

**KALIUM- UND AMMONIUMPEROXODIPHOSPHAT UND  
AMMONIUMDIHYDROGENPEROXODIPHOSPHAT.  
SCHWINGUNGSSPEKTREN DES ANIONS  $P_2O_8^{4-}$  \***

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

*Institut für anorganische Chemie,  
Purkyně-Universität, 611 37 Brno*

*Prof. Dr. A. Okáč, korrespondierendem Mitglied der Tschechoslowakischen Akademie der  
Wissenschaften, zum 70. Geburtstag gewidmet.*

Eingegangen am 8. Februar 1973

Mittels der Methode der Derivations- und thermographischen Analyse (DATA) wurde das thermische Verhalten des  $K_4P_2O_8$ ,  $(NH_4)_4P_2O_8 \cdot 2 H_2O$  und  $(NH_4)_2H_2P_2O_8$  untersucht. Beim sehr reinen  $K_4P_2O_8$  wurden zwei exotherme Maxima bei der Abspaltung des Aktivsauerstoffs bei 330° und 355°C festgestellt. Beim  $(NH_4)_4P_2O_8 \cdot 2 H_2O$  zeigt sich nach Abspalten von 2 Molen Kristallwasser bis 100°C das Maximum beim exothermen Abspalten des Aktivsauerstoffs bei 165°C, wobei das Entstehen einer Reihe von Oligophosphaten nachgewiesen werden kann.  $(NH_4)_2H_2P_2O_8$  ist bis 120°C stabil und das Abspalten des Aktivsauerstoffs mit einem ausgeprägten exothermen Maximum bei 130°C ist vom Verlust eines Teils des  $NH_3$  und einer Reihe von Kondensationsreaktionen begleitet. Auf Grund der Infrarot- und Ramanspektren und der Feststellung der bei den RA-Spektren der Peroxidiphosphat beobachteten Depolarisationsfaktoren kann konstantiert werden, daß dem Anion  $P_4O_8^{4-}$  in wäßrigen Lösungen die Punktgruppe der  $C_i$ -Symmetrie entspricht.

$K_4P_2O_8$  kann in guter Ausbeute mittels anodischer Oxydation hergestellt werden<sup>1</sup>. Die Herstellung durch Oxydation von  $K_2HPO_4$  mit Fluor hat lediglich theoretische Bedeutung<sup>2</sup>. Beim in entsprechender Reinheit elektrolytisch hergestellten  $K_4P_2O_8$  handelt es sich auch um die Ausgangssubstanz für die Herstellung anderer Peroxidiphosphate der Alkalimetalle<sup>3-6</sup> sowie des Ammoniumsalzes<sup>3</sup>, das gleichfalls mit Hilfe anodischer Oxydation hergestellt werden kann<sup>1,7,8</sup>.

Zweck dieser Arbeit war,  $K_4P_2O_8$ ,  $(NH_4)_4P_2O_8 \cdot 2 H_2O$  und  $(NH_4)_2H_2P_2O_8$  im womöglich sehr reinen Zustand herzustellen und deren thermische Stabilität sowie die Produkte des thermischen Verhaltens mit Hilfe der DATA-Methode zu untersuchen. Auf Grund der Infrarot- und Ramanspektren wurde von uns der Versuch gemacht, die Punktgruppe der dem Anion  $P_2O_8^{4-}$  angehörenden Symmetrie eindeutig zu ermitteln.

\* V. Mitteilung in der Reihe Thermisches Verhalten der Peroxidiphosphate; IV. Mitteilung: Chem. zvesti 27 (6), 762 (1973).

## EXPERIMENTELLER TEIL

## Chemikalien und Methoden

$K_4P_2O_8$  (I) wurde mit Hilfe anodischer Oxydation hergestellt<sup>1</sup> und mittels mehrmaliger Kristallisation aus Wasser und zuletzt aus einem (1 : 2)-Wasser-Methanolgemisch gereinigt (Reinheit 99,8–99,9%), wobei die Probe Spuren von  $K_2CrO_4$  enthielt<sup>3</sup>. Desweiteren wurde sehr reines  $K_4P_2O_8$  (II) durch Neutralisieren von  $K_2H_2P_2O_8$  mittels Kaliumhydroxids (ultrapur) hergestellt, mit Methanol aus der Lösung gefällt und aus einem (1 : 2)-Wasser-Methanolgemisch rekristallisiert. Analyse: für  $K_4P_2O_8$  (345,3) berechnet: 45,15% K, 17,86% P und 4,62%  $O_{akt}$ ; gefunden: 45,14% K, 17,84% P und 4,62%  $O_{akt}$ .  $K_2H_2P_2O_8$  wurde durch Reaktion von  $K_4P_2O_8$  (I) und  $HClO_4$  (p.a.) gewonnen<sup>3,5</sup>.  $(NH_4)_4P_2O_8 \cdot 2 H_2O$  wurde durch Reaktion von wäßrigen Lösungen des  $K_4P_2O_8$  (I) und  $NH_4ClO_4$  hergestellt<sup>3</sup>. Analyse: für  $(NH_4)_4P_2O_8 \cdot 2 H_2O$  (298,1) berechnet: 22,85%  $NH_3$ , 20,77% P, 5,36%  $O_{akt}$ , 12,08%  $H_2O$ ; gefunden: 22,80%  $NH_3$ , 20,78% P, 5,36%  $O_{akt}$ ; 12,00  $H_2O$ . Durch Erhitzen von  $(NH_4)_4P_2O_8 \cdot 2 H_2O$  auf 100°C wurde das wasserfreie Salz hergestellt. Analyse: für  $(NH_4)_4P_2O_8$  (262,1) berechnet: 25,95%  $NH_3$ , 23,63% P, 6,10%  $O_{akt}$ ; gefunden: 25,92%  $NH_3$ , 23,70% P, 6,10%  $O_{akt}$ .  $(NH_4)_2H_2P_2O_8$  wurde durch Reaktion von wäßrigen Lösungen des  $K_2H_2P_2O_8$  und  $NH_4ClO_4$  bei 0°C hergestellt, nach Abfiltrieren des gefällten  $KClO_4$  mittels Methanols aus der Lösung gefällt, aus einem (1 : 1)-Wasser-Methanolgemisch rekristallisiert und im Vakuumexsikkator über  $P_4O_{10}$  getrocknet. Das auf diese Weise gewonnene Präparat zeigt von allen bisher hergestellten Peroxidodiphosphaten den höchsten  $O_{akt}$ -Gehalt. Analyse: für  $(NH_4)_2H_2P_2O_8$  (228,0) berechnet: 14,95%  $NH_3$ , 27,16% P, 0,88% H, 7,02%  $O_{akt}$ ; gefunden: 14,95%  $NH_3$ , 27,18% P, 0,88% H, 7,03%  $O_{akt}$ .

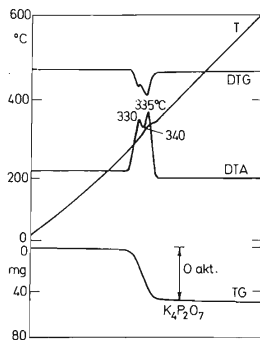


ABB. 1

 $K_4P_2O_8$  (II)-Derivatogramm

Einwaage 1,000 g, Empfindlichkeit: DTA 1/10, TG 200 mg, DTG 1/7. Der Wert des zweiten Peaks an der DTA Kurve ist 355°C.

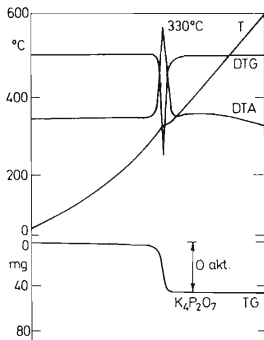


ABB. 2

 $K_4P_2O_8$  (I)-Derivatogramm

Einwaage 1,000 g, Empfindlichkeit: DTA 1/10, TG 200 mg, DTG 1/7.

Die analytische Bestimmung der Phosphors, des sauren Wasserstoffs, des Ammoniaks und des aktiven Sauerstoffs wurde nach Simon und Richter durchgeführt<sup>3</sup>. Der saure Wasserstoff in  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$  wurde durch potentiometrische Titration mit 0,1M-NaOH, das Kalium mittels des Zeiss-III-Flammenphotometers bestimmt. Die Bestimmung des Kristallwassers wurde thermographisch vorgenommen und die Kontrolle durch Berechnung durchgeführt.

Zwecks Untersuchung des thermischen Verhaltens kam der „Derivatograph“ (Orion), Typ OD-101 zur Anwendung. Als Vergleichssubstanz diente geglühtes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Temperaturanstieg  $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$  bis  $600^\circ\text{C}$ ). Die Produkte der thermischen Zersetzung wurden mit Hilfe aufsteigender Papierchromatographie untersucht<sup>5,9</sup>. Die Röntgenogramme wurden mittels der Debye-Sherrerschen Pulvermethode mit Hilfe des Apparates „Mikrometa 2“ in einer Guinier-de Wolfischen Kammer konstruiert. Die Exposition mit  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung bei 30 kV und 24 mA dauerte 24 Stunden.

Die Infrarotspektren wurden bei den festen Proben im Bereich von  $200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  in Polyäthylenküvetten mit Hilfe des Apparates „Perkin-Elmer 621“ und im Bereich von  $400\text{--}3\ 600\text{ cm}^{-1}$  in KBr-Küvetten mit dem Zeiss-Apparat UR-20, die Infrarotspektren der gesättigten Lösungen im Bereich von  $700\text{--}1\ 600\text{ cm}^{-1}$  gleichfalls mit Hilfe des Zeiss-Spektrometers UR 20 gemessen. Die Proben wurden in der Kapillarschicht in mit KRS-5-Fenstern versehen Küvetten gefüllt, die Raman-Spektren mittels des Apparates „Ramalog 3“ (SPEX) gewonnen. Als Anregungsstrahlung diente die Linie 488 nm des  $\text{Ar}^+$ -Lasers (RCA) mit einer Leistung von ca. 100 mW.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### *Thermisches Verhalten von $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$ $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$*

Das Derivatogramm das durch Neutralisation von  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$  hergestellten  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$  (II) zeigt einen anderen Verlauf der thermischen Abspaltung des Aktivsauerstoffs (Abb. 1) als das Derivatogramm des elektrolytisch hergestellten und durch mehrmaliges Kristallisieren gereinigten  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$  (I) (Abb. 2). Wie aus dem Derivatogramm der von  $\text{CrO}_4^{2-}$ -freien Probe des  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$  (II) hervorgeht, verläuft das Abspalten des Aktivsauerstoffs in zwei Stufen mit den Maxima bei  $330^\circ$  und  $355^\circ\text{C}$ , wobei bei ungefähr  $335\text{--}340^\circ\text{C}$  die Gegenwart von  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  wie die des  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$ , und zwar im Verhältnis von annähernd 1 : 2, chromatographisch und analytisch nachgewiesen werden kann. Dieses teilweise zersetzte Produkt zersetzt sich dann wieder beim Erhitzen unter Abspaltung des Aktivsauerstoffs mit einem Maximum bei ungefähr  $355^\circ\text{C}$ . Die exotherme Zersetzung des  $\text{CrO}_4^{2-}$ -Spuren enthaltenden  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$  (I) (Abb. 2) ist durch ein einziges ausgeprägtes Maximum bei  $330^\circ\text{C}$  gekennzeichnet, wobei dies offensichtlich durch katalytische Einwirkung des Chromations verursacht wird. Beim Endprodukt der thermischen Zersetzung der  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$ -Proben (I, II) handelt es sich um chromatographisch reines  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

Aus  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , kann, wie aus dem Derivatogramm dieses Salzes hervorgeht (Abb. 3), das wasserfreie Salz hergestellt werden. Das Abspalten des Aktivsauerstoffs beginnt bei  $120\text{--}130^\circ\text{C}$  und ist durch einen markanten exothermen Effekt mit

dem Maximum bei 165°C gekennzeichnet. Die Gewichtsänderung ist jedoch wesentlich größer als der Abspaltung des Aktivsauerstoffs allein entspräche, womit also offensichtlich ist, daß durch diesen Vorgang auch das Abspalten etwa eines  $\text{NH}_3$ -Mols angedeutet wird. Aus der Chromatographie der auf eine gegebene Temperatur erhitzten Proben ist ersichtlich, daß eine Kondensationsreaktion verläuft. Die wäßrigen Lösungen der Zersetzungsprodukte, bei denen es sich um merklich viskose Substanzen handelt, reagieren stark sauer und können lediglich mittels Chromatographie identifiziert werden. Der Gesamtgewichtsverlust bis zur Temperatur von 600°C, bis zu der die thermische Zersetzung des  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  beobachtet wurde, beträgt 49,9%. Sie ist demnach geringer, als dem Abspalten zweier Mole Kristallwasser, des Aktivsauerstoffs, 4 Mol  $\text{NH}_3$  und 2 Mol Konstitutionswasser (52,39%) entspräche, daß also die Oligophosphate von der Zusammensetzung<sup>10</sup>  $(\text{NH}_4)_n\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_{3n+1}$  nach Abspalten des Kristallwassers und Aktivsauerstoffs gleichzeitig mit schrittweisem Abspalten des Ammoniaks und des Konstitutions-

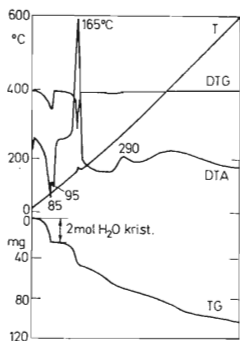


ABB. 3

$(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Derivatogramm  
Einwaage 0,200 g, Empfindlichkeit: DTA  
1/7, TG 200 mg, DTG 1/5.

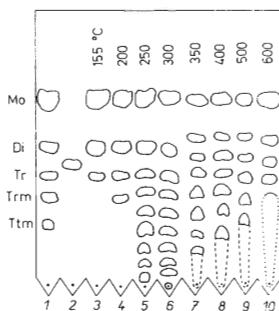


ABB. 4

Chromatogramm von  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
und der Produkte seiner thermischen Zer-  
setzung

1 Strecke Test, 2  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
3–10 Zersetzungsprodukte: mo Monophos-  
phat, di Diphosphat, tri Triphosphat,  
trm Trimetaphosphat, ttm Tetrametaphos-  
phat bei der gegebenen Temperatur.

wassers, ähnlich<sup>11</sup> wie dies bei der thermischen Dehydratation des kristallinen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  der Fall ist, in lineare Polyphosphorsäuren übergehen. Bei einem über 85% ansteigenden  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ -Gehalt beginnt die Bildung netzförmiger Polyphosphorsäuren. Bei der Temperatur von  $300^\circ\text{C}$  kann am Start neben einer Reihe saurer Ammoniumoligophosphate ( $n = 9$ ) chromatographisch  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n \cdot \text{H}_2\text{O}$  nachgewiesen werden.

$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$  ist bis zur Temperatur von  $120^\circ\text{C}$  (Abb. 5) stabil, wo Abspalten des Aktivsauerstoffs bei einem markanten exothermen Vorgang mit dem Maximum bei  $130^\circ\text{C}$  erfolgt. Die aus der TG-Kurve des Derivatogramms hervorgehende Gewichtsabnahme ist um ungefähr 8% größer als dies hinsichtlich der Abnahme der Abspaltung des Aktivsauerstoffs der Fall wäre. Es kann demnach auch das Abspalten des Ammoniaks vorausgesetzt werden. Eine weitere, auf der TG-Kurve ersichtliche Gewichtsänderung zeigt sich erst bei der über  $200^\circ\text{C}$  liegenden Temperatur und die Gesamtgewichtsabnahme bis zur Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  beträgt 32,1%. Es kann also auf Grund der Chromatographie konstatiert werden, daß es sich beim Zersetzungspunkt (bei  $600^\circ\text{C}$ ), ähnlich wie bei  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , um netzförmige Polyphosphorsäuren handelt, bei denen das Verhältnis  $\text{P} : \text{H} < 1$ .

Die Existenz von wasserfreiem  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_8$  wird auch durch das Röntgenogramm (Abb. 6) im Vergleich mit  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$  bestätigt.

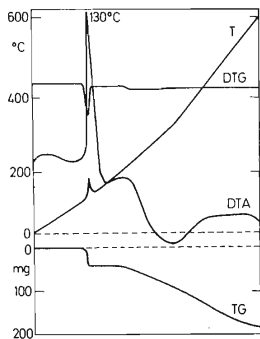


Abb. 5

 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$ -Derivatogramm

Einwaage 0,540 g, Empfindlichkeit: DTA

1/10, TG 500 mg, DTG 1/7.

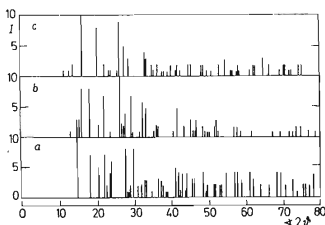


Abb. 6

Röntgenspektren

a  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , b  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_8$ ,c  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$ .

Bei der Untersuchung des thermischen Verhaltens von  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$  kann  $\text{SiO}_2$  als Verdünnungsmittel nicht herangezogen werden, das sich demgegenüber bei der Untersuchung des thermischen Verhaltens von  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$  und  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bewährte<sup>5</sup>. Der Verlauf des Abspaltens des Kristallwassers und des Aktivsauerstoffs stimmt mit dem bei der Probe ohne  $\text{SiO}_2$  überein. In Gegenwart von  $\text{SiO}_2$ , jedoch nach  $200^\circ\text{C}$ , erfolgt Abspaltung des Ammoniaks und des Konstitutionswassers aus den sauren Ammoniumoligophosphaten, wobei der Verlauf der Kondensationsreaktionen weit schneller als bei den Proben ohne  $\text{SiO}_2$  vor sich geht. Bei  $350\text{--}450^\circ\text{C}$  tritt ein markanter exothermer Vorgang ein, der durch ein bei ca.  $395^\circ\text{C}$  auf der DTA-Kurve befindliches Maximum gekennzeichnet ist; dabei wird er durch die Gewichtsänderung auf der TG-Kurve durch einen Knick und durch den entsprechenden Effekt auf der DTG-Kurve beendet. Wie aus der Gewichtsabnahme des weiteren vorausgesetzt werden kann, entsteht  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  mit einer kleinen Menge Wasser (netzartige Polyphosphorsäuren), das mit dem anwesenden  $\text{SiO}_2$  unter Entstehen von  $x\text{P}_2\text{O}_5 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  exotherm reagiert. Am Chromatogramm dieser Probe können nur nichtausgeprägte Flecke des Phosphats und Diphosphats bei  $400$ ,  $500$  und  $600^\circ\text{C}$  festgestellt werden. Auf dem Derivatogramm der DTA-Kurve ist dann nur eine polymorphe Änderung des nichtumgesetzten  $\text{SiO}_2$  ( $\alpha - \beta$ ) bei ungefähr  $580^\circ\text{C}$  ersichtlich. Für die Beurteilung und Bewertung der Derivatogramme dienen die Kürzungen nach ICTA (siehe<sup>12</sup>).

#### *Schwingungsspektren des Anions $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$*

Mit der Analyse der Schwingungsspektren des Anions  $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$  beschäftigten sich bereits Simon und Richter<sup>13</sup>. Die Autoren kamen zum Schluß, daß in Alkalisalzen das Anion  $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$  in der Konfiguration *trans* vorliegt, die entweder der Punktgruppe der Symmetrie  $C_{2h}$  oder  $C_i$  entspricht. Zwischen den beiden Möglichkeiten zu entscheiden, war nur auf Grund der Polarisationsmessung der Ramanspektren möglich, deren Realisierung Simon und Richter<sup>13</sup> nicht versuchten. Da auch die Zuordnung der Banden der Schwingungsspektren durch die Fundamentalschwingung in der oben zitierten Arbeit in einigen Bereichen nur rahmenmäßig vorgenommen wurde, wurde eine Ergänzung und Präzisierung der in dieser Arbeit publizierten Angaben durchgeführt.

Die von uns gewonnenen Schwingungsspektren des Kalium- und Ammoniumperoxodiphosphats im festen Zustand sowie in Lösung sind in Tabelle I angeführt. Wie aus deren Vergleich mit den Angaben von Simon und Richter<sup>13</sup> hervorgeht, sind die Schlußfolgerungen dieser Autoren hinsichtlich der Zugehörigkeit der  $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$ -Anionen zu einigen der Punktgruppen der  $C_{2h}$ - bzw.  $C_i$ -Symmetrie durchaus begründet, da die Gültigkeit des Alternativverbots aus dem Vergleich der Infrarot- und Ramanspektren ganz offensichtlich ist.

Von den neun Valenzschwingungen des Anions  $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$ , bei denen sich die ihnen

entsprechenden Banden in den Spektren im Bereich von  $700-1\,200\text{ cm}^{-1}$  äußern sollten, existieren im Fall der Gültigkeit des Alternativverbots fünf aktive im Ramanspektrum ( $\nu_{\text{OO}}(A_g)$ ,  $\nu_s\text{PO}_3(A_g)$ ,  $\nu_s(\text{POP}(A_g))$  und zwei  $\nu_{\text{as}}\text{PO}_3$ , ( $A_g$ ,  $B_g$  für  $C_{2h}$ , bzw.  $A_g$  für  $C_i$ )) und vier im Infrarotspektrum ( $\nu_s'\text{PO}_3(B_u)$ ,  $\nu_{\text{as}}\text{POOP}(B_u)$  und zwei  $\nu_{\text{as}}\text{PO}_3$  ( $A_u$ ,  $B_u$  für  $C_{2h}$ , bzw.  $A_u$  für  $C_i$ )). Alle diese Banden können in den Spektren tatsächlich beobachtet werden und ihre Interpretierung ist aus Tabelle I ersichtlich. Unerwartet niedrig sind lediglich die Wellenzahlen der antisymmetrischen Valenzschwingung der POOP-Brückenbindung zugehörigen Bande, die um fast  $200\text{ cm}^{-1}$  niedriger liegt als in den  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -<sup>14,15</sup> und in  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^-$ -Anionen<sup>16</sup>. Im Bereich der antisymmetrischen Valenzschwingungen der  $-\text{PO}_3$ -Gruppen zeigen sich sowohl im Infrarot- als auch im Ramanspektrum des  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$ , wiewohl sich nur zwei voraussetzen lassen, stets drei Banden. Dieses Spalten ist jedoch offensichtlich durch Einwirkung des Kristallkraftfeldes gegeben, da die Bandenzahl im Ramanspektrum der wäßrigen Lösungen bereits vollauf mit den theoretischen Voraussetzungen übereinstimmt. Im Spektrum des festen  $(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_8$  zeigen sich gleichfalls lediglich die zwei vorausgesetzten Banden.

Sechs Deformationsschwingungen der  $-\text{PO}_3$ -Gruppen, von denen sich drei aktive im Infrarot- und drei im Ramanspektrum befinden, können im Bereich von  $500-600\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Im Bereich unter  $400\text{ cm}^{-1}$  zeigen sich Deformationsschwingungen der  $-\text{PO}_3$ -Gruppen und der POOP-Brücke. Ihre Interpretierung ist jedoch nicht nur auf Grund des gewonnenen Versuchsmaterials eindeutig möglich. Es kann lediglich konstatiert werden, daß Ihre Anzahl in guter Übereinstimmung mit den Voraussetzungen steht. Im Infrarotspektrum des  $(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zeigen sich im Bereich von  $400-700\text{ cm}^{-1}$  zwei Absorptionsbanden, die im Spektrum des wasserfreien  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$  keine Analogie aufweisen und gleichfalls im Infrarotspektrum des  $(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_8$  verschwinden. Sie gehören daher offensichtlich den Librationsschwingungen der Kristallwassermoleküle an.

In den Ramanspektren der festen Salze zeigen sich im Bereich unter  $200\text{ cm}^{-1}$  mehrere Schwingungen die offensichtlich den Gitterschwingungen angehören. Im Ramanspektrum des Ammoniumsalzes befindet sich die eine der Schwingungen erst bei  $266\text{ cm}^{-1}$ . Zum Unterschied der Angaben von Simon und Richter<sup>13</sup> hinsichtlich der Spektren treten in den von uns gewonnenen im Bereich von  $600-1\,100\text{ cm}^{-1}$  nicht mehrere schwache Banden in Erscheinung. Alle diese Banden können mit allergrößter Wahrscheinlichkeit den bei langdauerndem Bestrahlen der Probe bei der Aufnahme der Spektren entstehenden Verunreinigungen zugeschrieben werden.

Eine eindeutige Entscheidung, ob das Anion  $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$  in die Punktgruppe der  $C_{2h}$ - oder  $C_i$ -Symmetrie gehört, wird lediglich auf Grund der Feststellung der Depolarisationsfaktoren der Ramanlinien ermöglicht. Insofern nämlich das Anion  $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$  in die Punktgruppe der  $C_{2h}$ -Symmetrie gehörte, wären von zwölf Aktivbanden im Ramanspektrum nur acht polarisiert, während im Fall, daß es in die Punktgruppe der  $C_i$ -Symmetrie gehörte, alle zwölf Banden polarisiert wären, also darüberhinaus







$\nu_{as}$  PO<sub>3</sub>,  $\delta_{as}$  PO<sub>3</sub>,  $\omega'$  PO<sub>3</sub> und  $\tau'$  PO<sub>3</sub>, die im C<sub>2h</sub> zum Symmetriotyp B<sub>g</sub> gehören. Aus den in Tabelle I angeführten Werten der Depolarisationsfaktoren ergibt sich, daß tatsächlich sämtliche Banden im Ramanspektrum polarisiert sind und daß demnach das Anion P<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>4-</sup> in wäßrigen Lösungen seiner Alkalisalze die in die Punktgruppe der C<sub>i</sub>-Symmetrie gehörende Konfiguration einnimmt.

## LITERATUR

1. Fichter F., Gutschwiller F.: *Helv. Chim. Acta* **11**, 325 (1928).
2. Fichter F., Blandergroen W.: *Helv. Chim. Acta* **10**, 559 (1927).
3. Simon A., Richter H.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **302**, 165 (1959).
4. Maliňák B., Kolařová J.: *Chem. zvesti* **24**, 257 (1970).
5. Maliňák B., Toužín J., Kočanová N., Havelková J.: *djese Zeitschrift* **36**, 3795 (1971).
6. Maliňák B., Dušek J.: *Chem. zvesti* **27**, 762 (1973).
7. Hussain D., Partinkton J. R.: *Trans. Faraday Soc.* **24**, 235 (1928).
8. Deutsche Gold und Silber Scheideanstalt: A. P. 2,135.543; DRP 672.299 (1939).
9. Grunze H., Thilo E.: *Sitzber. Deut. Akad. Wiss. Berlin* **6**, 11 (1955).
10. Thilo E., Grunze H.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **281**, 262 (1955).
11. Thilo E., Sauer E.: *J. Prakt. Chem.* **4**, 324 (1957).
12. Mackenzie R. C.: *Talanta* **16**, 1227 (1969).
13. Simon A., Richter H.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **304**, 1 (1960).
14. Bues E., Bühler K., Kunhle K.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **325**, 8 (1963).
15. Simon A., Richter H.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **301**, 154 (1959).
16. Steger E., Barthelk C. F.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **338**, 15 (1959).

Übersetzt von K. Grundfest.