

THERMISCHES VERHALTEN DER PEROXODIPHOSPHATE II.*

NATRIUM- UND KALIUMDIHYDROGENPEROXODIPHOSPHAT UND DEREN INFRAROTSPEKTREN

B. MALIŇÁK, J. TOUŽÍN, N. KOČANOVÁ und J. HAVELKOVÁ

*Institut für anorganische Chemie,
Purkyně-Universität, Brno*

Prof. Dr. S. Škramovský zum 70. Geburtstag gewidmet.

Eingegangen am 25. Jänner 1971

Wie mit Hilfe der Derivationsthermographie (DATA) des $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und des $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$ festgestellt wurde, ist die Abspaltung des Aktivsauerstoffs unter den gegebenen Bedingungen bei diesen Peroxohydrogensalzen auf der DTA-Kurve durch einen markanten exothermen Effekt mit dem Maximum bei 115°C für das Natriumsalz und bei 170°C für das Kaliumsalz gekennzeichnet. Chromatographisch wurde festgestellt, daß bei dieser exothermen Reaktion beim Natriumsalz Mono-, Di- und Triphosphat entstehen und sich als Endprodukte bei 600°C $(\text{NaPO}_3)_3$ und $(\text{NaPO}_3)_n$ ergeben. Beim Kaliumsalz $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$ wurde bei der Abspaltung des Aktivsauerstoffs das Entstehen von Mono- bis Oktaphosphat festgestellt; beim Endprodukt der thermischen Zersetzung handelt es sich um $(\text{KPO}_3)_n$.

Wie aus den Infrarot- und Ramanspektren von $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$ und ihren deuterisierten Analogon konstatiert werden kann, kommen für das Ion $\text{X}_2\text{P}_2\text{O}_8^{2-}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$) drei durch die gegenseitige Stellung der —OX-Gruppen gegebene Punktgruppen der Symmetrie C_2 , C_s und C_1 in Betracht. Das thermische Verhalten des Natriumperoxodiphosphats und seiner Hydrate wurde bereits früher untersucht¹. Das Natrium- und Kaliumdihydrogenperoxodiphosphat wurden erstmalig von Simon und Richter² hergestellt und beschrieben. Das thermische Verhalten dieser Salze mittels der DATA-Methode wurde bisher nicht untersucht.

Es war der Zweck dieser Arbeit, das thermische Verhalten des $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$ zu ermitteln, den Vergleich mit dem thermischen Verhalten des $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ durchzuführen und die Produkte der thermischen Zersetzung mit Hilfe der Papierchromatographie^{3,4} kontinuierlich zu untersuchen. Eine weitere, in der Arbeit gestellte Aufgabe, bestand in der Herstellung und Beschreibung der Infrarot- und Ramanspektren der Ionen $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8^{2-}$ und $\text{D}_2\text{P}_2\text{O}_8^{2-}$ und im Versuch ihrer Auswertung.

* I. Mitteilung: Chem. zvesti 24, 257 (1970).

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und Methoden

$K_4P_2O_8$ mit einer Reinheit von 99,0–99,5% wurde elektrolytisch hergestellt⁵. $Na_2H_2P_2O_8 \cdot 2 H_2O$ wurde einerseits durch Reaktion² von wäßrigen, analysenreinen $K_4P_2O_8$ - und $NaClO_4 \cdot H_2O$ -Lösungen und einer $HClO_4$ -Lösung (p.a.) in entsprechenden Verhältnissen bei einer Temperatur von 0°C, andererseits durch Reaktion von wäßrigen $K_2H_2P_2O_8$ - und $NaClO_4 \cdot H_2O$ -Lösungen gewonnen. $K_2H_2P_2O_8$ wurde aus wäßrigen $K_4P_2O_8$ - und $HClO_4$ in entsprechenden Verhältnissen gleichfalls bei der Temperatur von 0°C bereitet. Bei der Herstellung beider Salze wurde das unlösliche $KClO_4$ abfiltriert und die Hydrogenperoxosalze wurden mittels Methanols aus der Lösung gefällt. Durch dreimaliges Umkristallisieren aus einem Methanol-Wassergemisch im Verhältnis 1 : 1 wurden sehr reine Salze gewonnen. Für $Na_2H_2P_2O_8 \cdot 2 H_2O$ (274,0) berechnet: 16,78% Na, 0,73% H, 22,61% P, 5,84% O_{akt} , 13,15% H_2O ; gefunden: 16,75% Na, 0,73% H, 22,59% P, 5,85% O_{akt} , 13,20% H_2O . Für $K_2H_2P_2O_8$ (270,2) berechnet: 28,94% K, 0,74% H, 22,93% P, 5,92% O_{akt} ; gefunden: 28,90% K, 0,74% H, 23,00% P, 5,92% O_{akt} .

Durch Neutralisieren einer verdünnten Diphosphorsäurelösung mit analysenreinem Kaliumcarbonat in die zweite Stufe und Ausfällen mit Methanol wurde $K_2H_2P_2O_7 \cdot 1/2 H_2O$ hergestellt und aus einem Methanol-Wassergemisch umkristallisiert. Das verwendete $H_4P_2P_7$ wurde aus einer verdünnten Natriumdiphosphatlösung an einem Ionenaustauscher gewonnen. $NaH_2PO_4 \cdot 2 H_2O$ war chromatographisch rein.

Die analytischen Bestimmungen des Phosphors, des sauren Wasserstoffs und des Aktivsauerstoffs wurden nach Simon und Richter² durchgeführt. Das Wasser wurde einerseits thermometrisch, andererseits rechnerisch ermittelt. Die Alkalimetalle wurden unter Zuhilfenahme des Flammenphotometers „Zeiss III“ bestimmt. Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens von $Na_2H_2P_2O_8 \cdot 2 H_2O$ und $K_2H_2P_2O_8$ und der weiteren Salze $K_2H_2P_2O_7 \cdot 1/2 H_2O$ und $NaH_2PO_4 \cdot 2 H_2O$ wurde der Derivatograph^{6,7} vom Typ OD-101 herangezogen. Für die thermische Analyse wurden 0,3–0,4 g Probe eingewogen; zwecks Verhütung des Aufsteigens und Überfließens der Probe aus dem Tiegel bei größerer Einwaage gelangte ein Gemisch mit geglühtem SiO_2 im Verhältnis 1 : 3 zur Anwendung. Wie experimentell festgestellt wurde, wird in dessen Gegenwart der Verlauf der Zersetzung und der Kondensationsreaktionen nicht beeinflusst. Die polymorphe α - β -Umwandlung des SiO_2 ist auf den DTA-Kurven bei ungefährt 580°C gekennzeichnet. Die Empfindlichkeit von DTA betrug 1/7, die von DTG 1/5, der Temperaturanstieg 1,25°C/min. Als Vergleichssubstanz diente geglühtes Al_2O_3 .

Die chromatographische Analyse von $Na_2H_2P_2O_8 \cdot 2 H_2O$ und $K_2H_2P_2O_8$ und ihrer Zersetzungsprodukte wurde mit Hilfe der aufsteigenden Methode^{3,4} auf Papier-Whatman Nr. 4 durchgeführt. Es wurde ein saures Lösungsmittel II verwendet. Das trockene Chromatogramm wurde durch Besprühen mit einer wäßrigen Ammoniummolybdatlösung, 1N-HCl und $HClO_4$ sowie mit Ultraviolettlicht entwickelt³. Die Produkte der thermischen Zersetzung wurden auf Grund der Untersuchung des Temperatur-Lichtindex und DTA auf der Skala der Lichtindexe des Derivatographen aus normaler Einwaage erfaßt. Diese Untersuchung wurde stets mittels Derivatogramms bestätigt. Nach Erreichen der entsprechenden Temperatur, ggf. des entsprechenden Effektes auf der DTA-Kurve, wurde die Heizung ausgeschaltet und der Tiegel mit der Probe aus dem Ofen des Derivatographs genommen, worauf die Probe nach Erkalten im Exsikkator und Lösen in einer kleinen Wassermenge zur Chromatographie herangezogen wurde. Wie bereits früher festgestellt wurde^{4,1}, bewegt sich das Ion $P_2O_8^{4-}$ im sauren Lösungsmittel in der mobilen Phase ohne Zersetzung und bildet nach dem Entwickeln einen Fleck zwischen dem Triphosphat- und Diphosphatflecken.

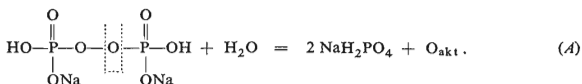
Für die Versuche zur Herstellung des wasserfreien $Na_2H_2P_2O_8$ diente die Hochvakuum-

Pumpenapparatur VS-35 tschechoslowakischer Erzeugung. Die Röntgenogramme wurden mit Hilfe der Debye-Scherrerschen Pulvermethode mittels des Apparates „Mikrometa II“ in einer Kammer vom Durchmesser 114,6 mm bei CuK_α -Strahlung, einer Spannung von 32 kV, einer Stromstärke von 24 mA und einer Expositionsdauer von 20 Stunden hergestellt. Die Infrarotspektren wurden im Bereich von $200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ unter Zuhilfenahme des Infrarotspektrographen PE 621 in KRS-5-Küvetten und im Bereich von $400\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ mittels Apparats UR-20 in KBr-Küvetten gemessen. In beiden Fällen kam Nujol-Suspension der Probe zur Anwendung. Die Infrarotspektren der wäßrigen Lösungen wurden im Bereich von $700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ gleichfalls mittels Apparats UR-20 aufgenommen. Die Proben wurden in einer Kapillarschicht in mit KRS-5-Fenstern versehenen Küvetten gefüllt. Die Ramanspektren des festen $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$ und seiner wäßrigen Lösung wurden mittels eines Apparates, der mit Monochromator DFS-12 mit HD-Ne-Laser als Quelle für die Erregerstrahlung und die photoelektrische Registrierung ausgestattet war, gewonnen. Die deuterisierten Proben wurden durch ungefähr zehnmahlige Rekrystallisierung der Salze $\text{Me}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$ hergestellt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Thermisches Verhalten von $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$

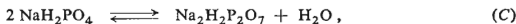
Wie aus dem Derivatogramm des $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 1) ersichtlich ist, erfolgt bei ungefähr 100°C Zersetzung dieses Salzes, das sich auf der DTA-Kurve durch einen endothermen, durch Abspalten des Kristallwassers gekennzeichneten Effekt äußert. Dieser Vorgang wird bei $108\text{--}110^\circ\text{C}$ durch einen markanten exothermen Effekt mit einem der Abspaltung des Aktivsauerstoffs entsprechenden Maximum bei 115°C unterbrochen. Wie sich auf der TG-Kurve zeigt, ist dieser Gewichtsverlust bei der Temperatur von ungefähr $157\text{--}160^\circ\text{C}$ beendet. Der endotherme Vorgang zwischen $200\text{--}300^\circ\text{C}$ mit dem Minimum bei 270°C gehört der Kondensationsreaktion an, die auf der TG-Kurve der Gewichtsabnahme von 1 mol H_2O entspricht. Bei der Temperatur von ungefähr 580°C macht sich die polymorphe SiO_2 -Umwandlung (Verdünnungsmittel) bemerkbar. Der Verlauf der thermischen Zersetzung wurde chromatographisch untersucht (Abb. 2). Das Entstehen des Mono-, Di- und Triphosphats beim Erhitzen des $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kann mittels folgender Erwägung erklärt werden: Bei ungefähr $100\text{--}110^\circ\text{C}$ erfolgt Zersetzung dieses Salzes unter Abspalten des Aktivsauerstoffs und Entstehen von $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Bei dieser Temperatur tritt gleichzeitig Abspalten des Kristallwassers ein. Daher kann es zur Reaktion von Radikalen kommen, die sich nach Abspalten des Aktivsauerstoffs und des Wassers bilden, wodurch neben $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ NaH_2PO_4 entsteht.



Durch Kondensation des Dihydrogenphosphats und Dihydrogendiphosphats bildet sich Triphosphat:



Bei Erhöhung der Temperatur auf 200°C entsteht aus NaH_2PO_4 durch Kondensation $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ nach der Gleichung



das in Freiheit gesetzte Wasser bewirkt die hydrolytische Reaktion (B) in umgekehrter Richtung und schließlich bildet sich durch Kondensation des entstandenen NaH_2PO_4 wiederum Natriumdihydrogendiphosphat.

Bei 200°C ist am Chromatogramm lediglich ein dem $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechender Fleck des Diphosphats sichtbar. Die weitere Kondensation zu Natriumtrimetaphosphat und -polyphosphat verläuft ähnlich, wie von Ichiawa und Seiyama⁸ sowie von Grunze und Thilo⁹ angeführt wird. Das von uns angefertigte Derivatogramm des $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zeigt anschaulich den Verlauf der thermischen Zersetzung dieses Salzes (Abb. 3). Die endotherme Kondensationsreaktion $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \rightarrow$

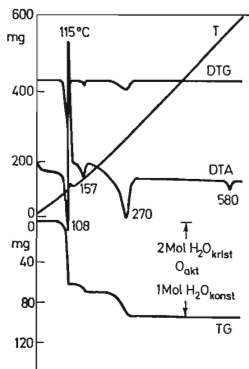


Abb. 1

Derivatogramm des $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Einwaage 0,3757 g, t 600°C, Empfindlichkeit: DTA 1/7, TG 200 mg, DTG 1/5.

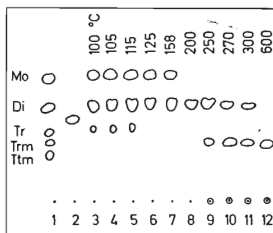


Abb. 2

Chromatogramm des $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und der aus der thermischen Zersetzung entstehenden Produkte

1 Bahn Testsubstanz, 2 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 3–12 Zersetzungsprodukte bei der gegebenen Temperatur.

→ $(\text{NaPO}_3)_3 + (\text{NaPO}_3)_n$, die beim $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$ unter den gegebenen Bedingungen bei 200–300°C in einer Stufe verläuft, ist beim $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (siehe⁸) und beim NaH_2PO_4 zweistufig und in den höheren Temperaturbereich von 280–340°C verschoben.

Versuche der Herstellung des wasserfreien Salzes $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$ durch Dehydratisierung des Dihydrats bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-5}$ Torr und einer Temperatur von 68°, 80° und 95°C blieben ergebnislos. Es erfolgte weder der Verlust des Kristallwassers noch der des Aktivsauerstoffs. Bei Siedetemperatur des Wassers trat teilweise Zersetzung der Substanz ein.

Der Verlauf der thermischen Zersetzung des $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$, das zum Unterschied vom Natriumsalz wasserfrei gewonnen wird, ist unterschiedlich (Abb. 4). Die Zersetzung dieses Salzes ist beim Derivatogramm auf der DTA-Kurve durch einen markanten exothermen Effekt mit dem Maximum bei 170°C charakterisiert. Der bei dieser Temperatur eintretende Gewichtsverlust äußert sich durch einen ausgeprägten Knick sowie durch einen Haltepunkt auf der TG-Kurve und entspricht dem Verlust an Aktivsauerstoff. Desweiteren erfolgt Verlust des Konstitutionswassers, ein Vorgang, der sich auf der DTA-Kurve durch einen endothermen Effekt mit Minima bei 220° und 230°C äußert. Dieser auf der TG- und DTG-Kurve ersichtliche Vorgang ist von einer einem Mol Konstitutionswasser entsprechenden Gewichtsabnahme

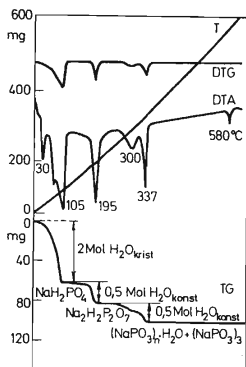


ABB. 3

Derivatogramm des $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Einwaage 0,3120 g, t 600°C, Empfindlichkeit: DTA 1/7, TG 200 mg, DTG 1/5.

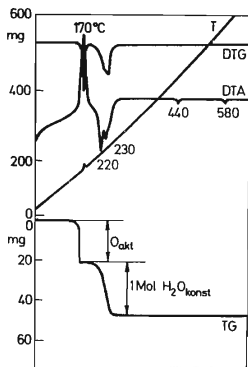
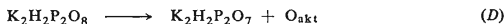


ABB. 4

Derivatogramm des $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$
Einwaage 0,3628 g, t 600°C, Empfindlichkeit: DTA 1/7, TG 100 mg, DTG 1/5.

begleitet. Bei 440°C ist die polymorphe Umwandlung durch Kondensation des entstandenen $(\text{KPO}_3)_n$ gekennzeichnet. Wie das bei der Temperatur von ungefähr 165°C erfaßte Chromatogramm der Zersetzungsprodukte zeigt (Abb. 5), ist der exotherme Vorgang, auch wenn der Gewichtsverlust bei 170°C nur dem Verlust des Aktivsauerstoff entspricht, bei dieser Reaktion so markant, daß er eine Reihe von Kondensationsreaktionen verursacht und am Chromatogramm die Identifizierung von Monobis Oktaphosphationen gestattet. Am intensivsten ist der Fleck des Diphosphats, weniger intensiv der des Monophosphats. In der Reihenfolge des Tri- bis Oktaphosphats sinkt die Intensität der Flecken. Voraussetzungsgemäß verläuft zuerst die Reaktion, bei der sich aus $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$ der Aktivsauerstoff nach der Gleichung



abspaltet. Der stark exotherme Vorgang ruft die Kondensationsreaktion

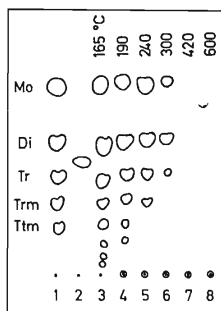


ABB. 5

Chromatogramm des $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$ und der aus der thermischen Zersetzung entstehenden Produkte

1 Bahn Testsubstanz, 2 $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$, 3–8 Zersetzungsprodukte bei gegebener Temperatur.

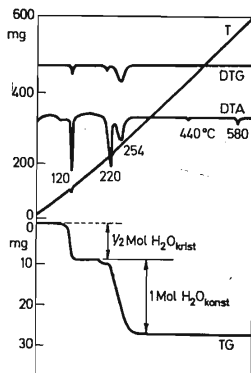
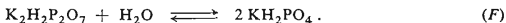


ABB. 6

Derivatogramm des $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
Einwaage 0,2599 g, t 600°C, Empfindlichkeit: DTA 1/7, TG 100 mg, DTG 1/5.

hervor. Das in Freiheit gesetzte Wasser bewirkt bei der gegebenen Temperatur eine hydrolytische Reaktion:



Durch weitere Kondensationsreaktionen der Produkte der Reaktion (D)–(F) kann das Entstehen des Tri- bis Oktadihydrogenphosphats vorausgesetzt werden, wobei auch gegenseitige Kondensationsreaktionen der entstandenen Oligophosphate nicht ausgeschlossen werden können. Wie auf Grund des Verlaufs der TG-Kurve geschlossen werden kann, erfolgt bei diesen Kondensationsreaktionen überhaupt kein Gewichtsverlust, das in Freiheit gesetzte Wasser hydrolysiert $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ zu KH_2PO_4 (F). Mit steigender Temperatur tritt eine weitere Kondensation ein, wobei zuerst die Oligodihydrogenphosphate mit den längsten Ketten kondensieren. Nach Erhitzen auf 190°C zeigt sich am Startpunkt des Chromatogramms ein Fleck des Polyphosphats $(\text{KPO}_3)_n$. Beim Erreichen der Temperatur von 420°C ist die Kondensation zu $(\text{KPO}_3)_n$ bereits vollständig.

Der Verlauf der thermischen Zersetzung des $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$ wurde auch mit dem Derivatogramm des $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ verglichen (Abb. 6). Die auf der DTA-Kurve nach Verlust eines $\frac{1}{2}$ Moleküls Kristallwasser bei 120°C gekennzeichnete Zersetzung zeigt im Temperaturbereich von 200 – 300°C einen analogen Verlauf. Beim Endprodukt der thermischen Zersetzung handelt es sich gleichfalls um $(\text{KPO}_3)_n$. Mit Rücksicht darauf, daß die von Simon und Richter² angefertigten Röntgenogramme des $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$ mehrere Diffusionslinien enthalten, wurden von neuem Röntgenogramme in der Kammer mit höherem Unterscheidungsvermögen und längerer Expositionsdauer hergestellt (Abb. 7).

Die thermische Zersetzung beider Salze $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$ unter Abspaltung des Aktivsauerstoffs weist einen ausgeprägten exothermen Charakter auf.

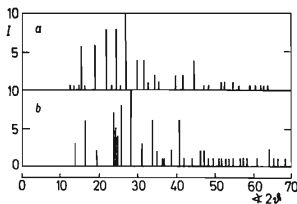


Abb. 7

Röntgenogramme von $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$

TABELLE I

Zuordnung der Infrarotspektren der Salze $Me_2X_2P_2O_8$ Banden: ss sehr schwach, s schwach, m mittelstark, st stark, sst sehr stark, Sch Schulter, b breit, sb sehr breit, Σ harmonisches Band, bzw. Kombinationsband.

$K_2H_2P_2O_8$						$Na_2H_2P_2O_8 \cdot 2 H_2O$										
IR, fest		IR, Lösung		RE, fest		RE, Lösung		IR, fest		IR, Lösung						
$\tilde{\nu}$ cm^{-1}	I	$\tilde{\nu}$ cm^{-1}	I	$\tilde{\nu}$ cm^{-1}	I	$\tilde{\nu}$ cm^{-1}	I	$\tilde{\nu}$ cm^{-1}	I	$\tilde{\nu}$ cm^{-1}	I					
225	ss			230	ss			225	ss							
248	ss			248	s			246	ss							
274	ss							270	ss							
285	ss							285	ss							
302	ss			328t	s											
368	s			368	s	368	ss	359	s							
								388	Sch	s						
383	s					400	ss	408	s							
474	m					462	ss	476	m							
492	ssst					488	ss	495	Sch	st						
501	Sch	ssst		503	s	512	ss	501	ssst							
544	s					527	ss	523	Sch	ss						
566	ss			550	ss			564	ss							
573	s					585	s	582	s							
								660	ss							
								726	s							
763	st	} 779	st	778	st	778	ssst	780	ssst	776	st					
783	m															
832	s									865	ss					
891	Sch			s		890	ssst	897	ssst	903	Sch	ss				
924	m	928	m	912	s	910	Sch	s	932	m	926	m				
939	st	955	Sch	s	968	s	964	s	957	st	956	Sch	s			
984	m							989	Sch	m						
1 046	st	} 1 102	ssst	} 1 066	m	1 063	s	1 027	st	} 1 105	ssst					
1 081	ssst													1 080	ssst	
1 122	m											1 140	ss	1 120	ss	1 138
1 195	Sch	s														
1 212	st	} 1 230	m	} 1 200	ss	} 1 201	ss	1 212	st	} 1 230	st					
1 234	m											1 220	ss			
1 241	m							1 270	Sch	ss						

TABELLE I
(Fortsetzung)

$K_2D_2P_2O_8^a$				$Na_2D_2P_2O_8 \cdot 2 D_2O^a$				Zuordnung
IR, fest		IR, Lösung, D_2O		IR, fest		IR, Lösung, D_2O		
$\tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$	<i>I</i>	$\tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$	<i>I</i>	$\tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$	<i>I</i>	$\tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$	<i>I</i>	
213	ss							} δ Skelet
242	ss							
304	ss							
367	s							
382	s			412	ss			} $\delta PO_2, \delta' PO_2,$ $\varrho PO_2, \text{ u w.}$
487	sst			473	m			
492 Sch	sst			491	st			
499 Sch	st			505	st			
532	ss							
565	ss			554	s			
				576	s			
611	ss			628	ss			γ POD
664	ss			673	ss			γ' POD ωH_2O ϱH_2O
765	s	} 769	st	780	st	772	st	} ν POOP
783 Sch	st							
								γ POH γ' POH + ν OO
888 Sch	ss			886 Sch	ss			ν OO
900	ss			932 Sch	m			δ POD
929	m	923	m	947	st	922	m	γ' POOP
953 Sch	s	954 Sch		956 Sch	st	955	m	ν POH,D
								Σ
974 Sch	s			982 Sch	m			δ POD
1 071 Sch	st	} 1 102	sst	1 048	sst	} 1 098	sst	ν' POH,D
1 087	sst			1 084	sst			$\nu_s PO_2$
1 122	m			1 135	st			$\nu'_s PO_2$
1 182 Sch	ss			1 179	s			Σ
1 240 Sch	m							$\nu_{as} PO_2$
1 248	st			1 218	sst			$\nu'_{as} PO_2$
1 223 Sch	s							Σ
				1 260	m			δD_2O

TABELLE I
(Fortsetzung)

$K_2H_2P_2O_8$						$Na_2H_2P_2O_8 \cdot 2 H_2O$					
IR, fest		IR, Lösung		RE, fest		RE, Lösung		IR, fest		IR, Lösung	
$\tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$	<i>I</i>	$\tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$	<i>I</i>	$\tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$	<i>I</i>	$\tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$	<i>I</i>	$\tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$	<i>I</i>	$\tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$	<i>I</i>
1 273	st							1 301	m		
1 348	s							1 338	s		
1 368	s										
								1 664	m		
								1 697	m		
1 705b	s							1 728 Schb	s		
2 160 Schb	s							2 120 b	s		
2 375 sb	s							2 335 sb	s		
								2 575	ss		
2 820 b	ss							2 735 b	ss		
								3 350 Sch	s		
								3 444	st		
								3 520	m		

Die Kondensation der Zersetzungsprodukte beim Natriumsalz wird durch den endothermen Abspaltungsvorgang des Kristallwassers und durch ihr hydrolytisches Einwirken auf die Zersetzungsprodukte unterdrückt, so daß beim Natriumsalz bei dieser Zersetzung Mono-, Di- und Triphosphat, beim Kaliumsalz Mono- bis Oktaphosphat entstehen.

Schwingungsspektren der Anionen $H_2P_2O_8^{2-}$ und $D_2P_2O_8^{2-}$

Das Dihydrogenperoxidphosphatanion wurde bisher mit den Methoden der Schwingungsspektroskopie nicht untersucht. Daher wurden von uns die Infrarotspektren des Natrium- und Kaliumsalzes dieses Anions aufgenommen und der Versuch ihrer Interpretierung unternommen. Zwecks exakterer Zuordnung der einzelnen Absorptionsbanden zu den Fundamentalschwingungen wurden auch die Infrarotspektren des Natrium- und Kaliumsalzes des Anions $D_2P_2O_8^{2-}$ und das Ramanspektrum des $K_2H_2P_2O_8$ hergestellt. In allen Fällen wurden die Spektren der festen Proben und ihrer wäßrigen Lösungen gewonnen. Bei der Interpretierung der Spektren gingen wir von den bereits früher eingereichten Spektren des Anions $P_2O_8^{4-}$ (siehe¹⁰), $P_2O_7^{4-}$

TABELLE I
(Fortsetzung)

$K_2D_2P_2O_8^a$		$Na_2D_2P_2O_8 \cdot 2 D_2O^a$				Zuordnung		
IR, fest		IR, Lösung, D_2O		IR, fest			IR, Lösung, D_2O	
$\nu \text{ cm}^{-1}$	<i>I</i>	$\nu \text{ cm}^{-1}$	<i>I</i>	$\nu \text{ cm}^{-1}$	<i>I</i>		$\nu \text{ cm}^{-1}$	<i>I</i>
				1 290	ss			δPOH
				1 340	ss			δPOH
				1 364	ss			Σ
				1 665	ss			δH_2O
1 735 b	s			1 730 sb	ss			$\Sigma(\nu_{as}PO_2 + \delta PO_2)$
2 110 b	s			2 020 b	ss			$\nu + \nu'OD$
								$\Sigma(\nu POX + \delta POX)$
				2 522	s			νOD_2
				2 571	s			Σ
				2 614	s			$\nu'OD_2$
				2 725	ss			$\nu + \nu'OH$
								$\Sigma(2\delta H_2O)$
				3 440	ss			νOH_2
				3 515	ss			$\nu'OH_2$

^a Es handelt sich um das Spektrum des Gemisches $D_2P_2O_8^{2-}$ mit einer kleinen Menge $H_2P_2O_8^{2-}$; dies ergibt sich aus dem Vorkommen von zu den Schwingungen gehörigen Banden, an denen sich die —OH-Gruppen beteiligen. Selbst durch mehrmalige Rekrystallisation der Präparate mit D_2O konnte die Deuterisierung nicht quantitativ durchgeführt werden.

(siehe^{11,12}) und $H_2P_2O_7^{2-}$ (siehe¹³) aus, wobei wir auch die Angaben aus den Arbeiten^{14,15} angewandt haben. Die gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle I angeführt.

Das Anion vom Typ $X_2P_2O_8^{2-}$ ($X = H, D$) kann im ganzen 30 Grundschiebungsbewegungen durchführen, wobei es sich um 11 Valenz- und 19 Deformationsschwingungen handelt. Von den angeführten 11 Valenzschwingungen ($2\nu_s PO_2$, $2\nu_{as} PO_2$, νOO , $2\nu POOP$, $2\nu POX$, $2\nu OX$), kann von fünf ($\nu_s PO_2$, νOO , $\nu POOP$, νPOX und νOX), welche im Fall der Zugehörigkeit des Anions $X_2P_2O_8^{2-}$ in die Punktgruppe der Symmetrie C_{2h} , bzw. C_{2v} zum vollsymmetrischen Typ gehörten, vorausgesetzt werden, daß ihnen im Ramanspektrum die intensivsten Banden, und zwar auch bei der niedrigeren tatsächlichen Anionensymmetrie, zugehören. Darüberhinaus sind die Lagen der analogen Banden in den Spektren der strukturell verwandten Substanzen sehr gut bekannt, so daß sie vorteilhaft als Grundlage bei der Interpretierung der gewonnenen Spektren herangezogen werden können.

Im Ramanspektrum des festen $K_2H_2P_2O_8$ können im Bereich $750-1100 \text{ cm}^{-1}$

im ganzen vier intensive Banden gefunden werden, die offensichtlich den ersten vier von den fünf angeführten Valenzschwingungen angehören. Das fünfte, zum ν OH gehörende Band konnte nicht beobachtet werden, da das Ramanspektrum nur bis 1600 cm^{-1} aufgenommen wurde. Das dem ν POOP entsprechende, bei 778 cm^{-1} liegende Band ist ähnlich wie bei den normalen Peroxodiphosphaten und Peroxodisulfaten¹⁰, und zwar im Gegensatz zum analogen Wert in den Spektren der normalen und sauren Diphosphate¹¹⁻¹³, um ungefähr 60 cm^{-1} zu den höheren Werten der Wellenzahlen hin verschoben. Die durch diese Verschiebung qualitativ charakterisierte Verstärkung der POOP-Brückenbindungen steht im logischen Einklang mit der Gegenwart der peroxidischen Brücke im Molekül, da der positive Mezomereffekt der zwei Sauerstoffbrückenatome diese Bindungen erheblicher verstärken muß, als derselbe Effekt des einzigen Sauerstoffbrückenatoms im Diphosphatanion. Die analoge Erscheinung kann auch zum ν POH gehörenden Band bei 968 cm^{-1} beobachtet werden. Gegen das entsprechende Band im Dihydrogendiphosphatspektrum ist der Wert der Wellenzahl um ungefähr 100 cm^{-1} höher angeführt. Auch in diesem Fall ist die Erklärung in der Gegenwart der peroxidischen Brücke im Molekül, durch die offensichtlich die Verteilung der π -Elektronenwolke nicht nur an den unmittelbar zusammenhängenden POOP-Brückenbindungen, sondern auch an den POH- und PO_2 -Bindungen beeinflusst wird, zu suchen. Tatsächlich kann im Vergleich mit den entsprechenden Werten in den Diphosphatspektren auch in den Infrarotspektren eine Verschiebung der zu den Valenzschwingungen der $-\text{PO}_2$ -Gruppen gehörenden Banden zu den höheren Werten der Wellenzahlen hin beobachtet werden.

Bei den Infrarotspektren wurden gleichfalls Banden der verbleibenden sieben Valenzschwingungen beobachtet. Neben ihnen macht sich in den Spektren des Anions $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8^{2-}$ im Bereich der Valenzschwingungen ein weiteres Absorptionsband bei ungefähr 985 cm^{-1} bemerkbar, über dessen Ursprung keine eindeutige Entscheidung herbeigeführt werden kann. Die zu ν und ν' OH gehörenden Banden wurden bei ca. 2800 cm^{-1} und die zu ν und ν' OD gehörenden bei ca. 2100 cm^{-1} gefunden. Die angeführten Werte deuten auf die Existenz mittelstarker Wasserstoffbrücken in den untersuchten Molekülen hin. Durch Vergleich der Infrarotspektren des Anions $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8^{2-}$ und $\text{D}_2\text{P}_2\text{O}_8^{2-}$ gelang es, die den vier Grunddeformationsschwingungen entsprechenden Banden zu identifizieren, an denen sich die $-\text{OX}$ -Gruppen beteiligen. Hinsichtlich der verbleibenden 15 Deformationsschwingungen der untersuchten Anionen konnten keine eindeutigen Schlüsse gezogen werden, weshalb die ihnen entsprechenden Banden in Tabelle I nur in zwei Gruppen geteilt sind. Im Infrarotspektrum des Natriumsalzdihydrats zeigen sich bei 660 und 726 cm^{-1} zwei Absorptionsbanden, die im wasserfreien Kaliumsalz keine Analogie aufweisen und sich bei der Deuterisierung nach den niedrigeren Wellenzahlen hin verschieben. Es handelt sich offensichtlich um Librationsschwingungen der Moleküle des durch Wasserstoffbrücken an das Dihydrogenperoxodiphosphatanion gebundenen Kristallwassers.

Die Infrarotspektren aller Salze in wäßrigen Lösungen weisen gegenüber den Spektren fester Substanzen eine etwas geringere Anzahl von Banden auf. Dabei äußern sich jedoch auch in diesem Fall sämtliche Grundvalenzschwingungen, so daß es sehr wahrscheinlich ist, daß die Symmetrie der Anionen $X_2P_2O_8^{2-}$ im kristallinen Zustand die gleiche ist wie in der wäßrigen Lösung. Die scheinbar fehlenden Banden gehören in der Mehrzahl zu den Deformationsschwingungen, an denen sich die —OX-Gruppen beteiligen. Ihre „Abwesenheit“ läßt sich daher als Folge einer intermolekularen Interaktion der gelösten Substanz mit dem Lösungsmittel erklären, wobei Verschiebung dieser Banden und ihr Zusammenfallen mit den intensiven Absorptionsbanden der Valenzschwingungen der Anionen $X_2P_2O_8^{2-}$ erfolgt. Das Zusammenfallen zeigt sich auch bei einigen zu den Valenzschwingungen gehörenden Banden. Die Form dieser Banden deutet jedoch darauf hin, daß es sich eher um ein Konglomerat von Banden als um eine Degenerierung infolge größerer Symmetrie der Anionen $X_2P_2O_8^{2-}$ in Lösung gegenüber dem kristallinen Zustand handelt.

TABELLE II

Übersicht über die für das Ion $X_2P_2O_8^{2-}$ möglichen Punktgruppen
a Aktiv, ia inaktiv, v verboten, p polarisiert, dp depolarisiert.

Punktgruppe	Symmetrie- klasse	Aktivität		Gesamtschwin- gungszahl	Zahl der Valenz- schwingungen
		IR	RE		
C_1	A	a	p	30	11
C_i	Ag	ia	p	15	6
	Au	a	v	15	5
C_s I—III	A'	a	p	19	9
	A''	a	dp	11	2
C_2 I—II	A	a	p	16	6
	B	a	dp	14	5
C_{2v} I—II	A_1	a	p	10	5
	A_2	ia	dp	6	1
	B_1	a	dp	9	4
	B_2	a	dp	5	1
C_{2h} I—II	Ag	ia	p	10	5
	Au	a	v	6	1
	Bg	ia	dp	5	1
	Bu	a	v	9	4

Beiden Infrarotspektren der festen Salze zeigen sich auch mehrere Kombinationsbanden. Das bei ca. 1700 cm^{-1} in den Spektren aller Salze sich findende Band kann der Summenvibration $\nu_{\text{as}}\text{PO}_2 + \delta\text{PO}_2$ zugeschrieben werden¹⁵. Das breite Band zwischen $2250\text{--}2450\text{ cm}^{-1}$ findet sich lediglich in den Spektren der Anionen $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8^{2-}$. Durch Deuterisierung verschiebt es sich offensichtlich zu dem Wert von ca. 1700 cm^{-1} hin und fällt mit dem oben erwähnten Band zusammen. Voraussetzungs-gemäß gehört es ebenfalls zur Summenvibration $\nu\text{POX} + \delta\text{POX}$. Lediglich im Spektrum des Natriumsalzdihydrats des Anions $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8^{2-}$ findet sich ein Band bei 3350 cm^{-1} , das offensichtlich zur harmonischen Vibration $2\delta\text{H}_2\text{O}$ gehört. Bei den übrigen Kombinationsbanden konnte hinsichtlich ihres Wesens keine Entscheidung getroffen werden.

Auf Grund der zugeordneten Schwingungsspektren der Anionen $\text{X}_2\text{P}_2\text{O}_8^{2-}$ können bestimmte Schlüsse auch hinsichtlich ihrer Raumkonfiguration gezogen werden. In Tabelle II sind die Schwingungszahlen bei den einzelnen Typen der Symmetrie der Punktgruppen, die den möglichen Strukturen des Dihydrogenperoxidphosphatanions entsprechen, angeführt. Da zur vollständigen Zuordnung sämtlicher Fundamentalschwingungen, vor allem der Deformationsschwingungen, nicht genügend Versuchsdaten zur Verfügung standen, dürfen lediglich die Valenzschwingungen als Grundlage für Erwägungen herangezogen werden, deren Verteilung in die einzelnen Symmetrieklassen für die Anionen $\text{X}_2\text{P}_2\text{O}_8^{2-}$ der möglichen Punktgruppen in der letzten Kolonne der Tabelle II angeführt ist. Durch Vergleich der experimentell gewonnenen Spektren mit diesen Angaben kann die Zugehörigkeit der untersuchten Anionen in die Punktgruppen der Symmetrie C_{2h} und C_i , in denen ein experimentell nicht beobachtetes Alternativverbot gelten muß, unmittelbar ausgeschlossen werden. Mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit kann auch die der cis-Konfiguration beider $-\text{PO}_3\text{X}$ -Gruppen entsprechende Punktgruppe C_{2v} ausgeschlossen werden. In diesem Fall wären nämlich die Schwingungen $\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$ und $\nu'\text{POH}$ im Infrarotspektrum verboten. Beim Kaliumsalz können jedoch sowohl zwei dem ν_{as} und $\nu'_{\text{as}}\text{PO}_2$ als auch zwei dem ν und $\nu'\text{POH}$ zugehörenden Banden identifiziert werden. Beim Natriumsalz fließen zwar die beiden Banden für ν_{as} und $\nu'_{\text{as}}\text{PO}_2$ zusammen, aus dem Charakter des resultierenden Bandes kann allerdings auf eine Zufallsdegeneration geschlossen werden, und zwar dies umso eher, als für ν und $\nu'\text{POH}$ beide Absorptionsbanden gefunden wurden. Eine analoge Situation zeigt sich auch beim Spektrum der deuterisierten Salze. Diese Erwägung wird ebenfalls durch die Arbeit von Simon und Richter¹⁰ unterstützt. Es bestehen nämlich keine Gründe zur Annahme, daß sich die sauren Salze von den normalen strukturell wesentlich unterscheiden würden. Setzt man also die *trans*-Konfiguration der Anionen $\text{X}_2\text{P}_2\text{O}_8^{2-}$ voraus, kommen drei mögliche Punktgruppen der Symmetrie C_2 , C_s und C_1 in Betracht, die durch die gegenseitige Lage der $-\text{OX}$ -Gruppen gegeben sind. Zwischen ihnen kann auf Grund des gewonnenen Materials bereits keine eindeutige Entscheidung getroffen werden.

LITERATUR

1. Maliňák B., Kolářová J.: Chem. zvesti 24, 257 (1970).
2. Simon A., Richter H.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 302, 165 (1959).
3. Grunze H., Thilo E.: Sitzber. Deut. Akad. Wiss. Berlin, 2. Aufl., 1955.
4. Schenk P. W., Vietzke H.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 326, 152 (1963).
5. Fichter F., Gutzwiller F.: Helv. Chim. Acta 11, 325 (1928).
6. Paulik E., Paulik J., Erdey L.: Z. Anal. Chem. 160, 241 (1958).
7. Paulik E., Paulik J., Erdey L.: Chem. Tech. (Berlin) 14, 533 (1962).
8. Ichikawa A., Seiyama T.: Kogyo Kagaku Zasshi 65, 1347 (1962).
9. Grunze H., Thilo E.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 281, 269 (1955).
10. Simon A., Richter H.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 304, 1 (1960).
11. Simon A., Richter H.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 301, 154 (1959).
12. Bues R., Bühler K., Kunhle K.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 325, 8 (1963).
13. Steger E., Barthelk C. F.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 338, 15 (1965).
14. Chapman A. C., Thilwell L. E.: Spectrochim. Acta 20, 937 (1964).
15. Thomas A., Chitenden I.: Spectrochim. Acta 20, 467, 489 (1964).

Übersetzt von K. Grundfest.