schwach saurer Lösung gelingt die quantitative Abtrennung von UO_2^{2+} und bei ca. 85 °C von Cr^{3+} .

Bei pH = 1–2 ist das Harz selektiv für Wismut. In Gegenwart von Natriumsulfat werden Fe^{3+} -Ionen quantitativ adsorbiert. Aus schwach saurer bis neutraler Lösung läßt sich unter Ausnutzung der amphoteren Eigenschaften ein Gemisch $\text{Cu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}/\text{VO}_3^-$ trennen, wobei Vanadat als Anion gebunden wird.

Das Harz besitzt große Affinität zu Edelmetallionen und kann zu deren Anreicherung aus extrem verdünnten Lösungen verwendet werden. Gegenüber Säuren verhält sich das Harz wie ein mittelstarker basischer Anionenaustauscher. Gut geeignet ist es zur Trennung von Glutaminsäure/Asparaginsäure unter Verwendung 1-proz. Essigsäure als Elutionsmittel.

[2] F. Sebba: Ion Flotation. Elsevier Monographs, Engng. Sect., Amsterdam 1962.

[3] B. L. Karger u. L. B. Rogers, Analytic. Chem. 33, 1165 (1961).