

## DIE UNTERSUCHUNG DER THERMISCHEN UND INFRAROTS-EIGENSCHAFTEN VON DEN ZINKAMMONIUMPYROPHOSPHATEN

TERÉZ FLÓRA

*Forschungsinstitut für Chemische, Schwerindustrie, Veszprém (Ungarn)*

(Eingegangen am 25 Oktober 1983)

### ABSTRACT

The different zinc-ammonium-pyrophosphates  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Zn}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{H}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  were prepared. The precipitates contained some adsorbed ammonia and water. In connection with the production of zinc-ammonium-pyrophosphates, the reactions taking place between tetraammonium pyrophosphate and zinc sulphate have been studied in both the solid and the liquid phase. The precipitates were characterized by elemental and X-ray analysis followed by thermal and infrared investigations. In order to obtain a better understanding of the thermal processes, sample heating was interrupted at various characteristic points of the DTG curve and the samples were subjected to both X-ray and elemental analysis. It was concluded that the final decomposition product of  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  is zinc-metaphosphate.

The other two compounds tested can be considered as complex systems, the thermal behaviour of which is dominated by that of their constituents.

### ZUSAMMENFASSUNG

Während unserer Arbeit haben wir drei verschiedene Zinkammoniumpyrophosphate:  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{H}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  hergestellt. Die Niederschläge enthielten ein wenig haftendes Ammonia und Wasser. In Zusammenhang mit der Herstellung der Zinkammoniumpyrophosphate haben wir uns mit dem Studium der zwischen dem Tetraammoniumpyrophosphat und dem Zinksulfat in der festen Phase und in der Lösung sich abspielenden Reaktionen beschäftigt. Die gewonnenen Produkte wurden mit Hilfe der Röntgen- und Elementaranalyse identifiziert, und ihre Infrarots- und thermischen Eigenschaften wurden untersucht. Zur Aufklärung ihrer thermischen Verhalten wurde die Erhitzung der Muster in verschiedenen Bruchpunkten unterbrochen und die Zersetzungsreste wurden röntgenographisch untersucht; schliesslich wurde ihre Elementarzusammensetzung bestimmt. Es wurde festgestellt, dass das Endprodukt der Zersetzung von  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  das Zinkmetaphosphat ist.

Wir können die zwei anderen untersuchten Verbindungen eigentlich als ein komplexes System erfassen, in deren thermischen Verhalten die Eigenschaften ihrer Komponenten zur Geltung kommen.

## EINLEITUNG

Mehrere haben sich mit dem Studium der thermischen Eigenschaften vom Zinkammoniumorthophosphate beschäftigt. Erdey und seine Mitarbeiter [1,2] kamen aus der derivatographischen Untersuchung von  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$  zur Folgerung, dass eine Zwischenverbindung  $\text{ZnHPO}_4$  mit der Abspaltung von  $\text{NH}_3$  im ersten, mit der DTG Spitze von  $310^\circ\text{C}$  charakterisierbaren Prozess entsteht. Das  $\text{ZnHPO}_4$  wird in der nächsten Treppe neben dem Verlieren des Wassers zu  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  gestalten. Dieselbe Zwischenverbindung wurde bei der Zersetzung von  $\text{M}^{\text{II}}\text{NH}_4\text{PO}_4$  durch Basset und Bedwell [3] durch Kiehl und Hardt [4], und auch durch Duval [5] vorausgesetzt. Boullé und seine Mitarbeiter [6–8] haben diesen gegenüber so gefunden, dass in den Fällen, wann  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}$  ist, dann befreien sich das Wasser und das Ammonia gleichzeitig während der thermischen Umgestaltung.

Durch Etienne und Boullé [9,10] wurde die Anwesenheit der Anionen von den Mono-, Di-, und Triphosphaten im zu ihrer Existenz erforderlichen Temperaturbereiche gezeigt. Ausserdem haben diese Autoren oft auch die Anwesenheit der noch mehr kondensierten Anionen, bei der thermischen Zersetzung von  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$ , mit Hilfe der radiokristallographischen und chromatographischen Analyse gezeigt. Von ihnen wurde es vorausgesetzt, dass die Reste der Pyrolyse in einem jenen solchen Falle eine amorphe Phase enthalten, wenn ihre Chromatogramme die Anwesenheit der Polyphosphatanionen zeigen. Die Anwesenheit der komplexen amorphen Phasen wurde auch bei der Pyrolyse der säurigen Phosphaten mit Zusammensetzung von  $\text{M}^{\text{II}} \cdot \text{HPO}_4$  und der Diphosphaten von  $\text{M}_2^{\text{II}} \cdot \text{P}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  beobachtet. Ihre Bemerkungen stehen mit den Mitteilungen von Van Wazer [11] im Einklang. Van Wazer untersuchte die während der Erwärmung von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und des Natriumhydrogenphosphates entstehenden flüssigen Phasen, welche die Mischungen von den Polyphosphorsäuren, bzw. von den Natriumpolyphosphaten waren.

Die letzten Produkte der thermischen Umgestaltung der Phosphate mit der Zusammensetzung von  $\text{M}^{\text{II}} \cdot \text{NH}_4\text{PO}_4$  sind die Di-, oder Pyrophosphate, welche sich schliesslich auskristallisieren; das Pyrophosphation ist aber in den gemischten Phasen auch bei den niedrigeren Temperaturen anwesend.

Von ihnen wurde es auch festgestellt, dass Diphosphate auch aus der Pyrolyse der folgenden säurigen Phosphate entstehen



Ihrer Schlussfolgerung nach, geht die thermische Umwandlung der Metall(II)ammoniumphosphate durch verhältnismässig verwickelte Prozesse vor sich.

Die parallele Befreiung vom Wasser und von  $\text{NH}_3$  setzt sich fort, bis der ganze Stoff vollkommen zu Diphosphat gestaltet. Dieses Faktum schliesst die Existenz der einer Verbindung von  $\text{M}^{\text{II}} \cdot \text{HPO}_4$  entsprechenden Zwischentreppe aus.

Die Beobachtungen von Paulik und Paulik [12] stehen mit diesen Feststellungen im Einklang. Diese Autoren folgten mit komplexen derivatographischen und thermogastitrimetrischen Untersuchungen die thermische Zersetzung von  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$  und von  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Es wurde von ihnen so gefunden, dass das Ammonia und das Wasser sich nahe aufeinmal, in zwei, von einander nicht abtrennbaren Prozessen aus den Verbindungen abspalten. Die auf die Pyrophosphate und Orthophosphate bezüglichen früheren Infrarot-Ergebnisse werden, wegen der besseren Übersichtlichkeit, auf der entsprechenden Stelle bekanntgemacht.

Wir haben bisher aber keine Literatur in Bezug auf das thermischen Verhalten und die Infrarots-Eigenschaften, von den Zink-ammonium-pyrophosphaten gefunden.

Während unserer Forschungen haben wir drei Zink-ammonium-pyrophosphate untersucht, die, der Röntgenanalyse nach, den Verbindungen von  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{H}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  entsprechen. Die Produkte wurden ausser der Röntgenanalyse auch mit der Elementaranalyse, mit der Infrarotspektroskopie und mit der derivatographischen Analyse untersucht. Zur Verfolgung ihrer thermischen Zersetzung wurde die Aufheizung der Proben in den verschiedenen DTG Bruchpunkten unterbrochen und die Zersetzungsreste wurden röntgenographisch untersucht; ihre Elementarzusammensetzung wurde auch bestimmt.

## VERSUCHSUMGEBUNGEN

### *Analytischer Teil*

Die Röntgenogramme wurden mit einem Gerät vom Typ Philips Müller Micro 111 aufgenommen. Die Infrarotspektren wurden mit Hilfe eines Carl-Zeiss Spektrophotometers vom Typ UR-10 bereitet. Zur Aufnahme der Derivatogramme wurde das Paulik-Paulik-Erdey-Derivatograph [13] vom Typ MOM aufgenutzt. Der Ammonidgehalt wurde nach der Methode von Kjeldahl [14], der Zinkgehalt polarographisch in einer Grundlösung von  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  mit 2 Mol [15], der Phosphorgehalt photometrisch mit der Methode von Levsina und ihren Mitarbeitern [16] bestimmt. Zur Zink- und Phosphorbestimmung wurden die Muster von 0,1 g in der  $\text{cm}^3$  Salzsäure mit Volumen von 25 ml aufgelöst, dann wurde die auf dreimal verwässerte Lösung an einem Samtbad drei Stunden lang hydrolisiert. Nachfolgend wurde sie in einer Normalkolbe mit Volumen von 100 ml übertragen, woraus 10-10 ml zu einzelner Messung ausgenommen wurde. Der Wassergehalt wurde mit der Subtraktion der den obengesagten nach bestimmten Teile ( $\text{NH}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7$ , Zn) aus dem Wert von 100 bekommen.

## Die Herstellung der Verbindungen

*Die Herstellung des Niederschlages mit einer Struktur von  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$*

Hossner und Blanchar [17] bekamen einen unlöslichen Rest von  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  während der zweiwöchigen Reaktion der 8% zinkhaltigen Mischung von  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  mit der Bodenlösung. Frazier und seine Mitarbeiter [18] gewannen diese Verbindung aus der Reaktion der Ammoniumpolyphosphatlösung (mit pH 6–8) und des Zinkes.

Wir versuchten die Verbindung von  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  auf beiden Wegen herzustellen.

I. Es war nicht einfach, diese Verbindung aus der Reaktion des Tetraammonium-pyrophosphates und des Zinksulfates zu gewinnen. Bei der wässrigen Behandlung der frischen Mischungen, aus einer dünnen Lösung ( $40 \text{ g l}^{-1}$ ), gelang es die Verbindung bei keinem Molverhältnisse zu bekommen. Wenn eine mehr konzentrierte Lösung ( $250 \text{ g l}^{-1}$ ) bereitet wurde, bei einem Molverhältnis von P:Zn = 5:1 enthielt der im Wasser unlösliche Teil ein wenig  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , neben den anderen Komponenten ( $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (Abb. 1). (Es ist mit der Konzentrierung der Lösung, mit der Kürze der Lösungszeit, mit der Salzwirkung der verunreinigten Komponenten zu erklären, dass die Verbindung von  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  in der unlöslichen Phase blieb.)

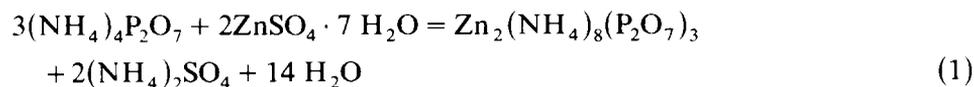
Wenn die Mischungen mit Molverhältnissen von P:Zn = 2:1, 3:1, 5:1 einen Monat lang in einem geschlossenen Gefäß gelagert wurden und dann Wasser zu diesen gegeben wurde, enthielt der unlösliche Teil neben der Verbindung von  $\text{Zn}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  auch die Verbindung von  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in einer beträchtlichen Menge. Es gelang aber, diese Verbindung unter keinen Umgebungen rein zu gewinnen.

Um die vorliegende Verbindung rein präparieren zu können, sollten wir die im untersuchten Systeme sich abspielenden Prozesse verstehen.

Unsere Versuchsergebnisse lassen sich mit dem Ablauf der nächsten Prozesse erklären:

(a) Die Komponenten ( $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ) treten bei einem Molverhältnis von P:Zn = 3:1, auf die Wirkung des Zusammenreibens, in der festen Phase, ohne Rest in Reaktion miteinander; am Röntgenogramme des Reibproduktes sind praktisch nur die Linien von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  aufzufinden, die anderen Reaktionsprodukte sind offensichtlich röntgenamorph (Abb. 1).

Die während des Zusammenreibens sich abspielenden Reaktion ist demnach mit der folgenden Gleichung abzuschreiben.



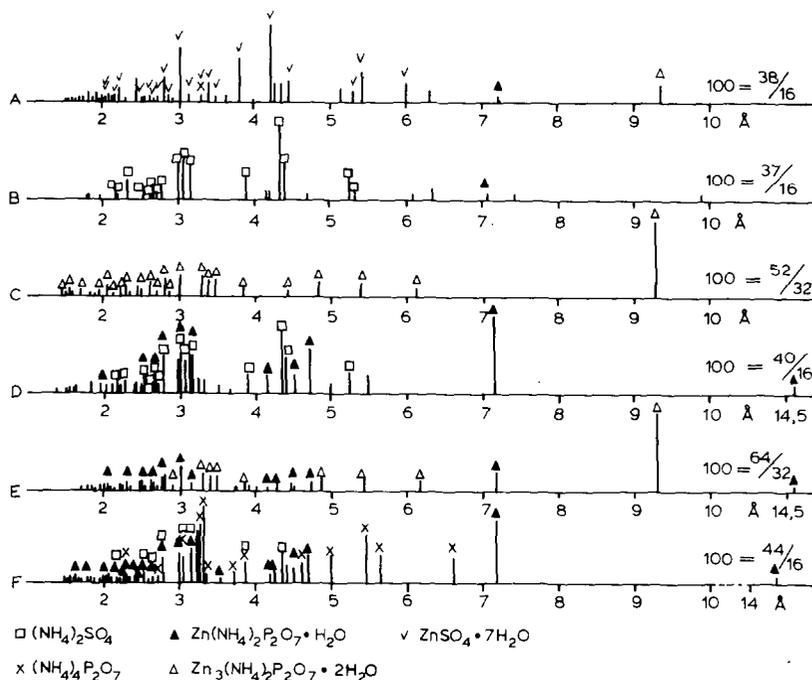
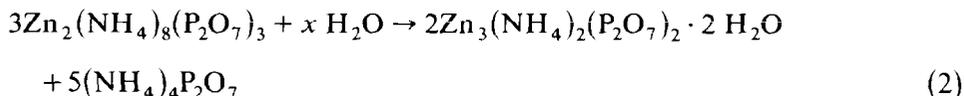


Abb. 1. Versuche zur Herstellung von  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit der Reaktion von  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{ZnSO}_4 \cdot 6,8 \text{ H}_2\text{O}$ . (A) Der im Wasser unlösliche Teil ( $250 \text{ g l}^{-1}$  Wasser) nach dem Zusammenreiben der Mischung von  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{ZnSO}_4 \cdot 6,8 \text{ H}_2\text{O}$  mit einem Molverhältnis von P:Zn = 5:1; (B) Eine Mischung von  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ : $\text{ZnSO}_4 \cdot 6,8 \text{ H}_2\text{O}$  mit einem Molverhältnis von P:Zn = 3:1 nach einem Stehen einen Tag lang; (C) Der im Wasser unlösliche Teil ( $40 \text{ g l}^{-1}$  Wasser) nach dem Zusammenreiben der Mischung von  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{ZnSO}_4 \cdot 6,8 \text{ H}_2\text{O}$  mit einem Molverhältnis von P:Zn = 3:1; (D) Die Mischung von  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{ZnSO}_4 \cdot 6,8 \text{ H}_2\text{O}$  mit einem Molverhältnis von P:Zn = 3:1 nach einem Stehen 1,5 Woche lang; (E) Die Mischung von  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{ZnSO}_4 \cdot 6,8 \text{ H}_2\text{O}$  mit einem Molverhältnis von P:Zn = 3:1 nach einem Stehen 1,5 Wochen lang und nach einer Wasserbehandlung; (F) Die Mischung von  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{ZnSO}_4 \cdot 6,8 \text{ H}_2\text{O}$  mit einem Molverhältnis von 5:1 nach dem Stehen einen Monat lang.

(b) Die entstandene Komplexverbindung zersetzt sich auf die Wirkung der wässrigen Behandlung



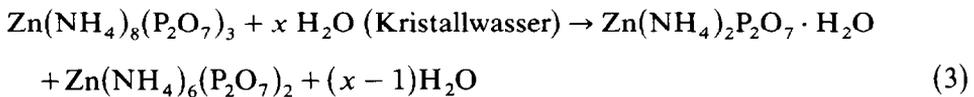
Eine unlösliche Verbindung von  $\text{Zn}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Abb. 1) und das im Wasser lösliche  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  entstehen.

Das entstehende Tetraammoniumpyrophosphat drängt den Prozess aber zurück. Der Erfahrung nach, wenn das pH der Lösung einen Wert von etwa 7 während der Entstehung vom Tetraammoniumpyrophosphat erreicht, wird die Reaktion absterben; nämlich bildet das Tetraammoniumpyrophosphat mit der noch nicht zerfallenen Komplexe eine im Wasser lösliche Verbindung

von  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . Das Gewicht des entstandenen Niederschlages ist damit in Übereinstimmung, wonach nur ein Teil des Zinkes in Form einer unlöslichen Verbindung kommen wird.

(c) Im 1,5 Wochen lang oder bis zum längeren Zeit in einem geschlossenen Gefässe gelagerten Reibprodukte ( $\text{P}:\text{Zn} = 3:1$ ) zersetzt sich die Komplexverbindung, welche als das Reaktionsprodukt der Grundkomponenten entstand, in fester Form auch in der Anwesenheit des befreienden Kristallwassers. Diese Zersetzung führt, der Röntgenanalyse nach, zum Entstand der Verbindung von  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Abb. 1).

Die in der festen Phase sich abspielende Zersetzungsreaktion lässt sich folgendermassen abschreiben



Das  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_6 \cdot (\text{P}_2\text{O}_7)_2$  ist vermutlich röntgenamorph.

(d) Wenn wir diese durch eine längere Zeit gelagerte Mischung ins Wasser tragen, bildet das reine  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  die unlösliche Phase nicht (unter den Reaktionsprodukten ist das  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  wasserlöslich), sondern neben diesem erscheint die Verbindung von  $\text{Zn}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  wieder (Abb. 1). Diese Verbindung entstand aus der auf die Wirkung des Wassers durchführenden Zersetzung von in der festphasischen Reaktion während dieser Zeit noch nicht zerfallenen  $\text{Zn}_2(\text{NH}_4)_8(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ . (Das Gewicht des Niederschlages war viel grösser, als das Gewicht des bei der Behandlung mit Wasser der frischen Mischung bekommenen Niederschlages.)

Zu ähnlichen Beobachtungen kamen wir bei der Untersuchung der Mischung mit einem Molverhältnis von  $\text{P}:\text{Zn} = 5:1$ , mit dem Unterschied, dass auch noch ein unreaktiertes, im Überschuss seiendes Tetraammoniumpyrophosphat nach einem Monate im System blieb (Abb. 1).

Die Erkennung dieser Reaktionen führte uns dazu, dass wir die Verbindung mit der Struktur von  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in einem röntgenreinen Zustande präparieren konnten; die einen Monat lang gelagerte Reibmischung mit einem Molverhältnis von  $\text{P}:\text{Zn} = 5:1$  wurde, anstatt des Wassers mit der Wasserlösung von  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  behandelt, so im System wurde das Molverhältnis von  $\text{P}:\text{Zn} = 9:1$ . Die Konzentration der Lösung war  $40 \text{ g l}^{-1}$  auf alle eingetragenen Komponenten beziehend. Die in der Wasserlösung sich abspielende Reaktion in der Gleichung (2) wurde so mit einem Überschuss vom Tetraammoniumpyrophosphate zurückgedrängt und das  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde als eine röntgenreine feste Phase gewonnen. (Wir sollen bemerken, dass fast der ganze Stoff sich, während der Lösung, aufgelöst hat. Es ist möglich, dass überhaupt kein unlösbarer Teil nach einer längeren Lösung geblieben sein würde.)

Der gewonnene Niederschlag war sehr wenig, deshalb konnten wir seine vollkommene Analyse nicht durchführen. Im Produkt entsprach das

TABELLE 1

Die Angaben der Elementaranalyse des mit der Reaktion der Lösung vom Ammoniumpyrophosphat (pH = 6–8) und vom Zinkfeilicht hergestellten Produktes

	%	Mol	Molver- hältnis		%	Mol	Molver- hältnis
NH <sub>3</sub>	12,54	0,743	2,34	2 NH <sub>4</sub> + 0,34 NH <sub>3</sub>	11,45 + 1,84 — 13,29		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	45,48	0,320	1,00	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	55,73		
Zn	20,78	0,318	1,00	Zn	20,78		
insge- samt					89,8		
H <sub>2</sub> O					10,2	0,57	1,78

Molverhältnis von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Zn, dem Warten entsprechend, einem Molverhältnis von 1 : 1, und ihre prozentigen Werte entsprachen den theoretischen Werten.

II. Es gelang uns eine mit ZnNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> verunreinigte Verbindung von Zn(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O, mit der Steigerung von pH der Lösung mit einer Konzentration 750 g l<sup>-1</sup> auf einen Wert von 6,3, und durch die Reagierung einen Tag lang mit Zinkfeilicht, herzustellen. Während dieser Zeit wuchs das pH der Lösung auf einen Wert von 7,9. Der mit dem Orthophosphat verunreinigte Niederschlag wurde abfiltriert, dann wurde das Filtrat auf Zink zurückgegossen, wann die ganze Lösung zu einem dicken Niederschlag wurde. Das zum zweiten Male abfiltrierte und getrocknete Produkt zeigte die bisher bekannte Linierreihe der Verbindung von Zn(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O; hinsichtlich der Intensitätsverhältnisse ähnelte die Röntgenlinierreihe dem Röntgenogramm des von uns mit der Reaktion von (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> · P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–ZnSO<sub>4</sub> hergestellten Produktes besser, als der in der Literatur bekanntgemachten Röntgenlinierreihe [18].

Die auf die Elementarzusammensetzung des Musters bezüglichen Angaben sind in der Tabelle 1 tabellarisiert.

Auf Grund der Angaben der Analyse verfügt der untersuchten Niederschlag über eine Zusammensetzung von Zn(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 0,34 NH<sub>3</sub> · 1,8 H<sub>2</sub>O, also enthält er ein wenig haftendes Ammonia und eine Wassermenge über alle Erwartung.

*Herstellung des Niederschlages mit einer Struktur von Zn<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O*

Frazier und seine Mitarbeiter [18] bekamen dieses Produkt mit der Reaktion der Ammoniumpolyphosphatlösung und des Zinkes.

Unserer Erfahrung nach, wenn das Tetraammoniumpyrophosphat und das Zinksulfat in einem Achatmörser zusammengerieben wurden, so dass die Molverhältnisse von P : Zn = 5 : 1, 3 : 1 oder 2 : 1 seien, und aus der in solcher

TABELLE 2

Die Angaben der Elementaranalyse des mit der Reaktion der Lösung vom Ammoniumpyrophosphat (pH = 1,02–2,17) und des Zinkfeilichtes hergestellten Produktes \*

	%	Mol	Molver- hältnis	Molver- hältnis 3-mal		%	Mol	Molver- hältnis	Molver- hältnis 3-mal
NH <sub>3</sub>	5,96	0,3499	0,736	2,21	NH <sub>4</sub>	6,31			
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	44,36	0,3125	0,658	1,97	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	54,36			
Zn	31,07	0,4752	1,000	3,00	Zn	31,07			
insge- samt						91,74			
H <sub>2</sub> O						8,26	0,458	0,964	2,89

\* Der Analyse nach, enthielt der Niederschlag ein wenig haftendes Ammonia und vermutlich etwas in der Struktur geschlossenes Wasser. Seine genaue Zusammensetzung:  $Zn_3(NH_4)_2(P_2O_7)_2 \cdot 0,2 NH_3 \cdot 2,9 H_2O$ .

Weise bereiteten Mischung tragen wir eine Menge von 40 g ins 1 l Wasser, dann entsteht, der Röntgenanalyse nach, ein unlösbarer Teil von  $Zn_3(NH_4)_2(P_2O_7)_2 \cdot 2 H_2O$  [18]. Die Lösungen wurden abfiltriert, die Niederschläge wurden gewaschen und bei einer Temperatur von 60°C getrocknet, und nach ihrer Röntgenuntersuchung wurde ihre Elementarzusammensetzung bestimmt. In den untenstehenden wird die Elementarzusammensetzung eines über eine Struktur von  $Zn_3(NH_4)_2(P_2O_7)_2 \cdot 2 H_2O$  verfügten Niederschlages bekanntgemacht (Tabelle 2), der neben dem Molverhältnis vom P : Zn = 2 : 1 aus den zur Herstellung benützten Stoffen entstand.

*Herstellung des Niederschlages mit einer Struktur von  $Zn(NH_4)_2H_4(P_2O_7)_2 \cdot 2 H_2O$*

Das Produkt wurde mit der Reaktion der Lösung vom Ammoniumpyrophosphat und des Zinkes hergestellt, ausgehend aus einer Lösung der Pyrophosphorsäure mit einer Konzentration von 170 g l<sup>-1</sup>, im Bereich von pH 1,02–2,17 [18], mit der Anwendung eines Atomverhältnisses von P : Zn = 4 : 1. Da bekamen wir einen solchen Niederschlag, auf dessen Röntgenogramme die Stelle einer jeden Linie mit der in Literatur [18] mitgeteilten Linierreihe der Verbindung von  $Zn(NH_4)_2H_4(P_2O_7)_2 \cdot 2 H_2O$  übereinstimmte, aber zeigte sich eine beträchtliche Abweichung in der relativen Intensität der Linien; anstatt einer Distanz von 7,3 Å bei einer Distanz von 4,8 Å meldete sich die Hauptlinie an. Die Angaben der Elementaranalyse des Produktes sind in der Tabelle 3 bekanntgemacht.

Auf Grund der Analysedaten ist die Zusammensetzung des untersuchten Niederschlages:  $Zn(NH_4)_2H_4(P_2O_7)_2 \cdot 2,4 H_2O$ . Zusammenfassend können wir feststellen, dass unsere Produkte im allgemeinen mehr Wasser enthalten, als die aus der Literatur [18] bisher bekannten Zusammensetzungen und es

ist wahrscheinlich, dass diese Sache die in der relativen Intensität der Röntgenlinien bemerkten Abweichungen verursacht.

## VERSUCHSERGEBNISSE UND DISKUSSION

### *Thermische Untersuchungen*

#### *Thermische Eigenschaften des Produktes mit der Zusammensetzung von $Zn(NH_4)_2 \cdot P_2O_7 \cdot 0,34 NH_3 \cdot 1,8 H_2O$*

Das Derivatogramm der Probe ist auf Abb. 2 zu sehen, das in seinem Charakter mit dem Derivatogramm des aus der Reaktion vom Tetraammoniumpyrophosphat und vom Zinksulfat bekommenen Produktes übereinstimmt. Die Analysedaten der bei den mit dem Stern bezeichneten Gewichtsverlusten entstandenen Zersetzungsprodukten sind in der Tabelle 4 zusammengefasst.

Es lässt sich aus der Analyse der Zersetzungsprodukten feststellen, dass kein Verloren vom Zink und von  $P_2O_5$  während der Erhitzung auftritt: die Fehler der Analyse in Betracht genommen, ändert sich der Zink- und  $P_2O_5$ -Gehalt des Musters mit dem Wachstum des Gewichtsverlustes nicht. Bei der Erhitzung des Musters entfernen sich also nur  $NH_3$  und Wasser.

Aus den Daten der Tabelle überdies kamen wir zu den nächsten Feststellungen: (1) In der ersten thermischen Treppe, ungefähr bis zu einer Temperatur von  $130^\circ C$  (ein Gewichtsverlust von 4,4%) verliert das Muster seine haftende Feuchtigkeit und die Abspaltung des Kristallwassers beginnt. Das Röntgenogramm des Erhitzungsrestes (Abb. 3) verweist auf die Anwesenheit von  $Zn(NH_4)_2 P_2O_7 \cdot H_2O$  noch in einer grossen Menge.

(2) In der zweiten Treppe (ein Gewichtsverlust von 7,24%), annähernd bis zu einer Temperatur von  $200^\circ C$  setzt sich das Verloren des Kristallwassers und die Entfernung des auf die Oberfläche haftenden Ammonias fort. Auf

TABELLE 3

Die Angaben der Elementaranalyse des mit der Reaktion der Lösung vom Ammoniumpyrophosphat ( $pH = 1,02-2,17$ ) und des Zinkfeilichtes hergestellten Produktes

	%	Mol	Molverhältnis		%	Mol	Molverhältnis
$NH_3$	6,87	0,403	2,0	$NH_4$	7,28		
$P_2O_5$	56,55	0,398	2,0	$P_2O_7$	69,30		
Zn	14,20	0,217	1,1	Zn	14,20		
H			4,0		0,81		
insgesamt					91,59		
$H_2O$					8,41	0,47	2,36

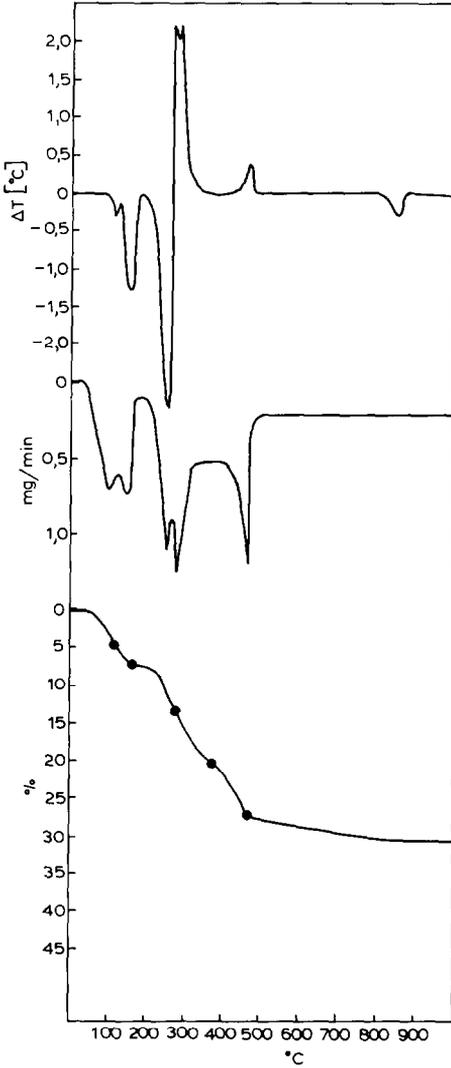


Abb. 2. Das Derivatogram von  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 0,34 \text{NH}_3 \cdot 1,8 \text{H}_2\text{O}$ .

dem Röntgenogramme des Restes, obwohl mit einer kleinen Intensität, aber erscheinen die Linien von  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$ , das in diesem Temperaturbereich noch als eine kristallische Phase existieren kann.

Zur selben Zeit spricht die zusammengehaftete, matschige Konsistenz des Produktes dafür, dass auch röntgenamorphe Phasen, während des Prozesses entstehen. Aus diesen Erscheinungen kamen wir zur Folgerung, dass wir bei dieser Temperatur schon mit einer zusammengesetzten Mischung von den Ortho-, Pyro-, Tri-, usw. Phosphaten zu tun haben. Zum Beispiel ist das

TABELLE 4

Die Zusammensetzung der Erhitzungsreste von  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 0,34 \text{NH}_3 \cdot 1,8 \text{H}_2\text{O}$  auf die originale Einmessung berechnet, und die Menge der sich entfernten flüchtigen Substanz, Röntgenbild, auswärtige Erscheinung

Gewichts- verlust	Die Zusammensetzung des Restes			NH <sub>3</sub> -Verlust		H <sub>2</sub> O-Verlust		Röntgenbild	Auswärtige Erscheinung
	Zn(%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	NH <sub>3</sub> (%)	%	Mol	%	Mol		
0,00	20,78	45,48	12,65						
4,40	20,28	45,68	12,24	0,41	0,07	3,99	0,70	Zn(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·H <sub>2</sub> O	staubartig
7,24	20,16	44,98	11,48	1,17	0,22	6,07	1,06	ZnNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> + röntgen- amorph	zusammenge- haftet
13,37	21,27	44,78	6,79	5,86	1,08	7,51	1,31	ZnNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> + röntgen- amorph	aufgeschäumt
20,40	21,46	45,65	2,59	10,06	1,86	10,34	1,80	röntgenamorph	aufgeschäumt
26,96			0,02	12,63	2,34	14,33	2,50	β-Zn(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	glasartig dicht, kris- tallisch
bis zu 1000°C	20,47	44,74							dichte Schmelze

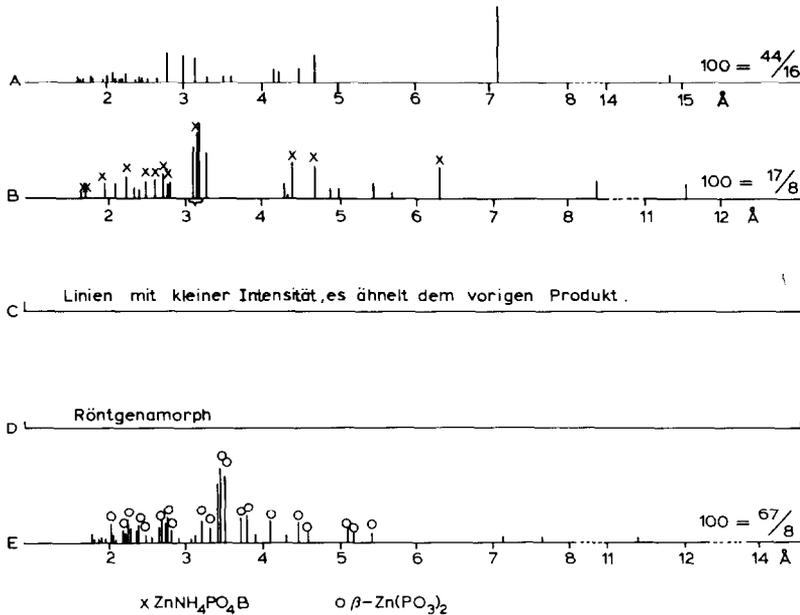
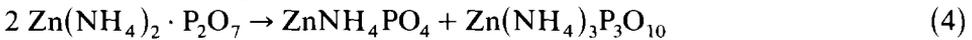


Abb. 3. Die Struktur der Probe von  $\text{Zn(NH}_4)_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_7 \cdot 0,34 \text{ NH}_3 \cdot 1,8 \text{ H}_2\text{O}$  nach der thermischen Behandlung. (A) 4,40% Gewichtsverlust; (B) 7,24% Gewichtsverlust; (C) 13,37% Gewichtsverlust; (D) 20,40% Gewichtsverlust; (E) 20,96% Gewichtsverlust.

Stattfinden der folgenden Reaktion vorzustellen



deren Konversion nicht 100% ist. (3) In der dritten Treppe, bis zur Temperatur von  $280^\circ\text{C}$  (Gewichtsverlust von 13,40%) setzt sich die gemeinsame Entfernung des Ammonias und des Wassers fort.

Die Linien von  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$  noch mit einer kleineren Intensität aber sind auf dem Röntgenogramme zu finden. Das Wasser- und Ammonieverloren mit Bruchmolekül verweist auf eine weitere Polymerisation. (4) In der vierten thermischen Stufe (bis zur Temperatur von  $380^\circ\text{C}$ , 20,40% Gewichtsverlust) wird das Produkt vollkommen röntgenamorph, während in der Begleitung einer heftigen Reaktion setzt sich die Abspaltung des Ammonias und des Wassers fort. Die weitere Erhitzung führt stufenweise zum Entstehen der Zinkwasserstoffpolyphosphaten, die sich, unseren Kenntnissen nach [19], bei der Temperatur von etwa  $470^\circ\text{C}$  neben der Abgabe des Wassers zum Zinkmetaphosphate zersetzen, wovon das Röntgenogramm des bei der Beendigung der fünften Treppe präparierten Erhitzungsrestes zeugt. Wir bekamen während der Zersetzung eine sehr reine Verbindung von  $\text{Zn(PO}_3)_2$ , die der literarischen Angabe entsprechend [19] um  $880^\circ\text{C}$  schmilzt.

*Die thermischen Eigenschaften des Niederschlages mit der Zusammensetzung von  $\text{Zn}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7) \cdot 0,2 \text{ NH}_3 \cdot 2,9 \text{ H}_2\text{O}$*

Das Derivatogramm des Niederschlages ist auf der Abb. 4 zu sehen. Auf

TABELLE 5

Die Zusammensetzung der Erhitzungsreste von  $Zn_3(NH_4)_2(P_2O_7)_2 \cdot 0,2 NH_3 \cdot 2,9 H_2O$  auf die originale Einmessung berechnet, und die Menge des sich entfernten flüchtigen Teiles, Röntgenbild äussere Erscheinung

Gewichts- verlust (%)	Die Zusammensetzung der Reste			NH <sub>3</sub> -Verloren		H <sub>2</sub> O-Verloren		Röntgenbild	Äussere Erscheinung
	Zn%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	NH <sub>3</sub> %	%	mol	%	mol		
0,00	31,07	44,36	5,96						
0,72	31,07	44,36	5,79	0,17	0,06	0,55	0,19	$Zn_3(NH_4)_2(P_2O_7)_2 \cdot 2 H_2O$	staubartig, weiss
4,80	30,98	44,15	5,36	0,60	0,22	4,20	1,48	$Zn_3(NH_4)_2(P_2O_7)_2 \cdot 2 H_2O$ + viele amorphische Phase	staubartig, weiss
8,11	31,77	43,78	4,60	1,36	0,50	6,75	2,38	röntgenamorph	staubartig grau
8,61 *			2,49 *	2,48 *	1,00 *	7,40 *	2,61 *		aufgeschäumt, braun
14,31		43,23	0,69	5,27	1,94	9,04	3,19	$Zn_3P_2O_7$ (I)	aufgeschäumt, braun
16,16	32,39	43,90						$Zn_2P_2O_7$ (I) + $Zn(PO_3)_2$	aufgeschäumt, gräulich
Erhit- zungsrest								$Zn_2P_2O_7$ (II)	Kristallisch

\* Diese Angaben wurden aus der Analyse eines anderen Mustern mit einer sehr kleinen Menge erhalten.

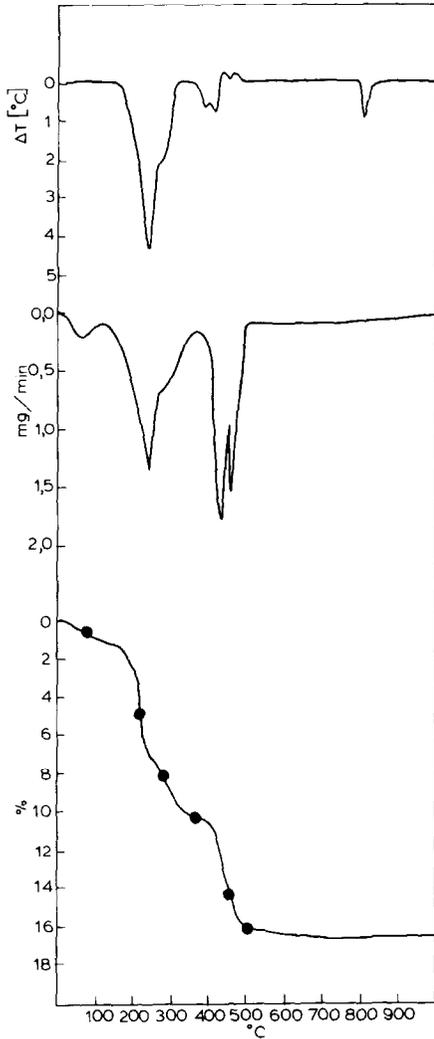


Abb. 4. Das Derivatogram von  $Zn_3(NH_4)_2(P_2O_7)_2 \cdot 0,2 NH_3 \cdot 2,9 H_2O$ .

der TG Kurve wurden die Punkte mit Stern bezeichnet, bei welchen Gewichtsverlusten die Erhitzung des Musters unterbrochen wurde, und die Reste analysiert wurden. Die Ergebnisse der Analyse sind in der Tabelle 5 zusammengefasst. Die Röntgenlinien der Erhitzungsreste sind auf Abb. 5 mitgeteilt.

Aus dem Derivatogramm (Abb. 4) und aus den Daten der Tabelle 5 geht hervor, dass in der ersten thermischen Treppe, bis zur Temperatur von 80°C ein haftendes Wasser von 0,2 Moleküle verdampft und die Verflüchtigung des auf der Oberfläche gebundenen Ammonias beginnt. Das Röntgenbild des Musters verändert sich im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial nicht (Abb. 5). Der nächste Brechnungspunkt (4,8% Gewichtsverlust) ist in der Gegend der Mitte der zweiten Treppe zu finden. Nach den Analysedaten

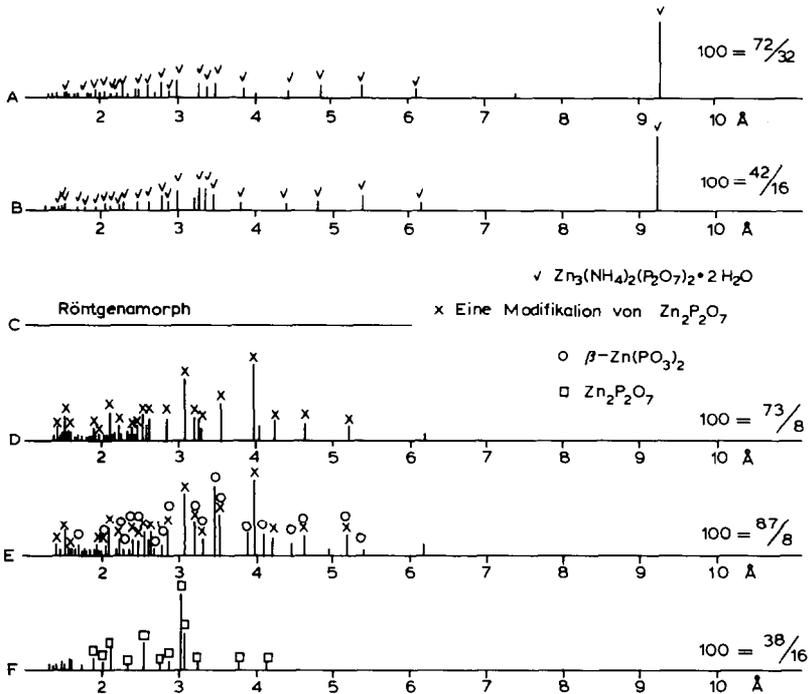


Abb. 5. Die Röntgenlinien der Erhitzungsreste von  $\text{Zn}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 0,2 \text{NH}_3 \cdot 0,9 \text{H}_2\text{O}$ . (A) 0,72% Gewichtsverlust; (B) 4,80% Gewichtsverlust; (C) 8,11% Gewichtsverlust; (D) 14,31% Gewichtsverlust; (E) 16,16% Gewichtsverlust; (F) bis zur Temperatur von  $1000^\circ\text{C}$ .

gehen das Verloren der zwei Moleküle Kristallwasser und die Entfernung einer wenigen, vermutlich noch auf der Oberfläche haftenden 0,2 Moleküle Ammonia vor sich. Der gesamte Gewichtsverlust (6,2%) entspricht, bis zur Beendigung der zweiten Treppe ( $230^\circ\text{C}$ ), dem Verloren der zwei Moleküle Kristallwasser und der 0,2 Moleküle haftendes Ammonia. Während der Zersetzung entsteht eine weisse, röntgenamorphe, kristallwasserfreie Verbindung.

Auf den Prozess der Amorphwerdung verweist, auf dem Röntgenogramm des schon in der Gegend der Mitte der zweiten Treppe präparierten Produktes, die beträchtliche Verminderung der absoluten Intensität der auf die kristallische Phase charakteristischen Linien. Die Heizungsunterbrechung geschah darauffolgend in der Gegend der Mitte der dritten Treppe (8,11% Gewichtsverlust) (Abb. 4).

In dieser Treppe setzte die Abspaltung von  $\text{NH}_3$  in einem mehr intensiven Masse ein (Tabelle 5). Die in der Tabelle mit "x" bezeichneten Angaben wurden aus der Analyse eines anderen Musters mit einer sehr kleinen Menge erhalten, dessen Ausgangsammoniegehalt 4,97% (fast der Verbindung mit zwei Kristallwasser entsprechender theoretischer Wert, 5,2%) war, und bis zur Temperatur von  $270^\circ\text{C}$  verlor das Muster dessen Hälfte. Die dritte

Treppe entspricht also zum Teil der Entfernung eines Moleküls  $\text{NH}_3$ , während setzte sich auch das Wasserverloren des Musters fort. Das während des Prozesses entstandene Produkt ist ein röntgenamorphischer grauer staubartiger Stoff. In der vierten Treppe (bis zur Temperatur von  $450^\circ\text{C}$ ) verliert die Probe praktisch ihren gesamten Ammonidgehalt, und ihr Wassergehalt vermindert sich in einem solchen Masse, dass wir auf die Entstehung von einem Molekül  $\text{ZnH}_2\text{P}_2\text{O}_7$  aus einem Molekül Verbindung denken können. Das Röntgenogramm des entstandenen Produktes (Abb. 5) verweist aber auf die Entstehung einer Modifikation von  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (deren Röntgenliniereihe aus der bei der thermischen Untersuchung des Zinkpyrophosphates mit Kristallwasser gewonnenen Erfahrung bekannt ist).

Die Liniereihe von  $\text{ZnH}_2\text{P}_2\text{O}_7$  meldet sich auf dem Röntgenogramme nicht, so ist es wahrscheinlich, dass neben dem Zinkpyrophosphate, röntgenamorphische Zinkwasserstoffpolyphosphate entstehen. Das ist durch das Faktum bewiesen, nachdem auf dem Röntgenogramm des in der fünften Treppe bis zur Temperatur von  $480^\circ\text{C}$  entstandenen Erhitzungsrestes (Abb. 5), neben den Linien vom Zinkpyrophosphate, die Linien von  $\beta\text{-Zn}(\text{PO}_3)_2$  (ASTM-10-306) erscheinen, worüber wir wissen, dass es zwischen den Temperaturen von  $450\text{--}480^\circ\text{C}$ , aus der Zersetzung der Zinkwasserstoffpolyphosphate entsteht. Auf eine weitere Erhitzung schmilzt sich das Zinkmetaphosphat auf einer bei dem Schmelzpunkt der reinen Verbindung niedrigeren Temperatur ( $810^\circ\text{C}$ ) und es wird amorph, das  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  leidet obgleich eine Strukturumwandlung (Abb. 5 bis zur Temperatur von  $1000^\circ\text{C}$  erhitztes Muster, ASTM-8-238).

Während der Zersetzung kommt es zum Ausdruck, dass die untersuchte kristallische Verbindung ein Komplex ist, das eigentlich aus  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und aus  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  aufgebaut wurde. Dementsprechend entstehen  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$  (das letztere ist das Zersetzungsprodukt von  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) als Endprodukte während des auf die Wirkung der Erhitzung eingetroffenen Zerfalls des Moleküls.

*Die Untersuchung der thermischen Eigenschaften des Niederschlages mit Zusammensetzung von  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{H}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2,4 \text{H}_2\text{O}$*

Das Derivatogramm des Produktes ist auf Abb. 6 zu sehen. Die Analyse-  
daten der Erhitzungsreste sind in der Tabelle 6 zusammengefasst, über die wir wegen ihrer aus dem Tiegel unausnehmbaren glasartigen Konsistenz keine Röntgenaufnahme bereiten konnten.

Nach den Angaben der Tabelle 6 ist der auf dem Derivatogramm bis zur Temperatur von  $180^\circ\text{C}$  eintreffende Gewichtsverlust (scharfe, wohl definierte DTG Spitze) dem Verloren des Kristallwassergehaltes zuzuschreiben. Diese Gewichtsverlusttreppe entspricht aber der Abspaltung vom 1 Molekül Wasser. Dessen Ursache kann wahrscheinlich darin gesucht werden, dass die Polymerisation des Musters schon während der Abgabe des Kristallwassers beginnt, wie es auch bei der Untersuchung unseres vorigen Pro-

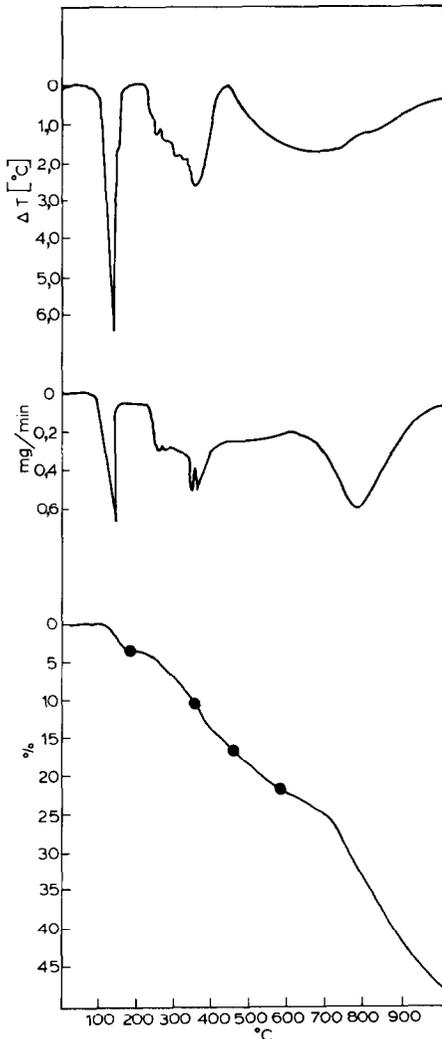


Abb. 6. Das Derivatogramm von  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{H}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2,36 \text{H}_2\text{O}$ .

duktes angenommen wurde, bzw. wie es durch Etienne und Boullé [9,10], auch bei der Pyrolyse der ammoniumionfreien, einfachen Diphosphaten mit Kristallwasser beobachtet wurde.

Diese Treppe ist durch die Zusammenentfernung des Ammonias und des Wassers gefolgt. Es ist wahrscheinlich, dass die Zersetzung durch verwickelte Tritte vor sich geht.

Die untersuchte Verbindung ist eigentlich ein zusammengesetztes Molekül, das aus den Verbindungen von  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  und von  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  besteht, so annehmlich kommen zur Geltung bei ihrer thermischen Zersetzung die Eigenschaften dieser Komponenten. Die Zersetzung des Teiles von  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  führt um  $470^\circ\text{C}$ , wie sie im obigen gesehen wurde, durch das Entstehen von Zinkwasserstoffpolyphosphaten zur Bildung von  $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ .

TABELLE 6

Der  $\text{NH}_3$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt der Erhitzungsreste des über eine Zusammensetzung von  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{H}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2,4 \text{ H}_2\text{O}$  verfügenden Produktes auf die originale Einmessung berechnend, und die Menge des sich entfernten flüchtigen Teiles

Gewichtsverlust %	Die Zusammensetzung des Restes		NH <sub>3</sub> -Verloren		H <sub>2</sub> O-Verloren		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Verloren	
	NH <sub>3</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	%	mol	%	mol	%	mol
0,00	6,87	56,55						
3,12	6,92		0	0	3,12	0,90		
10,48	5,34		1,53	0,45	8,95	2,50		
16,72	2,54		4,33	1,26	12,39	3,46		
22,06	0,00	55,61	6,87	2,00	14,25	3,97	0,94	0,03
48,02 (1000°C)		34,58			19,18	5,28	21,97	0,78

Diese thermische Treppe ist auch auf dem Derivatogramme unserer komplexen Verbindung zu finden. Früher haben wir uns auch mit der Untersuchung der thermischen Eigenschaften der Pyrophosphorsäure beschäftigt, wonach um 240°C, nach dem bei einer Temperatur von 70°C eintreffenden Schmelzen des festen Produktes, die mehr intensive Kondensation der Säure beginnt, während die Reihe der Polyphosphorsäuren und auch einige Metaphosphorsäuren entstehen [20]. Der Feststellung von Parks und Van Wazer [21] und von Huhti und Gartaganis [22] nach, definiert der  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt der Polyphosphorsäuren ihre Polymerzusammensetzung (ihr Ortho-, Pyro-, Tripoly-, usw. Säuregehalt). In dem mit der DTG-Spitze von 780°C charakterisierbaren Prozess entfernt das  $\text{P}_2\text{O}_5$ , als das Endprodukt der Kondensation.

Auch im Falle unseres untersuchten Produktes spielt sich diese Kondensation ab, deren Ergebnis ist, dass 80% des zum Pyrophosphorsäureteil ordnebaren Phosphorpentoxyds bis zur Temperatur von 1000°C frei wird, und es sublimiert in der mit der Spitztemperatur von 780°C charakterisierbaren Treppe fort. Der 20% Rest tritt vermutlich mit den Zersetzungsprodukten von  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  in Reaktion, welcher Prozess Phosphaten mit einem höheren Polymerisationsgrad zur Folge hat.

Wenn wir die auf die thermische Zersetzung von  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$  bezüglichen Mitteilungen, und unsere auf die Zersetzung von  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  erhaltenen Ergebnisse überdenken, können wir interessante Beobachtungen mitteilen: Die Zersetzung von  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$  und von  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  geht gleicherweise durch die Bildung der Polyphosphatione vor sich, die letzte Treppe ihrer Zersetzung spielt sich praktisch bei derselben Temperatur, um 470°C, ab, das Endprodukt ihrer Zersetzung ist doch verschieden. Aus dem Zinkammoniumorthophosphate wird  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , und aus dem Zinkammoniumpyrophosphate  $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$  entstehen. Das Zinkmetaphosphat als

Zersetzungsprodukt ist auch bei der Degradation der zwei anderen komplexen Zinkammoniumpyrophosphate zu finden, die in ihrer Struktur eigentlich eine Verbindung von  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  enthalten. Diese Erscheinung lässt sich mit dem in den Verbindungen seienden Molverhältnis von  $\text{Zn}:\text{O}$  bzw.  $\text{Zn}:\text{H}$  erklären. In der Ausgangsverbindung, wobei das Verhältnis des Hydrogens und des Oxygens zu Zink grösser ist, gibt es bei deren Zersetzung eine Möglichkeit zum Austritt von mehr Molekülen Wasser und zur Erreichung eines höheren Polymerisationsgrades.

Schliesslich können wir auf Grund der derivatographischen Aufnahmen die Stabilitätsreihenfolge der drei untersuchten Zinkammoniumpyrophosphaten aufstellen. Aus dem einfachen Produkt  $(\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O})$  geht die Kristallwasserabgabe bei einer Temperatur von etwa  $160^\circ\text{C}$  mit einer maximalen Geschwindigkeit vor sich und die Zersetzung der Verbindung beginnt bei einer Temperatur von  $190^\circ\text{C}$ . Das Komplex, in dem die Pyrophosphorsäure mit dem  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  eine Verbindung bildet, verfügt praktisch über eine ebensolche Stabilität. In  $\text{Zn}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  ist die Stabilität des Systems durch das Bebautwerden des Zinkpyrophosphates in die Kristallstruktur gesteigert. Das Kristallwasser dieser Verbindung entfernt sich bei einer Temperatur von  $240^\circ\text{C}$  mit einer maximalen Geschwindigkeit; hernach nur um  $280^\circ\text{C}$  beginnt die Zersetzung.

#### *Infrarotspektrophotometrische Untersuchungen*

Die Infrarotspektren der untersuchten Verbindungen sind auf der Abb. 7, die Sinnerklärung der Linien im Spektrum sind in der Tabelle 7 angegeben.

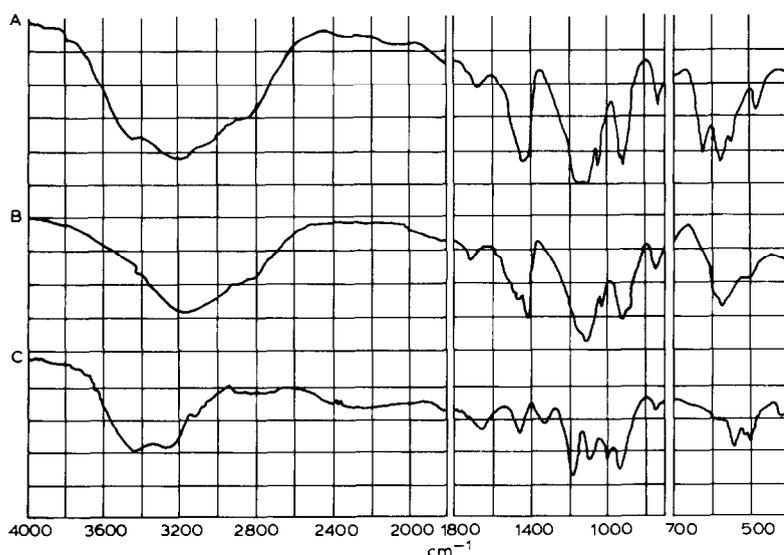


Abb. 7. Das Infrarotspektrum der Zinkammoniumpyrophosphate. (A)  $\text{Zn}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 0,2 \text{ NH}_3 \cdot 2,9 \text{ H}_2\text{O}$ ; (B)  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1,8 \text{ H}_2\text{O} \cdot 0,3 \text{ NH}_3$ ; (C)  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{H}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{H}_7(\text{OH})_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ .

TABELLE 7

Charakteristische Infrarotfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) der Zinkammoniumpyrophosphaten

Formel	$\text{Zn}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2,9 \text{H}_2\text{O} \cdot 0,2 \text{NH}_3$	$\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1,8 \text{H}_2\text{O} \cdot 0,33 \text{NH}_3$	$\text{Zn}(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2,4 \text{H}_2\text{O}$
$\beta\text{-PO}_3$ [21]	477	415	420
$\delta_s$ und $\delta_{as}$	484		495
P-O [21]	545	500	515 klein 540
P-O [22]	575	560 Schulter 570 gross 585 breite Schulter	570 klein 590
P-O-P	619		
P-O-P <sub>s</sub> [21]	730		740
	860	740 scharf 760	
	900	880	
P-O-P <sub>r,asZ</sub> [21]	925 gross	915 gross	935 scharf
-P-O [22]		980 Schulter	985 Schulter
$\nu_s\text{PO}_3$ [21]			1000 scharf
$\nu_s\text{PO}_3$ [21]	1005 Schulter	1025 scharf	
$\nu_s\text{PO}_3$ [21]	1035	1065 Schulter	
P-O		1080 Kamm	1080 scharf
$\nu_{as}\text{PO}_3$	{ 1080 Kamm	1100 scharf	

$\nu_{as} \text{PO}_3$	$\left\{ \begin{array}{l} 1120 \\ 1150 \end{array} \right.$	1145	1180 scharf 1320–30 breit
$\text{NH}_4 [8]$	$\left\{ \begin{array}{l} 1415 \text{ zusammengeschmolzen} \\ 1430 \end{array} \right.$	1410 scharf	
		1460 scharf 1515 Schulter 1560 Schulter 1640 Schulter	1445 breit
$\gamma\text{-OH}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1535 \\ 1665 \\ 1700 \text{ Schulter} \end{array} \right.$	1675 1702	1650 breit
	1800–1920	1800–2000	1735 schwach
$\nu\text{-OH}$	2000–2200 2300		1910–2600 breit
$\nu\text{-OH}$	2820 breit	2850 breit	2360
$\nu_2 \text{NH}_4$	3040 breit		2395
$\nu_2 \text{NH}_4$			2600–2930
$\nu_1 \text{NH}_4$	3200 breit	3180 breit	3100
$\nu_1 \text{NH}_4$			
$\nu_1 \text{NH}_4$			
$\nu_1 \text{H}_2\text{O}$	3430 breit		3255 3400–3450 breit

Szelivanova und ihre Mitarbeiter [23] schreiben in Zusammenhang mit der Infrarotuntersuchung des Zinkpyrophosphates ab, dass die Frequenzen der Bindungen von P–O–P sich bei einer Wellenzahl von 760 und 970  $\text{cm}^{-1}$  zeigen. Teniseva und Lazarev [24] geben die Frequenzen der in den Erdalkalimetall-Phosphaten seienden Bindungen von P–O–P zwischen den Wellenzahlen von 693–758  $\text{cm}^{-1}$  und 916–940  $\text{cm}^{-1}$  an. Fraissard und Etienne [25] nach, in den Metallammoniumorthophosphaten sind die Frequenzen der  $\text{NH}_3$ -bzw.  $\text{NH}_4$ -Bindungen zwischen den Wellenzahlen von 1400–1500  $\text{cm}^{-1}$  zu finden.

Es wurde von uns festgestellt, dass in den Zinkammoniumpyrophosphaten die Frequenzen der Bindungen von P–O–P (in einem Wellenzahlbereich von 700–800  $\text{cm}^{-1}$ ) zwischen die Frequenzen der in  $(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  (710  $\text{cm}^{-1}$ ) und in  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (760  $\text{cm}^{-1}$ ) seienden Bindungen fallen.

Von unseren untersuchten Verbindungen, auf dem Infrarotspektrum von  $\text{Zn}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  zeigt sich die Frequenz der Bindungen von P–O–P bei 730  $\text{cm}^{-1}$ , auf dem Spektrum von  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei 740  $\text{cm}^{-1}$ , auf dem Spektrum von  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{H}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  auch bei 740  $\text{cm}^{-1}$ .

Auf dem Spektrum sind gleichzeitig die charakteristischen Infrarotstreifen auch zwischen den Wellenzahlen von 900 und 1000  $\text{cm}^{-1}$  zu finden. Für die in  $\text{Zn}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  seiende P–O– $\text{NH}_4$  Bindung sind die bei 1415–1430  $\text{cm}^{-1}$  sehbaren, zwei zusammengeschmolzenen Streifen, für denselben Bindungstyp in  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  die bei Wellenzahl von 1410 und 1460  $\text{cm}^{-1}$  findbaren scharfen Streifen, im Falle von  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{H}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  der bei der Wellenzahl von 1445  $\text{cm}^{-1}$  sich meldende breite Streifen charakteristisch.

#### DANKSAGUNG

Ich spreche meinen Dank Zoltan Simon und seinen Mitarbeitern für die Bereitung der Infrarotaufnahmen aus.

#### LITERATUR

- 1 L. Erdey, G. Liptay, S. Gál und F. Paulik, *Period. Polytech. Chem. Eng.*, 5 (1961) 209.
- 2 L. Erdey und S. Gál, *Talanta*, 10 (1963) 23.
- 3 H. Basset und W. Bedwell, *J. Chem. Soc.*, (1933) 854.
- 4 S.J. Kiehl und H.B. Hardt, *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933) 605.
- 5 C. Duval, *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, Elsevier, Amsterdam, 1953 und 1963.
- 6 A.L. Boullé und A. de Sallier Dupin, *C. R. Acad. Sci.*, 254 (1962) 122.
- 7 J.J. Etienne, A. de Sallier Dupin und A.L. Boullé, *C. R. Acad. Sci.*, 256 (1963) 172.
- 8 J.J. Etienne und A.L. Boullé, *C. R. Acad. Sci.*, 260 (1965) 3977.
- 9 J.J. Etienne und A. Boullé, *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, 19 (1967) 1593.

- 10 J.J. Etienne und A. Boullé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 1805.
- 11 J.R. van Wazer, *Phosphorus and its Compounds*, Vol. I, Interscience Publishers, New York, 1958.
- 12 J. Paulik und F. Paulik, *J. Therm. Anal.*, 3 (1971) 63.
- 13 F. Paulik, J. Paulik und L. Erdey, *Z. Anal. Chem.*, 160 (1958) 241.
- 14 L. Erdey, *Bevezetés a kémiai analizisbe II. rész. Térfogatos analisis*, Tankönyvkiadó, Budapest, 1952.
- 15 J. Heyrovsky und P. Zuman, *Bevezetés a gyakorlati polarográfiába*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1955.
- 16 Levsina, Szavcsenko und Morozova, *Laboratorija naucsno technicseszkoj informacii naucsno izledovatyelszkovo insztituta po udobrenyijam i inszektofungicidam im prof. fa. V. Szamojlova*, 1970, 1–16.
- 17 L.R. Hossner und R.W. Blanchar, *Soil. Sci. Soc. Am., Proc.*, 33 (1969) 618.
- 18 A.W. Frazier, J.P. Smith und J.R. Lehr, *J. Agric. Food Chem.*, 14, No. 5, (1966) 522.
- 19 E.Ű. Poletaev und Yu.A. Kusnyikov, *Himija i Technologija kondenszirovannűch foszfatov.*, Izdatyeljsztvo Nauka. Kazachszkoj Sz. Sz. R., Alma Ata, 1970, 149–152.
- 20 L.N. Scsegrov, V.V. Pecskovszkij und L.Sz. Escsenko, *Khim. Tekhnol. Kondens. Foszfator Fr. Vses. Soveshsh.*, 2 (1968) 52.
- 21 J.R. Parks und J.R. Van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 4890.
- 22 A.L. Huhti und P.A. Gartaganis, *Can. J. Chem.*, 34 (1956) 785.
- 23 N.M. Szelivanova, N.Yu. Morozova, L.H. Kravcsenko und T.I. Hozsainova, *Zh. Neorg. Khim.*, XX, (1975) 587.
- 24 T.F. Teniseva und A.N. Lazarev, *Himija i Technologija kondenszirovannűch foszfatov.*, Izdatyeljsztvo Nauka. Kazachszkoj Sz. Sz. R., Alma Ata, 1970, p. 141–145.
- 25 J. Fraissard und J.J. Etienne, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 1756.