

HEINRICH REMY und HANS FALIUS

Die Umwandlung der Hypophosphorsäure in Diphosphor(III,V)-säure

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 27. Mai 1959)

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. St. Goldschmidt zum 70. Geburtstag gewidmet

Bei der Umwandlung von wasserfreier Hypophosphorsäure erfolgt eine Isomerisierung zu Diphosphor(III,V)-säure. Daneben tritt Oxydoreduktion zu Pyrophosphorsäure und pyrophosphoriger Säure ein. Einige neu vermessene Raman-Spektren von Oxosäuren des Phosphors und deren Salzen werden mitgeteilt.

Die feste Hypophosphorsäure erleidet, bei Raumtemperatur aufbewahrt, nach einigen Tagen eine spontane Umwandlung, die verschieden ist von der Zersetzung in Gegenwart von Wasser. Diese verläuft unter Hydrolyse und liefert phosphorige Säure und Orthophosphorsäure: $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$. Die Zersetzung bei Feuchtigkeitsausschluß geht ohne Gewichtsänderung vor sich. Die feste Säure zerfließt dabei im Verlaufe von einigen Tagen zu einer hochviskosen, farb- und geruchlosen Flüssigkeit, die die Reaktionen der Hypophosphorsäure nicht mehr gibt, jedoch die gleiche Bruttozusammensetzung wie diese besitzt. Unterhalb von $+5^\circ$ unterbleibt die Umwandlung¹⁾. In einer wäßrigen Lösung des Umwandlungsproduktes lassen sich die Säuren H_3PO_3 , H_3PO_4 und $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ nachweisen. Dies wurde schon von P. NYLEN²⁾ festgestellt, der als erster die Umwandlung beobachtet hat. Die Natur des primären Zersetzungspunktes konnte jedoch von ihm nicht aufgeklärt werden.

Bei unseren Versuchen ergab sich bald, daß die klassischen Methoden der Chemie allein nicht ausreichten, die Natur der Umwandlung der wasserfreien Hypophosphorsäure aufzuklären. Jedoch wurden mit Erfolg die Papierchromatographie und die Raman-Spektrographie herangezogen.

QUALITATIVE REAKTIONEN

Zur Feststellung, welche Säuren des Phosphors im Umwandlungsprodukt vorlagen und welche mit Sicherheit nicht vorhanden waren, wurde dieses den Nachweisreaktionen der bekannten Säuren des Phosphors unterworfen. Um eine beim Lösungsvorgang eintretende Hydrolyse, zumal in der entstehenden sauren Lösung, so weitgehend wie möglich zu vermeiden, wurde die dickflüssige Substanz entweder erst in einer Natriumacetatlösung oder unmittelbar in der Reagenzlösung gelöst. Es ließen sich die Säuren H_3PO_3 , H_3PO_4 und $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ nachweisen; dagegen lagen hypophosphorige Säure, H_3PO_2 , und Hypophosphorsäure, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$, nicht vor. Ebenso

¹⁾ H. REMY und H. FALIUS, Naturwissenschaften 43, 177 [1956].

²⁾ Z. anorg. allg. Chem. 229, 36 [1936].

konnte die Anwesenheit der dreibasigen Desoxyhypophosphorsäure, $H_3(HP_2O_5)$, die in Form ihres Natriumsalzes von B. BLASER³⁾ entdeckt worden ist, ausgeschlossen werden; denn die Oxydation des Umwandlungsproduktes mit Jod in hydrogen-carbonatalkalischer Lösung ergab keine Anzeichen für die Bildung von Hypophosphat. Prüfung auf peroxidischen Sauerstoff mit angesäuerter Kaliumjodidlösung verlief ebenfalls negativ. Das Umwandlungsprodukt wies jedoch einen Unterschied zu einem Gemisch der darin nachgewiesenen Säuren auf. In sehr stark salzsaurer Lösung entstand nämlich mit $Th(NO_3)_4$ ein Niederschlag, der sich in der Siedehitze allmählich löste. Keine der drei angeführten Säuren gibt diese Fällung. Also mußte außer diesen mindestens noch eine andere Verbindung vorliegen.

Bei dieser Gelegenheit wurde festgestellt, daß sowohl Natriumpyrophosphit, $Na_2H_2P_2O_5$, als auch handelsübliche Metaphosphorsäure ebenfalls mit $Th(NO_3)_4$ ein in Salzsäure schwerlösliches Salz bilden. Im Falle des Pyrophosphits löst sich das Thoriumsalz in der sauren Lösung langsam wieder auf. Dies beruht wahrscheinlich darauf, daß das Anion des Thoriumpyrophosphits allmählich hydrolytisch gespalten wird.

Diese Ergebnisse legten die Annahme nahe, daß primär eine Zersetzung nach der Gleichung



eintritt. Aus den hierbei entstandenen Säuren könnten sich dann die übrigen, die nachgewiesen wurden, durch Hydrolyse gebildet haben. Eine Zersetzung unter Bildung von Metaphosphorsäure konnte ausgeschlossen werden; denn, wie schon NYLEN²⁾ fand, flockt die wäßrige Lösung des Umwandlungsproduktes Eiweiß nicht aus.

VERSUCHE ZUR VERESTERUNG

Eine Möglichkeit, das im Umwandlungsprodukt vorhandene Säuregemisch zu trennen, bot sich in der Veresterung der Säuren mit anschließender fraktionierter Destillation der gebildeten Ester. Hierfür kam nur ein Veresterungsverfahren in Frage, das sehr milde und ohne Wasserabspaltung verläuft, also die Verwendung von Diazoalkanen in ätherischer Lösung. Dies ist schon von NYLEN²⁾ versucht worden; er konnte jedoch kaum eine Reaktion wahrnehmen.

Mit ätherischer Diazomethanolösung ausgeführte Vorversuche zeigten, daß zwar anfangs eine kräftige Reaktion einsetzte; diese kam aber schon bald zum Stillstand. Das sirupöse Umwandlungsprodukt überzog sich dabei mit einer grauen Schicht; nach deren Zerstörung durch Umrühren setzte die Reaktion wieder ein. Der Äther hinterließ beim Verdunsten einen klebrigen Rückstand, der den charakteristischen Geruch von ungereinigten Phosphorsäureestern besaß. Zur Darstellung größerer Mengen Ester wurde dann mehr Umwandlungsprodukt eingesetzt. Es wurde dabei unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet unter Verwendung von Diazomethan im Überschuß. Trotz Röhrens verlief die Umsetzung sehr träge und nahm eine Zeit von mehreren Tagen in Anspruch. Nachdem das Säuregemisch verbraucht war, wurde der nach Abdampfen des Äthers verbliebene Rückstand durch fraktionierte Destillationen getrennt. Es ließen sich zwei Verbindungen isolieren, und zwar Dimethylphosphit, $HPO(OCH_3)_2$ (Sdp. 12 58°, n_D^{20} 1.4017), und Trimethylphosphat, $OP(OCH_3)_3$ (Sdp. 12 75–76°, n_D^{20} 1.3966). Dieses Ergebnis läßt sich nur durch die Annahme erklären, daß

³⁾ Chem. Ber. 86, 563 [1953].

Spuren Wasser, die sich aus der ätherischen Diazomethanlösung nicht entfernen ließen, Hydrolyse bewirkten hatten; denn die Formel der Hypophosphorsäure, $H_4P_2O_6$, schließt einen Zerfall allein in H_3PO_3 und H_3PO_4 aus.

CHROMATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG

Die papierchromatographischen Untersuchungen wurden in Anlehnung an die Arbeit von H. GRUNZE und E. THILO⁴⁾ vorgenommen. Die mit ammoniakalischem Lösungsmittel durchgeführte chromatographische Analyse einer hydrogencarbonat-alkalischen Lösung des Umwandlungsproduktes der Hypophosphorsäure zeigte folgendes Ergebnis: Phosphit, Phosphat (wenig) und Pyrophosphat waren mit Sicherheit vorhanden. Bei genauerer Betrachtung des Chromatogramms fiel auf, daß sich zwischen dem graublauen Fleck des Phosphats und dem hellblauen des Phosphits noch ein weiterer Fleck von ebenfalls graublauer Farbe befand. Er war mit dem Phosphit-Fleck weitgehend verschmolzen, so daß er dessen unteren Teil bildete. Ein Chromatogramm des zwecks Hydrolyse mit $2n$ HCl behandelten Umwandlungsproduktes der Hypophosphorsäure zeigte nur Phosphit, Phosphat (in größerer Menge) und Pyrophosphat. Die Hydrolyse erfolgte bei Raumtemperatur, die Zeit betrug 15 Minuten; dies bewies die leichte Hydrolysierbarkeit der unbekannten Substanz.

In der Literatur über die Chromatographie der Phosphate war bisher keine Substanz beschrieben, deren R_f -Wert mit ammoniakalischem Lösungsmittel zwischen dem des Phosphits und dem des Phosphats liegt. Durch quantitative Oxydation des Phosphits zu Phosphat mit Jod nach L. WOLF und W. JUNG⁵⁾ ließ sich zeigen, daß die neue Substanz unabhängig vom Phosphit auftrat. Sie erschien nach dessen Entfernung sauber isoliert auf dem Chromatogramm. Die von dem Phosphit befreite Lösung wurde nach Ablauf von drei Tagen noch einmal untersucht. Dabei konnte ein deutliches Wiederauftreten von Phosphit festgestellt werden; dieses war also durch Hydrolyse nachgeliefert worden. Hieraus ließ sich schließen, daß ein Teil des aus der ursprünglichen Hypophosphorsäure stammenden Phosphors in der gesuchten Verbindung 3-wertig vorlag. Dies wurde durch die Jodtitration bestätigt. Von dem 3-wertigen Phosphor, der in der eingesetzten Menge zersetzer Hypophosphorsäure die Hälfte des gesamten Phosphors ausmacht, ließen sich bei der ersten Titration nur 37 % als Phosphit fassen; mindestens 63 % lagen also ursprünglich in anderer Form vor. Zu einem ähnlichen Ergebnis war schon NYLEN²⁾ gelangt. Das Auflösen des Umwandlungsproduktes erfolgte bei sämtlichen Untersuchungen stets in einer eiskühlten $NaHCO_3$ -Lösung, um die Hydrolyse möglichst gering zu halten.

Beim Chromatographieren des Umwandlungsproduktes mit *saurem* Lösungsmittel trat außer Phosphit, Phosphat, Pyrophosphat und Spuren Tetraphosphat keine weitere Verbindung auf; die unbekannte Verbindung war also in dem sauren Medium vollständig hydrolytisch gespalten worden.

Die Frage, welche Verbindung für den erwähnten Fleck auf dem Chromatogramm verantwortlich war, ließ sich auf Grund dieser Versuche noch nicht beantworten. Sie

⁴⁾ Papierchromatographie der kondens. Phosphate, S.-B. dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Math. allg. Naturwiss. 5, [1953]. ⁵⁾ Z. anorg. allg. Chem. 201, 337 [1931].

hatten lediglich gezeigt, daß bei der Hydrolyse der gesuchten Verbindung phosphorige Säure entstand; ob allein oder im Verein mit anderen Säuren des Phosphors, ließ sich noch nicht angeben. Pyrophosphorige Säure konnte jedoch nicht in Frage kommen; denn ihr R_F -Wert ist größer als der von phosphoriger Säure.

Es wurden nun zweidimensionale Chromatogramme, mit zwischengeschalteter Hydrolyse, angefertigt. Hierzu wurde das in der Lösung des Umwandlungsproduktes enthaltene Phosphit zunächst quantitativ mit Jod oxydiert; die Lösung wurde dann ammoniakalisch chromatographiert und das Chromatogramm schonend getrocknet. Anschließend wurde es mit 2*n* HCl besprüht und darauf 15 Minuten lang den Dämpfen von konzentrierter Salzsäure ausgesetzt. Nach Neutralisation mit NH₃-Gas und Trocknung wurde senkrecht zur ersten Richtung chromatographiert. Wie erwartet, war die gesuchte Verbindung hydrolysiert worden, und zwar zu Phosphit und Phosphat. Das Mengenverhältnis der beiden Hydrolysenprodukte war aus dem Chromatogramm nicht ohne weiteres zu entnehmen; jedoch konnte aus der Lage des Flecks der Schluß gezogen werden, daß die gesuchte Substanz nur eine relativ kleine Molekel, nämlich eine solche mit wahrscheinlich nur zwei, höchstens drei Phosphoratomen, sein konnte.

Die Versuchsergebnisse ließen uns vermuten, daß in dem Umwandlungsprodukt der Hypophosphorsäure eine mit dieser isomere Verbindung, nämlich die *Diphosphor(III,V)-säure* (Phosphorigphosphorsäure), H₃(HP₂O₆), enthalten war. Diese Säure war allerdings noch nicht bekannt; jedoch hat vor einiger Zeit B. BLASER⁶⁾ von der Existenz ihres Natriumsalzes (ohne Beschreibung der Darstellung) berichtet.

Es gelang uns, in einfacher Weise reine Diphosphate(III,V) darzustellen⁷⁾. Durch chromatographische Analysen ließ sich nun beweisen, daß in dem Umwandlungsprodukt der Hypophosphorsäure die Diphosphor(III,V)-säure enthalten ist. Ihre Eigenschaften sind dieselben wie die der Substanz, die im Chromatogramm des Umwandlungsproduktes auftritt. Die R_F -Werte (0.49–0.50) sind identisch, ebenso die Farbe der Flecken. In saurem Medium wird die Diphosphor(III,V)-säure sofort hydrolytisch zersetzt; so erklärt es sich, daß sie beim Chromatographieren mit sauren Lösungsmitteln nicht in Erscheinung tritt. In konzentriert salzsaurer Lösung geben lösliche Diphosphate(III,V) mit Th(NO₃)₄ einen Niederschlag.

RAMAN-SPEKTREN

Neben den angeführten Untersuchungsverfahren wurde auch die Raman-Spektrographie benutzt. Gerade bei dem vorliegenden Problem schien dies nützlich zu sein; denn bei einer physikalischen Untersuchung brauchten mit der Substanz keine Operationen ausgeführt zu werden, die eine Zersetzung bewirken könnten. Deshalb wurden zur Identifizierung sowohl von dem Umwandlungsprodukt der Hypophosphorsäure als auch von solchen Verbindungen, deren Vorliegen in jenem in Betracht kommen konnte, Raman-Spektren aufgenommen. Von einigen Verbindungen sind

⁶⁾ Angew. Chem. 67, 409 [1955].

⁷⁾ H. REMY und H. FALIUS, Naturwissenschaften 44, 419 [1957].

die Spektren zwar in der Literatur⁸⁻¹⁶⁾ angeführt, die Angaben stimmen jedoch nicht immer völlig überein, so daß eigene Messungen herangezogen wurden. Für die Spektren wurden folgende Raman-Frequenzen (in cm^{-1}) gefunden:

Umwandlungsprodukt von $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$:	418(0), 497(1), 596(2), 703(3), 916(1), 1029(1), 1111(3), 1226(2), 1383(4).
H_3PO_4 : (84-proz.)	369(2d), 496(3d), 906(9).
H_3PO_3 : (gesätt. Lösung)	403(2), 505(0), 596(0), 944(6), 1018(4), 1111(2), 1211(1), 1386(2), 2473(7).
H_3PO_2 : (50-proz.)	429(3), 521(0), 806(1), 916(5), 972(2), 1035(1), 1073(0), 1136(5), 1362(1d), 2398(9).
„ $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ “:	312(1d), 487(2d), 716(1), 902(6), 1098(1), 1219(0), 1363(0).
K_2HPO_4 : (gesätt. Lösung)	393(2), 524(2), 696(0), 809(0), 977(5), 1095(3), 1229(1), 1376(1).
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$: (gesätt. Lösung)	241(4), 342(4), 531(4), 592(0), 710(2), 1016(8), 1102(2), 1234(1), 1370(2d).
$\text{Na}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5)$: (gesätt. Lösung)	405(0), 594(2), 698(3), 810(1), 923(0), 1022(4), 1107(6), 1219(1), 1374(3), 1742(0), 2412(9).
$\text{Na}_3(\text{HP}_2\text{O}_6)$: (gesätt. Lösung)	345(3), 504(2), 597(2), 704(3), 916(2), 1024(4), 1086(6), 1225(2), 1331(0), 1380(1), 1655(0), 1748(1), 1868(1), 2025(4, Hg?), 2098(4).

Außer von der Pyrophosphorsäure, die sich nach neueren Untersuchungen^{17, 18)} nicht als völlig einheitlicher Stoff erhalten läßt, wurde von ihrem Kaliumsalz das Raman-Spektrum aufgenommen, da in dem Salz das Pyrophosphat-Anion zweifellos in reiner Form vorliegt.

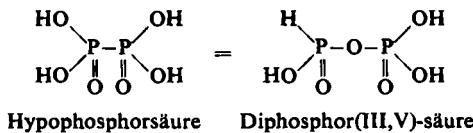
ERGEBNISSE

Die Untersuchungen zeigen, daß im Umwandlungsprodukt der Hypophosphorsäure fast 70% des aus der ursprünglichen Säure stammenden 3-wertigen Phosphors in Form der Diphosphor(III,V)-säure vorliegen. Da das im Chromatogramm auftretende Pyrophosphat-Anion recht beständig ist, kann der Schluß gezogen werden, daß auch die Hypophosphorsäure im Umwandlungsprodukt enthalten ist. Phosphorsäure kann nach Aussage der Papierchromatographie nur in kleinen Mengen zu gegen sein; sie wird sich durch Hydrolyse gebildet haben. Schließlich tritt noch phosphorige Säure auf. Diese kann sich primär nicht in dem Umwandlungsprodukt befinden; denn die Summe der in diesem vorliegenden Verbindungen muß der Zusammensetzung der Hypophosphorsäure entsprechen. Außerdem fehlen ihre stärk-

- 8) A. SIMON und F. FEHÉR, Z. anorg. allg. Chem. 230, 289 [1937].
- 9) A. SIMON und G. SCHULZE, Z. anorg. allg. Chem. 242, 313 [1939].
- 10) A. SIMON, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 49, 413 [1943].
- 11) J. P. MATHIEU und I. JACQUES, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 215, 346 [1942].
- 12) J. C. GHOSH und S. K. DAS, J. physic. Chem. 36, 586 [1932].
- 13) C. S. VENKATESWARAN, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 3, 25 [1936]; C. 1937 I, 1094.
- 14) R. ANANTHAKRISHNAN, Nature [London] 138, 803 [1937]; C. 1937 I, 3600.
- 15) E. F. GROSS und V. A. KOLESOVA, Akad. Nauk. S.S.R., Pamjati S. I. Vavilova 1952, 231; zit. nach C. A. 1953, 7897e.
- 16) M. BAUDLER, Z. Naturforsch. 12b, 347 [1957].
- 17) R. SAUER, Angew. Chem. 67, 409 [1955].
- 18) E. THILO und R. SAUER, J. prakt. Chem. [4] 4, (276), 324 [1957].

sten Raman-Frequenzen im Spektrum des Umwandlungsproduktes. Es bleibt nur die Folgerung, daß sich neben Pyrophosphorsäure primär pyrophosphorige Säure bildet und daß diese beim Auflösen des flüssigen Umwandlungsproduktes in der wäßrigen NaHCO₃-Lösung in der sauren Grenzschicht vollständig zu phosphoriger Säure hydrolysiert wird. Wegen der äußerst leichten Hydrolysebarkeit von Pyrophosphit ist dies gut möglich.

Die Umwandlung der Hypophosphorsäure geht also offenbar auf zwei Wegen vor sich, nämlich einmal unter Isomerisierung gemäß



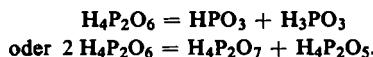
und zum anderen unter Oxydoreduktion nach



Ungefähr 70% der Hypophosphorsäure unterliegen dabei der Isomerisierung. Dieser Befund steht in Einklang mit NYLENS Ergebnis²⁾, der nach Auflösen des Zersetzungspunktes in verdünnter Natronlauge 15% des gesamten Phosphors als Pyrophosphat fand.

Eine Bestätigung erbringt der Vergleich des Raman-Spektrums des Umwandlungsproduktes mit dem der Natriumdiphosphat(III,V)-Lösung. Zwar herrscht nicht in allen Frequenzen Übereinstimmung; dies ist aber bei den Spektren von Säuren und ihren Salzen nie der Fall. Da die Spektren von schwacher Intensität waren, war für das Spektrum des Umwandlungsproduktes nur die in ihm überwiegend enthaltene Diphosphor(III,V)-säure maßgebend.

Außer der Umwandlung bei Raumtemperatur wird von A. JOLY¹⁹⁾ noch eine zweite beschrieben. Nach seinen Angaben soll sich wasserfreie Hypophosphorsäure beim Schmelzen ohne Gewichtsänderung zu einem Gemisch von H₃PO₃ und HPO₃ zersetzen. In einer späteren Arbeit²⁰⁾ berichtete JOLY, daß außerdem noch Orthophosphorsäure nachzuweisen war. Er nahm an, daß sich vielleicht auch die damals noch unbekannte pyrophosphorige Säure, H₄P₂O₅, unter den Zersetzungspunkten befände und vermutete eine Spaltung nach:



Wir stellten fest, daß das Umwandlungsprodukt, das man durch Erhitzen bis zum Schmelzen erhält, die gleiche Zusammensetzung hat wie dasjenige, das durch spontane Umwandlung bei Raumtemperatur gebildet wird. Die Hypophosphorsäure ist bei Temperaturen unterhalb von 5° zwar beständig; vielleicht ist sie aber metastabil. Auch bei Raumtemperatur ist ihre Umwandlungsgeschwindigkeit noch ziemlich gering. Erst wenn sich ein geringer Teil umgewandelt hat, nimmt die weitere Verflüssigung einen ziemlich raschen Verlauf. Beim Schmelzen erfolgt die Umwandlung augenblicklich.

¹⁹⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 102, 110, 259 [1886].

²⁰⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 102, 760 [1886].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Darstellung der Verbindungen

a) *Hypophosphorsäure* wurde über das Dinatriumdihydrogenhypophosphat aus dem Bleisalz durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff in wäßriger Suspension dargestellt²¹⁾. Um das Bleisalz dafür in feiner Verteilung zu erhalten, geschah die Fällung mit Blei(II)-acetat bei Raumtemperatur. Zwar läßt sich ein auf diese Weise erhaltener Niederschlag nur schwierig abfiltrieren und auswaschen; jedoch konnte er leicht durch Zentrifugieren abgetrennt werden.

Die reine, wasserfreie, wohlkristallisierte Hypophosphorsäure wurde zur Umwandlung 6 Tage bei Raumtemperatur unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß stehengelassen. Sie hatte sich nun in eine klare, hochviskose Flüssigkeit verwandelt; eine Gewichtsänderung war nicht eingetreten.

Das Zersetzungsprodukt, das durch Erhitzen der Hypophosphorsäure über den Schmelzpunkt hinaus entsteht, wurde dadurch erhalten, daß eine Probe der Säure in einem geschlossenen Gefäß mit Hilfe eines Flüssigkeitsbades durch langsame Temperatursteigerung zum Schmelzen gebracht wurde; Schmelzbeginn 73°. Es resultierte eine klare, dickflüssige Substanz, deren Gewicht gegenüber dem der ursprünglichen Säure eine Differenz von weniger als 0.1 % zeigte, was praktisch gleichfalls Gewichtskonstanz bedeutet.

b) *Dinatriumpyrophosphit*, $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5)$, konnte nach L. AMAT²¹⁾ in einfacher Weise durch Entwässerung von Mononatriumhydrogenphosphit bei 160° erhalten werden. Die chromatographische Analyse bewies das Vorliegen von reinem Pyrophosphit.

c) *Natriumdiphosphat(III,V)*: Darstellung s. H. REMY und H. FALIUS²²⁾.

2. Papierchromatographie

Bei der Anfertigung der Chromatogramme wurden die Angaben von GRUNZE und THILO⁴⁾ als Richtlinien benutzt. Die Vorschrift für die Zusammensetzung der verwendeten Lösungsmittel entnahmen wir der Arbeit von E. THILO und D. HEINZ²²⁾. Da das von ihnen zur Entwicklung benutzte Sprühreagenz eine ziemlich rasche Blaufärbung des gesamten Chromatogramms hervorrief, änderten wir seine Zusammensetzung etwas ab. Wir benutzten eine Lösung, die aus 2 g Ammoniummolybdat, 14 ccm 60-proz. Perchlorsäure, 20 ccm 2*n* HCl und 180 ccm Wasser hergestellt war.

3. Raman-Spektren

Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit einem Steinheil-Universalspektrographen GH mit Raman-Ausrüstung. Vor und nach jeder Aufnahme wurde ein Eisenspektrum so auf die photographische Platte gebracht, daß es sich unmittelbar über und unter dem Bilde eines Raman-Spektrums befand. Beim Ausmessen, das mit einem Meßkomparator der Firma E. Leitz, Wetzlar, erfolgte, wurde die Photoplatte so eingespannt, daß die Strichmarke des Okulars in beiden Eisenspektren die gleiche Linie deckte. Die Wellenlängen der Raman-Linien wurden durch Interpolation zwischen den Werten für die beiden nächstgelegenen Linien des Eisenspektrums ermittelt.

²¹⁾ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 106, 1351, 1400 [1888].

²²⁾ Z. anorg. allg. Chem. 281, 303 [1955].