KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

Imhofit, ein neues Thallium-Arsensulfosalz aus dem Lengenbach (Binnatal, Kanton Wallis)*

Summary. – The description of a new thallium arsenosulfosalt, *imhofite*, found in the Lengenbach quarry, is given. It is monoclinic (space group $P2_1$ or $P2_1/m$) and has the composition Tl 33.6, Cu 1.67, As 30.2, S 33.7, Σ 99.17%, found by X-ray microanalysis (electron probe type, CAMECA MS 85).

Im Jahre 1964 wurden im Lengenbach zwei Handstücke (L 3491 und L 3516) gefunden, welche neben Realgar und schwarzem Sulfosalz Aggregate und Einzelkristalle eines dünnblättrigen, durchscheinenden kupferroten Minerals, z.T. zu «Klumpen» aggregiert, aufwiesen. Es wurde zuerst für Smithit gehalten; doch zeigte sein Pulverdiagramm mit keinem der bisher bekannten roten As-Sulfosalze eine Übereinstimmung.

Die chemische Analyse mittels der elektronischen Mikrosonde (Typ CAMECA MS 85) ergab die Zusammensetzung: Tl = 33,6, Cu = 1,67, As = 30,2, S = 33,7, Σ = 99,17% [Lorandit: Tl = 59,46, As = 21,87, S = 18,67, Σ = 100,00%]. Als Standards wurden Zinkblende für S, reines Kupfer für Cu, reines Arsen oder Lorandit ($TlAsS_2$) für As und Lorandit für Tl verwendet. Die Analyse war der Kleinheit und Dünne der Kristalle wegen (maximal $8 \times 8\ \mu$, Dicke $\leq 1\ \mu$) sehr schwierig. Bei längerer Belichtung der Kristalle unter dem Elektronenstrahl «explodierten» dieselben in viele Einzelsplitter.

Weißenberg- und Präzessionsröntgenaufnahmen ergaben die Gitterkonstanten $a_0 = 8{,}77 \pm 0{,}02$, $b_0 = 24{,}51 \pm 0{,}03$, $c_0 = 11{,}44 \pm 0{,}03$ Å, $\beta_0 = 107° \pm 1°$ und die Raumgruppe $P\,2_1$ oder $P\,2_1/m$. Wegen der Kleinheit der Kristalle [etwa $0{,}06 \times 0{,}03 \times 0{,}001$ mm] war die Herstellung der Diagramme schwierig, und es wurden außerordentlich hohe Belichtungszeiten benötigt (eine Präzessionsaufnahme z.B. 14 Tage!). Mit einer angenommenen Dichte von $d = 4{,}5$, 5,0, usw. $g\,cm^{-3}$ ergibt sich folgender Zellinhalt [* Werte für Lorandit]:

* Mitteilung Nr. 157 der Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern. – Teil 21 der Arbeiten über Sulfide. – Bei der Redaktion eingegangen am 2. August 1965.

d	Tl	Cu	As	S	Atome/Zelle
4,5	5,23	0,84	12,82	33,43	52,32
5,0	5,81	0,93	14,24	37,14	58,12
5,5	6,39	1,03	15,67	40,86	63,95
6,0	6,97	1,12	17,09	44,57	69,75
6,5	7,55	1,21	18,52	48,29	75,57
7,0	8,14	1,31	19,94	52,00	81,39
* $5{,}5_3$	8	–	8	16	32,00

Die dünnen Blättchen sind sehr weich und biegsam. Eine Härtebestimmung mit Hilfe des GKN-Micro-Hardness Testers ergab eine Vickers-Härte von 38. Da das Mineral außerordentlich klein und dünnblättrig ist, konnte mit dem kleinen Auflagegewicht von 3 g gearbeitet werden, wodurch die Genauigkeit vermindert wird. Das Mineral ist demnach merklich weicher als Bleiglanz, der eine Vickers-Härte von 71 bis 77 besitzt.

Die erzmikroskopischen Eigenschaften sind die folgenden: Reflexionsvermögen = 31 bis 28% (in Luft, grünes Licht 5300 Å; gemessen mittels des elektrischen Mikroskop-Photometers von LEITZ[4]). Die Variation beruht auf der starken Anisotropie des Minerals. Die Farbe ist rein weiß; im Vergleich zu Bleiglanz etwas crèmefarbig. Eine Bireflexion ist weder in Luft noch in Öl mit Sicherheit festzustellen. Die Anisotropie ist sehr groß. Infolge der massenhaft vorhandenen hellroten Innenreflexe erscheint das Mineral, ähnlich wie Hutchinsonit, nicht mehr opak. Spezielle gesetzmäßige Verwachsungen konnten keine beobachtet werden.

Die erzmikroskopischen Eigenschaften sind recht ähnlich denen von Hutchinsonit; das neue Mineral ist aber viel weicher.

Zum Vergleich seien die Daten von Hutchinsonit (Tl, $Pb)_{16}As_{40}S_{72}$, Imhofit und Proustit Ag_3AsS_3 zusammengestellt:

	d (g cm^{-3})	Härte	Reflexionsvermögen	Literatur
Hutchinsonit	4,6	170,5	31,0%	[2, 3]
Imhofit	?	38	31,0%	
Proustit	5,6	123	26,4%	[1]

Das neue Mineral wurde zu Ehren des Strahlers JOSEF IMHOF (Binn VS), der die Ausbeutung der Lengenbachgrube im Rahmen einer Arbeitsgemeinschaft mit großer Umsicht betreibt, *Imhofit* genannt.

Dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekte Nr. 2337 und 2609), der Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 384) und der Stiftung Entwicklungsfonds Seltene Metalle sind wir für Unterstützung sehr verbunden.

Literatur

1. S.H.U.BOWIE und K.TAYLOR, A system of ore mineral identification, *Mining Mag. 1958.*
2. S.GRAESER, Die Mineralfundstellen im Dolomit des Binnatales, *Schweiz. Mineralog.-petrogr. Mitt. 45* (1965) Heft 2 (im Druck).
3. Y.TAKEUCHI, S.GHOSE und W.NOWACKI, The crystal structure of hutchinsonite, $(Tl, Pb)_2 As_5 S_9$, *Z. Kristallogr. 121* (1965) 321–48.

G. BURRI[1], S. GRAESER[2], F. MARUMO[3] und W. NOWACKI[1,3]

[1] Laboratorium für Mikroröntenspektroskopie, Universität Bern.
[2] Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universität Bern.
[3] Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern.

[4] Herrn Prof. Dr. F. DE QUERVAIN (ETH Zürich) danken wir für die Möglichkeit der Benutzung eines Mikroskop-Photometers bestens.

Nowackiite, a new copper zinc arsenosulfosalt from Lengenbach (Binnatal, Kanton Wallis)*

Zusammenfassung. Es wird die Beschreibung eines neuen Kupfer-Zink-Arsensulfosalzes aus dem Lengenbach gegeben. Das Mineral ist rhomboedrisch (Raumgruppe $R3$ oder $R\bar{3}$), von der Zusammensetzung $Cu_6Zn_3As_4S_{12-13}$ (Mikrosonde, Typ CAMECA MS 85) und vermutlich vom Zinkblendetypus.

In the fall of 1964 Mr. JOSEF IMHOF (Strahler in Binn) gave us a piece of dolomite with a honny yellow zincblende crystal (ca. $4 \times 2 \times 1.5$ mm), which he had since many years, before in 1958 the new exploitation period began. On the zincblende, mostly at the region against the dolomite, there are about 10 (ca. $\leqq$ 0.3 mm) lead-gray to black small crystals, partly with good faces, partly with rounded forms. One of it looked like a small tetrahedron which we thought to be binnite. The powder photograph yielded quite another diagram, showing a strong relationship to the zincblende structure. A second crystal was cut into three pieces. One piece gave a powder pattern identical with the first; the other yielded the single crystal X-ray diagrams (lattice constants and space group) and the third was used for a chemical analysis by the electron microprobe method. From oscillation and Weissenberg photographs the mineral turned out to be rhombohedral with $a_{0,rho} = 8.34 \pm 0.01$ Å, $a_{rho} = 107° 20' \pm 10'$, $a_{0,hex} = 13.44 \pm 0.015$, $c_{0,hex} = 9.17 \pm 0.01$ Å, $c_0/a_0 = 0{,}682_3$; space group C_{3i}^2–$R\bar{3}$ or C_3^4–$R3$.

The microprobe analysis (CAMECA type instrument MS 85) yielded the values:

* Contribution No. 158 of Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern. – Part 22 on sulfides. – Received by the editor: August 2, 1965.

	I	II	III
Cu	31.2	31.0	30.9%
Zn	15.9	15.9	16.4
As	22.4	22.6	22.8
S	31.9	32.9	32.0
Σ	101.4	102.4	102.1%

I Second crystal; analyst: G. BURRI at the Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) in Paris.
II Same crystal; analyst: C. BAHEZRE at BRGM.
III Third crystal, which was used for intensity measurements (F. MARUMO, unpublished); analyst: G. BURRI, Bern.

The pure metals Cu, Zn, As and zincblende were used as standards.

With an assumed density of 4.3 g cm^{-3}, which is normal for Cu–As–S-compounds, the three analysis give the formula

I $Cu_{6.04}\ Zn_{3.01}\ As_{3.73}\ S_{12.70}$
II $Cu_{6.08}\ Zn_{3.01}\ As_{3.70}\ S_{12.32}$
III $Cu_{6.02}\ Zn_{3.11}\ As_{3.77}\ S_{12.36}$

indicating the idealized formula

$$Cu_6\ Zn_3\ As_4\ S_{12-13}.$$

The roentgenographic density becomes $d_x = 4.38 - 4.49$ g cm^{-3}.

If we compare the mineral with the zincblende structure ($a_0 = 5.409$ Å), we see that $a_{0,hex} \approx \frac{1}{2}[13\bar{4}]_{ZnS}$, $c_{0,hex} = [111]_{ZnS}$, $a_{0,rho} \approx \frac{1}{2}[03\bar{1}]_{ZnS}$. In the rhombohedral unit cell we have one formula unit $Cu_6\ Zn_3\ As_4\ S_{12-13}$ with $6+3+4 = 13$ plus 12–13 atoms (ZnS-type).

Other Cu–As-sulfosalts probably related in some way to the zincblende type are:

As-Sulvanite	$Cu_3(As,V)S_4$
Colusite	$Cu_3(Fe,As,Sn)S_4$
Lautite	$CuAsS_4$
Lazarevićite	Cu_3AsS_4
Luzonite	Cu_3AsS_4
Sinnerite (ideal.)	$Cu_2As_2S_4$
Tennantite	$Cu_{12}As_4S_{13}$

The only known rhombohedral As-sulfosalts are: gratonite ($Pb_9As_4S_{15}$, C^5_{3v}–$R3m$), proustite (Ag_3AsS_3, C^6_{3v}–$R3c$), trechmannite ($AgAsS_2$[?], C^2_{3i}–$R\bar{3}$, C^4_3–$R3$), trechmannite-α (C_{3i}; SOLLY, 1919) and the trigonal form of $PbAs_2S_4$. All—except trechmannite-α—are excluded because of chemical composition and mostly also because of symmetry. Only three crystals of trechmannite-α were found by SOLLY, who measured them on the optical goniometer (chemical composition unknown). With his data one can calculate $c/a = 0.35_7$, which is near to $c_0/a_0 = \frac{1}{2} \times 0.682_3 = 0.341$. The three crystals measured by SOLLY are not in the British Museum (information kindly provided by Dr. G. F. CLARINGBULL). Therefore it can not be decided, if our mineral, for which we—together with Mr. J. IMHOF—suggest the name *nowackiite*, in honour of Professor WERNER NOWACKI (Bern), eventually is identical with trechmannite-α or not. In any case the chemical composition of the new mineral is completely different from that of trechmannite. In addition the powder diagrams of trechmannite and nowackiite are quite different.

Acknowledgments

We thank Mr. J. IMHOF (Binn) and Professor W. NOWACKI for having suggested the investigation of these crystals, Mr. C. BAHEZRE and M. CAPITANT of the Bureau de Recherches Géologiques et Minières (Paris) for their great help in introducing one of us (G. B.) into the quantitative analysis by the microprobe method, the Schweizerischer Nationalfonds (projects No. 2337 and 2609), Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (project No. 384) and Stiftung Entwicklungsfonds Seltene Metalle for financial help.

Reference: R. H. SOLLY, *Mineral. Mag. 18* (1919) 363–5.

F. MARUMO[1] and G. BURRI[2]

[1] Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern.
[2] Laboratorium für Mikroröntgenspektroskopie, Universität Bern.

Gaschromatographische Analyse insektizider Carbamate*

Die Veröffentlichung der Untersuchungen über das gaschromatographische Verhalten einfacher Carbamate von ZIELINSKI und FISHBEIN[1] veranlaßt uns, die vorläufigen Ergebnisse eigener Untersuchungen mitzuteilen.

Insektizidwirksame Carbamate gewinnen in letzter Zeit rasch an Bedeutung. Es handelt sich dabei ausschließlich um N-Monomethyl- und N,N-Dimethylcarbamate. Wir prüften die Möglichkeiten der gaschromatographischen Analysierbarkeit solcher Verbindungen. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, lassen sich die N,N-dimethylsubstituierten Carbamate unzersetzt chromatographie-

* Eingegangen am 15. Juli 1965.
[1] W. L. ZIELINSKI jr. und L. FISHBEIN, *J. Gas Chromatogr. 3* (1965) 142–4.

Tabelle 1

	Säulen-temperatur	Carbowax 20 M Retentions-zeit [min]	Nachweis-grenze [ng]	LAC-728 Retentions-zeit [min]	Nachweis-grenze [ng]	Ausgewertete Substanz
N-Methylcarbamate						
3,5-Dimethyl-4-(methylmercapto)-phenyl; (Mesurol, Bayer)	180°	1,5	100	1,2	50	Phenolisches Spaltprodukt ohne Carbamoylstruktur
3-Methyl-5-isopropyl-phenyl; (ITC, Schering)	200°	3,9	35	2,3	35	3-Methyl-5-isopropyl-phenol
3,5-Dimethyl-4-(dimethylamino)-phenyl; (Zectran, Dow)	200°	5,9	250	3,1	150	Phenolisches Spaltprodukt ohne Carbamoylstruktur
Naphthyl-(1); Carbaryl (Sevin, Union Carbide)	240°	5,1	150	4,0	150	1-Naphthol
N,N-Dimethylcarbamate						
3-Methyl-1-isopropyl-pyrazolyl-(5); (Isolan, Geigy)	200°	3,4	50	2,6	50	Originalverbindung
2-n-Propyl-4-methyl-pyrimidyl-(6); (Pyramat, Geigy)	220°	3,8	1250	2,9	500	Originalverbindung
5,5-Dimethyl-3-ketocyclohexen-(1)-yl; (Dimetan, Geigy)	220°	4,5	125	4,2	50	Originalverbindung
2-Dimethylcarbamyl-3-methyl-pyrazolyl-(5); (Dimetilan, Geigy)	240°	6,9	1500	7,0	400	Originalverbindung
3-Methyl-1-phenylpyrazolyl-(5); (Pyrolan, Geigy)	240°	7,2	100	6,4	100	Originalverbindung

ren. N-Monomethylverbindungen zeigen sich dagegen durch Signale an, die nicht mehr den ursprünglichen Substanzen zugehören. Bisher berichteten BARETTE und PAYFER[2] lediglich, daß Sevin (Carbaryl) bei der Gaschromatographie an Silikon durch ein (nicht identifiziertes) Signal nachgewiesen werden kann. GUTENMANN und LISK[3] bestimmten Sevin nach vorangehender Hydrolyse und Bromierung als Bromnaphthyl-1-acetat, RALLS und CORTES[4] als undefinierte Bromderivate im Erntegut.

Wir untersuchten das Verhalten der Wirkstoffe der Tabelle 1 in der Gasphase an zahlreichen Kolonnen. Carbowax 20 M war bezüglich seines Polaritätsgrades und besonders seiner hohen Thermostabilität wegen für analytische Zwecke hervorragend geeignet. Obwohl sich an LAC-728-Polyester zuweilen größere Nachweisempfindlichkeiten erzielen ließen, befriedigten die Thermostabilität und die Lebensdauer (bei häufiger Belastung mit Pflanzenextrakten) nicht. Die chromatographierten Produkte wurden aufgefangen und ihr Mikro-IR-Spektrum zwischen 1 bis 15 μ aufgezeichnet. Dabei ergab sich Identität zwischen den Spektren der aufgefangenen N,N-Dimethylcarbamate und den Originalsubstanzen, Die N-Methylcarbamate zerfallen jedoch in der Wärme, und zwar im sauren Milieu uncharakteristisch in – meist mehrere – schlecht detektable Bruchstücke. Bei der Gaschromatographie an Carbowax 20 M und LAC-728 entsteht jedoch jeweils ein auswertbares Hauptprodukt, dessen Ausbeute durch hohe (aber nicht zu hohe) Einspritzblocktemperatur und durch gleichzeitige Injektion von etwas NH_3 mit der Probelösung in hohe und reproduzierbare Prozentwerte gesteigert werden kann. Die Verwendung basischer Kolonnen (KOH-behandeltes Füllmaterial, Versamid 900 usw.) führt nicht zu dem Erfolg, wie er mit der gleichzeitigen NH_3-Einspritzung erreicht wird. Merkwürdigerweise werden auch die Signalgrößen der intaktbleibenden Verbindungen ebenfalls, und zwar um den Faktor 2 bis 3, erhöht, wenn diese Carbamate zusammen mit NH_3 injiziert werden. Eine Ausnahme bildet Pyramat, welches mit NH_3 viele schlecht faßbare Folgeprodukte gibt; es wurde also ohne NH_3 eingespritzt. Nach dem geschilderten Verfahren lassen sich die in der Tabelle 1 angegebenen unteren Nachweisgrenzen erreichen.

Die IR-Spektren (KBr) der chromatographierten Folgesubstanzen aus den N-Monomethylcarbamaten unterscheiden sich allgemein alle von den Originalspektren darin, daß die Amidbande R–CO–NHR′ bei etwa 1550 cm^{-1} ($\lambda \sim 6{,}5\,\mu$) und die scharfe N–H-Valenzschwingungsbande bei etwa 3350 cm^{-1} ($\lambda \sim 3{,}0\,\mu$) verschwunden sind und in dem Bereich der ν_{N-H} eine breite, für assoziierte OH-Gruppen charakteristische Bande auftritt. Ferner verschwindet gleichzeitig die Carbonylabsorption bei etwa 5,8 μ. Diesen Befunden zufolge sind also Produkte mit Phenolcharakter entstanden. In den Fällen des Carbaryls und des ITC standen die zu erwartenden Phenole zur Verfügung. Es ergab sich Identität beim Vergleich der Retentionswerte und der IR-Spektren. Die IR-Spektren der gaschromatographischen Produkte des Mesurols und Zectrans sind dem des 3,5-Dimethylphenols sehr ähnlich. Diese Ergebnisse ergän-

[2] I.P.BARETTE und R.PAYFER, *J. Ass. Offic. Agric. Chemists 47* (1964) 259–64.
[3] W.H.GUTENMANN und D.I.LISK, *J. Agric. Food Chem. 13* (1965) 48–50.
[4] J.W.RALLS und A.CORTES, *J. Gas Chromatogr. 2* (1964) 132–3.

zen Befunde von KRISHNA und Mitarbeitern[5], die uns erst bei der Niederschrift dieser Ergebnisse bekannt wurden. Diese Autoren fanden für fünf N-Methylcarbamate an Silicon DC 550 die gleichen Retentionszeiten, die sie für die entsprechenden Phenole erhalten hatten.

Die Chromatographie der N,N-Dimethylcarbamate ohne Zersetzung unter den angegebenen Bedingungen ermöglicht erstmals die direkte Ermittlung der Restmengen der nicht metabolisierten Wirkstoffe in pflanzlichem Material, was für pflanzenphysiologische Untersuchungen von Interesse ist. Die bisherigen Bestimmungsmethoden auch der N,N-Dimethylcarbamate beruhen auf der Bestimmung von Hydrolyseprodukten[6]. Die in Pflanzenextrakten erreichbaren Nachweisempfindlichkeiten und *recoveries* hängen von dem Vorreinigungsgrad der Probe ab. Für Isolan erhaltene Werte von ungereinigtem Extrakt aus Apfelschale *(golden delicious)* sind aus Tabelle 2 ersichtlich. Bei Gehalten unter 1 p.p.m. liegen die *recoveries* ohne sorgfältige Vorreinigung unter 50%.

Tabelle 2. Isolan in Apfelextrakt

Gehalt [p.p.m.]	gefunden* [p.p.m.]	Recovery [%]
5,0	4,3	86
5,0	4,8	96
5,0	4,7	94
3,0	2,3	77
3,0	2,5	83
3,0	2,5	83
1,0	0,69	69
1,0	0,52	52
1,0	0,79	79

* Mittelwerte aus jeweils 5 Injektionen des gleichen Extrakts.

[5] I.G.KRISHNA, H.W.DOROUGH und I.E.CASIDA, *J. Agric. Food Chem. 10* (1962) 462–6.

[6] A.MARGOT und K.STAMMBACH in: G.ZWEIG (Herausgeber), *Analytical Methods for Pesticides, Plant Growth Regulators and Food Additives*, Vol. II, New York/London 1964, S. 166–9, 184–5, 258–62, 416–7.

Experimentelles

Gaschromatographie. Kolonnen: 1,5 m 2,2 mm Innendurchmesser, Stahl, 2% Carbowax 20 M auf Chromosorb G (DMCS-behandelt), 70/80 US-mesh; 2,0 m 2,2 mm Innendurchmesser, Stahl, 2% LAC-728 auf Chromosorb G (DMCS-behandelt), 70/80 US-mesh.

Gerät: Aerograph Hy-Fi A-600-C mit FID, 25 ml N_2/min, 30 ml H_2/min, 180 ml Luft/min, Verstärkung 1×64; Einspritzblock 280°.

Die Isolierung der gaschromatographischen Fraktion erfolgte am Gerät F&M 500 mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor mit der Carbowax-20-M-Säule unter den gleichen Bedingungen.

0,5 bis 5 μl der Probelösungen in CS_2 wurden genau gemessen in eine 10-μl-Hamiltonspritze gezogen. Mit einem Luftabstand von 0,2 bis 0,3 μl wurde dazu noch 1 μl konz. NH_3 in die Spritze gezogen und schließlich alles zusammen injiziert. Die Schalen der Äpfel wurden zerkleinert bei $-20°$ mit CS_2 (1 ml/1 g) extrahiert und der Extrakt auf ein Hundertstel seines Volumens an körperwarmem, künstlichem Wind eingeengt.

IR-Aufnahmetechnik. Die gaschromatographischen Eluate wurden an 8 mg KBr adsorbiert, die sich im Primärstutzen des «Gas Chromatography-Filter-Holder» der Millipore-Filter-Corp. befanden. Mit Hilfe einer im hiesigen Laboratorium konstruierten Einfüllvorrichtung wurde diese KBr-Menge quantitativ in das Innere der Bohrung (3 mm Durchmesser) einer Aluminium-Maske überführt. Zusammen mit der Maske wurde sie in üblicher Weise zu einem 3-mm-Mikropreßling gepreßt. Die Aufnahme erfolgte mit dem Gerät Leitz IR III. Der Mikropreßling befand sich im Brennpunkt einer von Firma Leitz entwickelten Strahlenkondensierungseinrichtung (Kondensationsverhältnis 6 : 1).

Den in Tabelle 1 genannten Firmen danken wir für die freundliche Überlassung reiner Wirkstoffe, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung. Fräulein M.FISCHL und Fräulein R.-M.ARLT danken wir für technische Assistenz.

WINFRIED EBING

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft
Institut für Pflanzenschutzmittelforschung
(wissenschaftlicher Leiter: Dr. W. FISCHER)
1 Berlin 33, Königin-Luise-Straße 19

Zur polarographischen Untersuchung von Membransystemen*

Summary

A special newly developed polarographic method has been used for the study of diffusion processes in membranes, measurements of Donnan equilibria and trace analyses. In this method the mercury of the polarisable electrode is in direct contact with the surface of the membrane under investigation.

Die von uns vorgeschlagene Methode[1] zur Untersuchung von porösen Körpern wurde, sowohl was die theoretischen Grundlagen wie auch die Anwendbarkeit anbelangt, in umfangreichen Arbeiten[2] untersucht. Sobald die Arbeiten abgeschlossen sind, werden wir in Details über die einzelnen Arbeitsgebiete an anderer Stelle berichten. In dieser vorläufigen Mitteilung möchten wir die wichtigsten Ergebnisse kurz beschreiben. Die Arbeitsweise soll an der Abb. 1 erläutert werden.

Durch einen Kanal wird Quecksilber über einen mit Elektrolyt getränkten, porösen Körper geleitet, der zwischen dem Block *M* und dem darüberliegenden Stempel *P* eingespannt ist. In der Mitte des Blockes *M* berührt das Quecksilber die Oberfläche des porösen Ma-

* Eingegangen am 18. August 1965.

[1] A.BRAUNWALDER, A.GRUBENMANN und F.HÜGLI, Zur Entwicklung einer Oberflächenpolarographie, *Chimia 15* (1961) 461.

[2] Dissertation HANS GERBER.

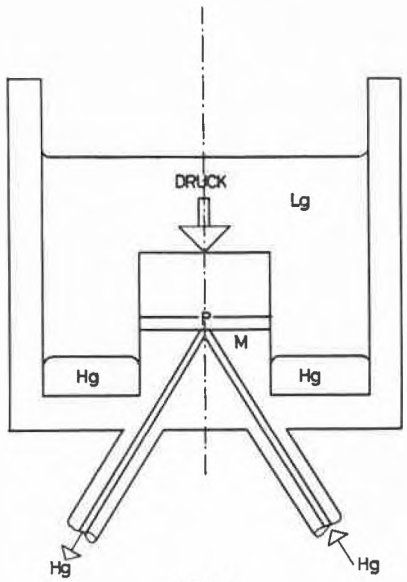


Abb. 1

terials. Als Gegenelektrode dient die großflächige Quecksilberelektrode Hg oder eine andere unpolarisierbare Elektrode. Der Quecksilberstrom kann mit einem Hahn am Abfluß reguliert werden. Wird ein Strom durch die Zelle geschickt, so ist dieser durch die Diffusion des Depolarisators und der Reaktionsprodukte durch den porösen Körper begrenzt. In der Strom-Zeit-Charakteristik müssen somit die Eigenschaften des Membranmaterials enthalten sein, soweit sie die Diffusionsvorgänge beeinflussen. Durch Wechselwirkungskräfte wird zwischen den diffundierenden Teilchen und den Festladungen an den Porenwänden der Diffusionsprozeß zweifellos beeinflußt. Bei grobporigem Material besteht die Beeinflussung vor allem darin, daß durch die gewundenen Poren der Diffusionsweg größer wird. Bei feinporigen Membranen mit Festladungszentren ist die Aktivierungsenergie stark erhöht. Diese Erhöhung der Aktivierungsenergie äußert sich in einem kleinen Diffusionskoeffizienten und einer stärkeren Temperaturabhängigkeit gegenüber demjenigen in der freien Lösung.

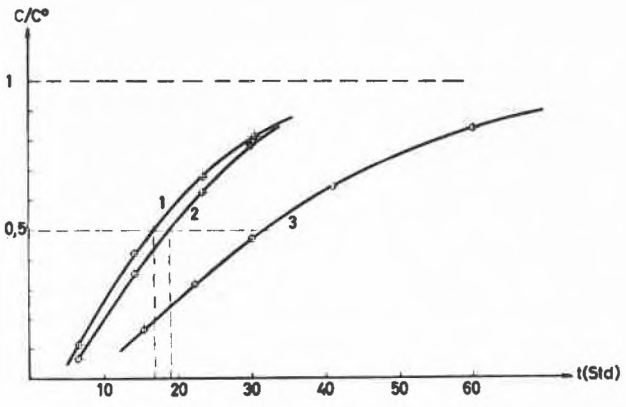


Abb. 2

(1) *m*-Nitrobenzolsulfosäure 10^{-2}m, Grundelektrolyt 1-*m* H_2SO_4
(2) *m*-Nitrobenzolsulfosäure 10^{-2}m, Grundelektrolyt 1-*m* NaOH
(3) Cadmiumsulfat $2 \cdot 10^{-2}$m, Grundelektrolyt 1-*m* KCl

Die Methode wurde deshalb eingesetzt zur Untersuchung von Diffusionsprozessen in Membranen und kolloiden Systemen unter der Bedingung einer variablen oder konstanten Ionenstärke. Der irreversible Prozeß der freien Diffusion kann durch geeignete geometrische Formgebung der Membran und der Meßzelle gut verfolgt werden. Da bei hoher (konstanter) Ionenstärke mit kleiner Depolarisatorkonzentration zwischen der polarographischen Stufenhöhe und der Konzentration des Depolarisators eine gute Proportionalität besteht, kann der Konzentrationsverlauf an einer geeigneten Stelle der Membran als Funktion der Zeit leicht verfolgt werden. Der Depolarisator wird zu diesem Zwecke erst in die Zelle gegeben, nachdem die mit Grundelektrolyt im Gleichgewicht stehende Membran bereits eingespannt ist. Die Depolarisatorteilchen diffundieren in die Membran ein, und der Diffusionsprozeß kann unter den vorgegebenen Anfangs- und Randbedingungen verfolgt werden. Es wurde eine zylindrische und eine eindimensionale Mc-Bain-Frittenmethode entwickelt. Abb. 2 zeigt zeigt die Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit, im Zentrum einer zylindrischen Ionenaustauschermembrane mit verschiedenen Depolarisatoren an.

Bei der Berührung der porlaisierbaren Hg-Elektrode mit dem porösen Membranmaterial stellt sich sofort die Frage, welchen Elektrolyten wir ausmessen. Ist es ein Film an der äußeren Fläche der Membran[4], über den man noch sehr wenig weiß, oder erreichen wir durch den Elektrolysenprozeß direkt das Poreninnere, also die Donnan-Flüssigkeit? Sowohl die theoretische Untersuchung über die Ausbreitung von Verarmungsschichten[3] wie auch die experimentellen Ergebnisse zeigen die Tatsache, daß wir uns mit der Zusammensetzung des Elektrolyten im Innern der Membran befassen. Abb. 3 zeigt die experimentelle Bestätigung. ($\overline{Cd^{2+}}$) bedeutet dabei die Cadmiumionenkonzentration in der Membran.
Abb. 3 gibt einenteils in den Kurven 1 und 3 den theoretischen Verlauf und andernteils in den Kurven 2 und 4 den mit unserer Methode gemessenen Verlauf wieder, wobei der Proportionalitätsfaktor an anderer Stelle zu diskutieren sein wird. Kurven 1 und 2 geben die Verhältnisse an einem einwertigen Grundelektrolyten und Kurven 3 und 4 an einem zweiwertigen wieder. Als Membran diente ein Kationenaustauscher.

Dieses letzte Ergebnis kann für analytische Zwecke erfolgreich ausgenützt werden durch Anreicherung des zu untersuchenden Depolarisators im Ionenaustauscher aus der sehr verdünnten Lösung. Dies kann dadurch geschehen, daß sich einige Milligramm Ionenaustauscher in einem Kapillarrohr befinden, durch das der zu untersuchende Elektrolyt strömt. Anschließend werden die Ionenaustauscherkörner mit einem Tropfen eines geeigneten Elektrolyten regeneriert und der ausgetauschte

[3] J. Ebersold, H. Gerber und F. Hügli, *Ausbreitung von Verarmungsschichten an Elektrodenoberflächen* (in Vorbereitung).
[4] F. Helfferich, *Ionenaustauscher*, Band I, Weinheim 1959.

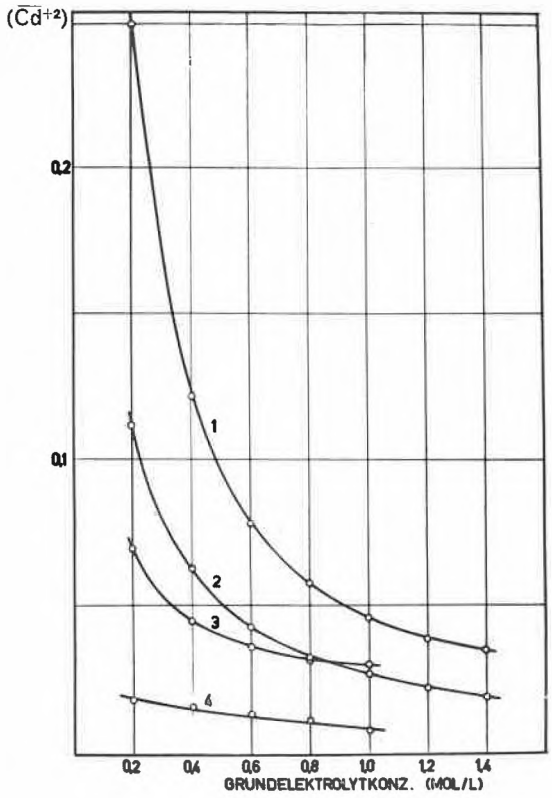


Abb. 3

Elektrolyttropfen in Membranmaterial (z.B. Filterpapierrondellen) aufgesogen, wo er direkt mit unserer Methode analysiert werden kann. Wird eine Ionenaustauschermembran verwendet, so wird diese längere Zeit in der stark verdünnten, gerührten Depolarisatorlösung aufgehängt und anschließend direkt untersucht. Es können so mit einem normalen Polarographen, z.B. einem Polarecord E261R der Firma Metrohm, Herisau, Konzentrationen von weniger als 10^{-6} Mol/l sehr leicht nachgewiesen und nach Aufnahme einer entsprechenden Eichkurve quantitativ bestimmt werden. Abb. 4 zeigt eine Maximalstrom - Depolarisatorkonzentrationskurve für das Cadmiumion (I gibt die Ionenstärke des Grundelektrolyten an). Über die Grenzen der Nachweisempfindlichkeit dieser Methodik sind die Arbeiten noch nicht abgeschlossen. Die analytischen Anwendungen der Methode sind in voller Entwicklung, und wir hoffen, bald an anderer Stelle über die Details berichten zu können. Zur Untersuchung textilchemischer Vorgänge werden besondere Meßzellen entwickelt.

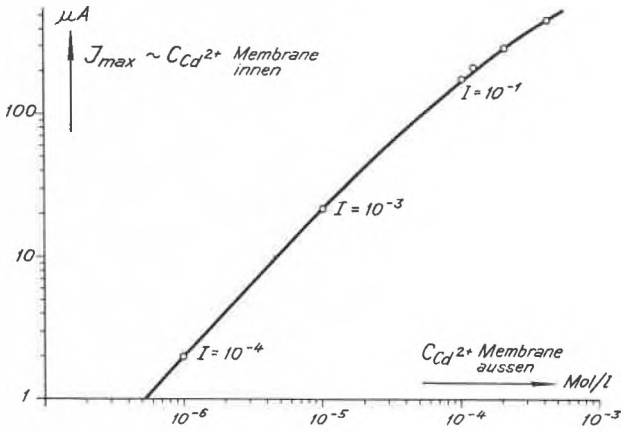


Abb. 4

Der Firma Metrohm sowie dem Schweizerischen Nationalfonds danken wir für die Unterstützung.

H. Gerber, R. Schaich und F. Hügli

Technikum Winterthur, Abteilung für Chemie