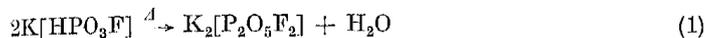


Salze von Halogenophosphorsäuren;¹⁾ Kondensationsvorgänge beim Erhitzen von Kaliumhydrogenmonofluorophosphat, $K[HPO_3F]$

Zum Gedenken an Professor Erich Thilo anlässlich seines 80. Geburtstages am 27. August 1978

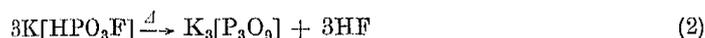
Beim Erhitzen saurer monomerer Phosphate werden unter intermolekularer Wasserabspaltung und gleichzeitiger Knüpfung von POP-Bindungen polymere Phosphate gebildet. Steht — wie bei den Dialkalinohydrogenphosphaten $M_2[HPO_4]$ — je P-Atom nur eine OH-Gruppe zur Verfügung, so lassen sich aus jeweils zwei Molekülen Monophosphat die entsprechenden reinen Diphosphate, $M_2[P_2O_7]$, darstellen.

Kaliumhydrogenmonofluorophosphat, $K[HPO_3F]$ [1], das gleichfalls nur eine POH-Gruppe enthält, sollte in analoger Weise Kaliumdifluorodiphosphat, $K_2[P_2O_5F_2]$, bilden.



Experimentell wurde gefunden, daß beim Erhitzen von $K[HPO_3F]$ an normaler Atmosphäre bei 120°C durch Einwirkung der Luftfeuchtigkeit eine langsame Hydrolyse zu Monophosphat stattfindet. Schließt man die Luftfeuchtigkeit aus, so liegt das $K[HPO_3F]$ bei dieser Temperatur auch nach 70 Stunden noch unverändert vor.

Bei 140°C beginnen Kondensationsreaktionen. Entgegen den Erwartungen wird jedoch nicht Wasser, sondern Fluorwasserstoff abgespalten, welcher sich bei dieser Temperatur im Vergleich zu Wasser als die bessere Abgangsgruppe erweist. In der erhitzten Probe wird neben unverändertem Monofluorophosphat papierchromatographisch überwiegend Cyclotriphosphat nachgewiesen, dessen Anteil mit fortschreitender Erhitzungsdauer auf über 80% zunimmt:



Dieser Befund ist bemerkenswert, da bei der thermischen Kondensation von $K[H_2PO_4]$ die Bildung von Cyclotriphosphat nicht beobachtet wurde [2].

Man kann die Ringbildung als eine Umkehrung der nucleophilen Spaltung von Cyclotriphosphat ansehen, wie sie z.B. zur Darstellung von Monofluoromonophosphaten angewandt wurde [3].

Wird die Probe schrittweise höher erhitzt, so wandelt sich bei Temperaturen oberhalb 160°C das Kaliumcyclotriphosphat über die Stufe des wasserlöslichen Kaliumpolyphosphates (vgl. [4]) in Kurrolesches Kaliumsalz $(KPO_3)_\infty$ um. Eine derartige Umwandlung von $K_3P_3O_9$ zu $(KPO_3)_\infty$ wurde bereits früher [5] beim Tempern von $K_2P_2O_7 \cdot K_2F_2$ -Gläsern auf 160°C beobachtet. Im Gegensatz dazu beginnt die Zersetzung von reinem, auf anderem Weg hergestellten $K_3[P_3O_9]$ zu Kurroleschem Kaliumsalz erst bei 250°C [6].

Erhitzt man $K[HPO_3F]$ direkt auf Temperaturen oberhalb 190°C, so bildet sich eine Schmelze, die nach papierchromatographischem Befund ein Gemisch von Verbindungen der polymerhomologen Reihen der Difluorophosphate $K_n(P_nO_{3n-1}F_2)$, der Monofluorophosphate $K_{n+1}[P_nO_{3n}F]$ sowie der fluorfreien Polyphosphate $K_{n+2}[P_nO_{3n+1}]$ enthält. Bei diesen Temperaturen laufen offenbar Kondensationsvorgänge unter HF- und H_2O -Abspaltung nebeneinander ab. Außerdem hydrolysiert abgespaltenes Wasser einen Teil der PF-Bindungen, woraus sich die Bildung der fluorfreien Polyphosphate erklärt.

Über weitere Untersuchungen zur Kondensation saurer Fluorophosphate wird an anderer Stelle berichtet.

Literatur

- [1] Neels, J.; Grunze, H.: Z. anorg. allg. Chem. **360** (1968) 284
- [2] Thilo, E.; Grunze, H.: Z. anorg. allg. Chem. **281** (1955) 262
- [3] Hill, O. F.; Audrieth, L. F.: J. phys. Chem. **54** (1950) 690
- [4] Klement, R.; Schmid, I.: Z. anorg. allg. Chem. **290** (1957) 113
- [5] Grunze, H.; Neels, J.: Z. anorg. allg. Chem. **400** (1973) 137
- [6] Grunze, H.; Thilo, E.: Z. anorg. allg. Chem. **281** (1955) 284

Herbert Grunze und Jochen Neels, Zentralinstitut für anorganische Chemie der AdW der DDR, 1199 Berlin, Rudower Chaussee 5

eingegangen am 15. Juni 1978

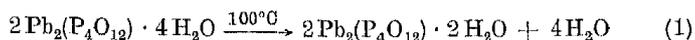
ZCM 6089

¹⁾ XI. Mitteilung; X. Mitteilung s. Grunze, H.; Wolf, G.-U.: vorstehende Arbeit

Zum strukturellen Mechanismus von Dehydratationen im festen Zustand

Zum Gedenken an Professor Erich Thilo anlässlich seines 80. Geburtstages am 27. August 1978

Der strukturelle Mechanismus der topotaktisch verlaufenden Entwässerung des Bleicyclotetraphosphat-4-Hydrats zum 2-Hydrat [1]



wurde untersucht. Dabei ergab sich aus dem Vergleich der beiden Kristallstrukturen unter Beachtung der Relativorientierung von Ausgangs- und Reaktionsprodukt folgende Hypothese vom Verlauf der Reaktion (1):

Die eine Hälfte der Cyclotetraphosphat-Ionen bleibt unverändert erhalten, die andere Hälfte der $P_4O_{12}^{4-}$ -Ionen wird intermediär gespalten und neu aufgebaut, wobei der Sauerstoff von zwei Molekülen Kristallwasser in diese Phosphatringe eingebaut wird und dafür zwei ursprünglich zu diesem Ring gehörende Sauerstoffe als Wasser abgegeben werden. Die andere Hälfte des abgegebenen Kristallwassers ist ursprüngliches Kristallwasser. Das würde bedeuten, daß bei Dehydratationen im festen Zustand, das abgegebene Wasser nicht ausschließlich aus dem Kristallwasser stammen muß, sondern dieses an der Reaktion beteiligt sein und seinen Wasserstoff auf andere Sauerstoffatome übertragen kann.

Zum Beweis dieser Hypothese wurde das 4-Hydrat mit $H_2^{18}O$ im Kristallwasser markiert. Dazu wurden Lösungen von unmarkiertem Natriumcyclotetraphosphat-4-Hydrat und Bleinitrat in $H_2^{18}O$ markiertem Wasser zusammengegeben. Das dabei ausfallende $Pb_2(P_4O_{12}) \cdot 4H_2O$ enthält in seinem Kristallwasser $H_2^{18}O$ in der gleichen Konzentration, wie das zum Lösen verwendete Wasser. Es ist dann beim Entwässern der markierten Verbindung gemäß Reaktion (1) zu erwarten, daß im abgegebenen Wasser die Konzentration an $H_2^{18}O$ nur halb so groß ist wie in dem zur Herstellung des 4-Hydrats verwendeten Wassers. Die massenspektrometrische Messung bestätigte voll die Erwartung (Tab. 1).

Tabelle 1 Massenspektrometrisch bestimmte Molekülkonzentrationen von $H_2^{18}O$ in % (Standardabweichung $\approx 1\%$)

Massenzahl	19 (^{18}OH)	20 ($H_2^{18}O$)
Wasser zur Herstellung des Hydrats	25,2	23,9
abgegebenes Wasser	12,6	11,7

Eine ausführliche Veröffentlichung ist in Vorbereitung. Weitere Dehydratationsreaktionen werden zur Zeit im Hinblick auf eine Beteiligung des Hydratwassers an der Reaktion untersucht.

Literatur

- [1] Schülke, U.: Z. anorg. allg. Chem. **360** (1968) 231

Karlheinz Jost und Horst Worzala, Zentralinstitut für Anorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, DDR-1199 Berlin, Rudower Chaussee

eingegangen am 15. Juni 1978

ZCM 6090

Zur Charakterisierung von Kieselsole

Zum Gedenken an Professor Erich Thilo anlässlich seines 80. Geburtstages am 27. August 1978

Zur Charakterisierung von Kieselsole werden hauptsächlich die Gelpunktsbestimmung, Lichtstreuungsmessungen, Röntgenkleinwinkeluntersuchungen und die elektronenmikroskopische Bestimmung der Teilchengröße eingesetzt [1]. Unsere Untersuchungen zur Bildung von Alumosilicaten aus Kieselsole und Na-Aluminatlösungen [2] ergaben, daß die Geschwindigkeit, mit der Kieselsole unter sonst gleichen Bedingungen mit $NaOH$ reagieren,

von der mittleren Teilchengröße der Sole abhängt. Diese Beobachtung steht auch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Balthis* [3], der aus der Auflösungsgeschwindigkeit von Solen in NaOH Rückschlüsse auf die spezifische Oberfläche der Kieselsäureteilchen zieht. Wir untersuchten nun, ob die Umsetzungsgeschwindigkeit von Solen in NaOH mit ihren elektronenmikroskopisch bestimmten mittleren Teilchendurchmessern korrelierbar ist. Außerdem sollte geprüft werden, ob die Membranosmetrie zur Bestimmung der mittleren Teilchenmassen von Kieselsole geeignet ist. Für beide Untersuchungsverfahren wurden die gleichen 2,5 Monate alten alkalistabilisierten Kieselsole mit mittleren Teilchendurchmessern zwischen 48 Å und 192 Å und SiO₂-Gehalten von 28–31% eingesetzt. Zur Bestimmung der Abbaugeschwindigkeit wurde die Sole mit 1 n NaOH im molaren Verhältnis 1 SiO₂:1 Na₂O versetzt und bei 20°C geführt. Nach verschiedenen Reaktionszeiten (0,5–6 h) wurden Proben entnommen und im Filtrat der Proben der gelöste SiO₂-Anteil bestimmt und mit Hilfe der Molybdatmethode der Kondensationsgrad der vorliegenden Silicatanionen ermittelt. Die in Tab. 1 dargestellten Versuchsergebnisse zeigen, daß die Abbaugeschwindigkeit der Kieselsole mit steigender Teilchengröße abnimmt. Während das kleinteilige 48 Å-Sol nach 6 Stunden Reaktionszeit zu etwa 86% umgesetzt ist, sinkt der gelöste Anteil mit zunehmender mittlerer Teilchengröße der Sole auf 32% beim 192 Å-Sol. Die Untersuchungen mit der Molybdatmethode zeigen, daß in den ersten 4 Stunden der Reaktion im Filtrat vorwiegend monomere Silicatanionen vorliegen.

Gleichzeitig mit der Untersuchung der Abbaugeschwindigkeit wurden mit Hilfe der Membranosmetrie die mittleren Teilchenmassen \overline{TM} der Kieselsole in Abhängigkeit vom mittleren Teilchendurchmesser bestimmt. Die Messungen der mittleren Teilchenmassen wurden mit einem Membranosmeter (Fa. *Knauer*) bei 30°C unter Verwendung einer Membran aus regenerierter Cellulose (Nr. 11539) durchgeführt. Zum Verdünnen der Sollösungen und als Vergleichslösung diente eine $6 \cdot 10^{-3}$ molare wäßrige NaOH-Lösung. Da die Bestimmungsgrenze des Osmometers bei \overline{TM} -Werten um 1 Million liegt, konnte der \overline{TM} -Wert des Sols mit 192 Å Teilchengröße nur geschätzt werden. Die Reproduzierbarkeit der \overline{TM} -Werte beträgt $\pm 6\%$. Aus den in Tab. 2 angeführten Ergebnissen ist zu entnehmen, daß die membranometrisch bestimmten mittleren Teilchenmassen der Sole immer um so größer gefunden werden, je größer die Teilchengrößen sind. Weiterhin ist beim 48 Å- und 98 Å-Sol mit längerer Aufbewahrungszeit (bis 6 Monate) ein Ansteigen der \overline{TM} -Werte festzustellen, während

sich innerhalb weiterer 3 Monate eine Stabilisierung dieser Sole abzeichnet. Die vorher beschriebenen Abbauprobe an gealterten Solen zeigten jedoch innerhalb der ersten 6 Monate keine Veränderung der Abbaugeschwindigkeit. Eine mögliche Erklärung sehen wir darin, daß die Abbaugeschwindigkeit der Sole in NaOH sehr wahrscheinlich nur durch den Kondensationsgrad der Kieselsäuren bestimmt wird, während in die membranometrisch ermittelten \overline{TM} -Werte neben dem Kondensationsgrad auch die Assoziationsgrade der Kieselsäuren eingehen. Ausführliche Untersuchungen dazu werden Gegenstand einer weiteren Untersuchung sein. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sowohl die Bestimmung der Auflösungsgeschwindigkeit der Sole in NaOH als auch die membranometrische Teilchenmassenbestimmung zur Charakterisierung von Kieselsole geeignet sind und nur einen relativ geringen Arbeitsaufwand erfordern.

Literatur

- [1] *Iler, R. K.*: Surface and Colloid Science, Vol. 6 (Herausgeber: *E. Matijević*), New York, John Wiley & Sons 1973
- [2] *Fahlke, B.; Wieker, W.; Seidel, R.; Fürtig, H.*: Z. anorg. allg. Chem., im Druck
- [3] U.S. Pat. 2614994; 2614995 (1952), *Balthis, J. H.*

Barbara Fahlke, Dagobert Hoebbel und Gabriele Röttsch, Zentralinstitut für Anorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, 1199 Berlin, Rudower Chaussee 5

eingegangen am 15. Juni 1978

ZCM 6091

Rötlich-braunes Kalium-nickel(II)-mono/diphosphat(V) K₂Ni₄(PO₄)₂(P₂O₇)

Zum Gedenken an Professor *Erich Thilo* anlässlich seines 80. Geburtstages am 27. August 1978

Eine Schmelze der Zusammensetzung K₂O · NiO · P₂O₅, d.h. einer solchen Zusammensetzung, die dem von *Lavrov* und *Bykanova* [1] — ausgehend von wäßrigem Medium — dargestellten kristallinen (gelben) Diphosphat K₂NiP₂O₇ entspricht, liefert bei langsamem Abkühlen von $\geq 850^\circ\text{C}$ nicht das K₂NiP₂O₇, sondern eine andere, bisher nicht beschriebene Verbindung: Bei etwa 650°C erfolgt Kristallisation von K₂Ni₄(PO₄)₂(P₂O₇) (im folgenden auch als I bezeichnet).

Tabelle 1 Reaktion von Kieselsole mit NaOH

Zeit der Umsetzung mit NaOH	SiO ₂ gelöst (Angaben in % des insgesamt vorhandenen SiO ₂)					
	Sol 1 <i>d</i> *: 48 Å pH: 10,1 Stab.: NaOH	Sol 2 <i>d</i> : 75 Å pH: 9,5 Stab.: NaOH	Sol 3 <i>d</i> : 98 Å pH: 9,1 Stab.: NaOH	Sol 4 <i>d</i> : 158 Å pH: 10,1 Stab.: NaOH	Sol 5 <i>d</i> : 179 Å pH: 9,4 Stab.: KOH, NH ₃	Sol 6 <i>d</i> : 192 Å pH: 9,3 Stab.: KOH, NH ₃
0,5 h	5,2	5,1	3,7	2,8	3,1	2,2
2 h	13,8		11,4	8,3	10,4	7
4 h	41,1	43	26,8	26	28	15
6 h	86	73,5	54	48	43	32

* *d*: mittlerer Teilchendurchmesser

Tabelle 2 Mittlere Teilchenmasse von Kieselsole in Abhängigkeit vom mittleren Teilchendurchmesser und dem Alter der Lösungen

Alter des Kieselsole in Monaten	mittlere Teilchenmasse bei mittlerem Teilchendurchmesser von					
	48 Å	75 Å	98 Å	158 Å	179 Å	192 Å
2,5	355 000	522 000	595 000	1 670 000	1 740 000	etwa 3 Mill.
6	544 000	556 000	1 100 000			
9	533 000	556 000	966 000			