

Short Communication

ÜBER DAS THERMISCHE VERHALTEN VON ZINN(IV)- UND BLEI(IV)-DIPHOSPHAT

I. L. BOTTO und E. J. BARAN

Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1900 La Plata, Argentinien

(Eingegangen am 25. April, 1978)

The thermal behaviour of SnP_2O_7 and PbP_2O_7 were investigated. The tin compound is stable at least at temperatures up to 1150° , whereas PbP_2O_7 begins to lose oxygen around 400° . The spectroscopic and roentgenographic analysis of the decomposition product, shows that it is the known polymeric lead(II) metaphosphate.

Vor kurzem haben wir das thermische Verhalten von CeP_2O_7 untersucht [1] und dabei festgestellt, daß sich diese Verbindung durch Reduktion von Ce(IV) zu Ce(III), unter Sauerstoffabgabe und Zwischenbildung von CeP_3O_9 , zersetzt.

Es war daher interessant auch bei anderen Diphosphaten dieses Typs, bei welchen eine Reduktionsmöglichkeit der vierwertigen Katione besteht, das thermische Verhalten näher zu untersuchen. Die entsprechenden Pb(IV)- und Sn(IV)-Verbindungen erschienen zu diesem Zweck besonders geeignet. Sie sind nämlich unter sich, und auch mit dem CeP_2O_7 isostrukturell [1, 2] und außerdem ist eine Reduktion der Katione in die zweiwertige Stufe durchaus möglich.

Eine Durchsicht der einschlägigen Literatur zeigte, daß lediglich im Falle von PbP_2O_7 Angaben über das thermische Verhalten vorliegen obwohl die Natur der Zersetzungsprodukte nicht eindeutig gesichert ist [3]. Über die thermische Beständigkeit von SnP_2O_7 findet sich erst in der jüngeren Literatur eine nur spärliche Angabe [4], nach welcher sich auch diese Verbindung, unter Sauerstoffabgabe, zersetzen soll.

Wir haben also beide Zersetzungsprozesse erneut untersucht und alle Produkte röntgenographisch und IR-spektroskopisch charakterisiert.

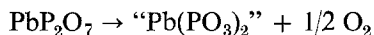
I. SnP_2O_7

Die Untersuchung des Verhaltens dieser Substanz zeigte eindeutig, daß die früheren Angaben [4] welche von einer Zersetzung bei Temperaturen von ober 550° sprechen, nicht richtig sind. Wir haben jetzt, durch progressives Glühen verschiedener SnP_2O_7 -Proben, deutlich festgestellt, daß bis zu 1150° kein Gewichtsverlust eintritt. Somit muß man also diese Verbindung, wenigstens bis zu dieser Temperatur, als stabil betrachten.

Weiterhin konnten wir auch bestätigen, daß sich absolut reine SnP_2O_7 -Proben direkt durch Festkörperreaktion eines $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -Gemisches, durch fünfstündiges Glühen an der Luft bei 650° , darstellen lassen (vgl. auch [5]).

II. PbP_2O_7

In diesem Falle konnten wir die frühere Untersuchung [3] wonach die Zersetzung bereits bei einer Temperatur von 400° beginnt, einwandfrei bestätigen. Durch kurzes Glühen bei $500-550^\circ$ verläuft die Zersetzung schon ziemlich schnell. Durch einstündiges Glühen bei 550° haben wir immer völlig zersetzte Proben erhalten. Die Gewichtsabnahme entspricht der Abgabe von einem halben Mol Sauerstoff pro Mol des Diphosphates, gemäß der folgenden Gleichung:



Da über die Natur des gebildeten »Metaphosphats« noch nichts bekannt ist, haben wir das Zersetzungsprodukt näher untersucht. Dabei konnten wir feststellen, daß dieses das gut bekannte polymere Metaphosphat $[\text{Pb}(\text{PO}_3)_2]_\infty$ ist, welches sich auch beim thermischen Abbau verschiedener Blei(II)-Phosphate bildet (vgl. z. B. [6]).

Wir haben diese Polymerverbindung, einmal direkt nach der Methode von Andress und Fischer [7] dargestellt und andererseits auch durch vorsichtiges Glühen von $\text{Pb}_3[\text{P}_3\text{O}_9]_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bei 300° [6] gewonnen. Beide Präparate zeigten ganz ähnliche IR-Spektren und Röntgeninterferenzen wie das Zersetzungsprodukt von PbP_2O_7 . Auf den Pulverdiagrammen ist dennoch bemerkenswert, daß obwohl die Lagen der Linien immer gut reproduzierbar blieben, dies bei den Intensitäten der Peaks nicht immer der Fall war.

Das verschiedene thermische Verhalten der beiden untersuchten Substanzen zeigt, daß auch bei diesen Verbindungstyp der sog. »Effekt des inerten Paares« (vgl. z. B. [8]) eine bedeutende Rolle spielen muß; d. h., auch in solchen Oxidationssystemen ist Sn(IV) weitaus beständiger als Sn(II), während beim Blei dagegen, die Oxidationsstufe (II) die stabilere ist.

Experimenteller Teil

Proben von SnP_2O_7 wurden aus $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und H_3PO_4 bei 400° [4] oder direkt durch Festkörperreaktion ($\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; 5 St. bei 650°) [5] dargestellt. PbP_2O_7 wurde aus PbO_2 und H_3PO_4 bei 300° erhalten [3].

Zur Untersuchung der thermischen Beständigkeit wurden die Proben in einem Platin-Tiegel, im Muffel-Ofen, an der Luft, geglüht.

Das $\text{Pb}_3[\text{P}_3\text{O}_9]_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ wurde durch Fällung mit $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ aus einer Blei-Nitrat-Lösung gewonnen und durch sein Pulverdiagramm [9] charakterisiert.

Zur direkten Darstellung vom polymeren-Bleimetaphosphat wurde eine Blei-Nitrat-Lösung mit H_3PO_4 (im Molverhältnis 1 : 2) versetzt und nach vorsichtiges Eindampfen, die pastenartige Masse mehrere Stunden lang auf 400° erhitzt [7].

*

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des »Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina« durchgeführt.

Literatur

1. I. L. BOTTO und E. J. BARAN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 430 (1977) 283.
2. H. VÖLLENKLE, A. WITTMANN und H. NOWOTNY, *Monatsh. Chem.*, 94 (1963) 956.
3. G. PEYRONEL, *Gazz. Chim. Ital.*, 69 (1939) 254.
4. C. H. HUANG, O. KNOP, D. A. OTHEN, F. W. D. WOODHAMS und R. A. HOWIE, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 79.
5. R. HUBIN und P. TARTE, *Spectrochim. Acta*, 23A (1967) 1815.
6. U. SCHÜLKE, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 360 (1968) 230.
7. K. R. ANDRESS und K. FISCHER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 273 (1953) 193.
8. J. E. HUHEEY, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Harper and Row, New York, 1972.
9. A. DURIF und M. BRUNEL-LAUGT, *J. Appl. Crystallogr.*, 9 (1976) 184.