

zustand mit anschließendem strahlungslosem Übergang in den $^3\Sigma$ -Grundzustand. Für eine Entscheidung sind Versuche mit größerer Empfindlichkeit der Anordnung erforderlich. Obere Grenzen der Stoßausbeuten von Reaktionen der NH-Radikale lassen sich abschätzen.

Bei der Photolyse des NH_3 mit den Krypton- und Xenon-Linien ist die relative Hydrazin-Ausbeute bei Versuchen mit schnell strömenden Gasen die gleiche wie bei der Hg-Linie bei 1849 Å; die NH-Radikale reagieren also mit NH_3 zu N_2H_4 . Die Quantenausbeute der NH_3 -Zersetzung ist bei den kurzen Wellenlängen um den Faktor 1,3 bis 1,6 größer als bei 1849 Å.

H_2 in großem Überschuß ist ohne Einfluß auf die Quantenausbeute; bei CO-Zusatz konnte nur Formamid als weiteres Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. [VB 709]

Strukturchemie kristalliner Phosphate

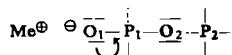
F. Liebau, Würzburg

Anorganisch-chemisches Kolloquium der Universität Göttingen, am 20. Mai 1963

Bei der Betrachtung der Strukturen anorganischer Phosphate kann man entweder von den $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern oder von den Koordinationspolyedern der Kationen ausgehen und diese nach und nach zu immer größeren Verbänden verknüpfen. Im ersten Falle kommt man z. B. von den isolierten Tetraedern der Monophosphate über die Doppel- und Dreifachtetraeder der Di- und Triphosphate zu den ring- bzw. kettenförmigen Anionen der Meta- und Polyphosphate. Auch die Verknüpfung der $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder zu Schicht- und Gerüstverbänden wurde nachgewiesen. Es ist nicht überraschend, daß es eine ganze Reihe Phosphatstrukturen gibt, die mit Silikaten isotyp sind.

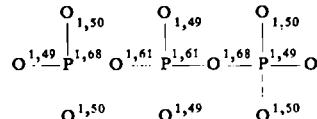
Legt man der Betrachtung die Kationenpolyeder zugrunde, so lassen sich ähnlich z. B. Strukturen mit isolierten $[\text{Me}(\text{O},\text{OH})_6]$ -Oktaedern, mit Doppel- und Dreifachoktaedern, mit Oktaederketten, -schichten oder -gerüsten anführen. Während jedoch die $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder über gemeinsame Ecken miteinander kondensiert sind, erfolgt die Verknüpfung der Kationenpolyeder auch über gemeinsame Kanten oder Flächen.

Die P–O-Bindung in den Phosphaten hat teils polaren, teils kovalenten Charakter. Den größten Energiegewinn liefern die vier σ -Bindungen des sp^3 -Hybrids, welches für die tetraedrische Anordnung der Sauerstoffatome um das Phosphoratom herum verantwortlich ist. Die freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome werden teilweise in das d_{z^2} - und das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Phosphoratoms einbezogen unter Ausbildung zweier π -Bindungssysteme, die sich in kondensierten Phosphaten durch die ganze $-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-$ -Kette hindurchziehen. Da die Elektronegativität der Kationen (Me) kleiner ist als die des Phosphors, wirken sie als Elektronendonatoren



und „drücken“ Elektronen des Sauerstoffatoms O_1 in die π -Bindung zum Phosphoratom P_1 hinüber. Dadurch wird die P_1-O_1 -Bindung stärker kovalent und verkürzt. Das P_1 -Atom sucht einen Teil der Elektronenladung an das Brückensauerstoffatom O_2 weiterzugeben, wodurch der polare Charakter der P_1-O_2 -Bindung zunimmt, die dadurch verlängert wird. Der Einfluß der Kationen sollte sich in Form einer, wenn auch geringen Verkürzung der O_2-P_2 -Bindung bemerkbar machen. Dieser Effekt zeigt sich besonders deutlich in den in

Å angegebenen Atomabständen des Natriumtriposphats $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$.



Dieser Einfluß der Kationen führt dazu, daß in Poly- und Metaphosphaten der Abstand zwischen dem Phosphoratom und dem Brückensauerstoffatom im Mittel 1,62 Å beträgt, während die übrigen P–O-Abstände mit durchschnittlich 1,49 Å deutlich kürzer sind.

In Übereinstimmung mit dem Charakter der P–O-Bindung schwankt der P–O–P-Valenzwinkel in den bisher untersuchten Strukturen nur wenig um den Mittelwert von 129° . So stehen die Ergebnisse kristallographischer Untersuchungen in gutem Einklang mit der Theorie der chemischen Bindung. [VB 714]

Die oxydative Hydrolyse der Phosphorsulfide

H. Falius, Braunschweig

GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 13. Mai 1963

Die von Treadwell und Beeli [1] und von Pernert und Brown [2] erhaltenen Ergebnisse bei der Hydrolyse der Phosphorsulfide ließen wegen eintretender Oxydoreduktionen und Isomerisierungen keine Schlüsse auf den Bau der Sulfide zu. In Gegenwart von Oxydationsmitteln sollten diese Reaktionen weitgehend unterbleiben und die in den Sulfiden vorhandenen P–P-Bindungen, deren Vorliegen durch die vor einigen Jahren gelungene röntgenographische Strukturaufklärung bewiesen wurde, sollten erhalten bleiben. Da die P–P-Bindung in den Oxosäuren des Phosphors in alkalischer Lösung recht beständig ist und um die Gegenwart fremder Ionen zu vermeiden, wurden die niederen Phosphorsulfide, P_4S_3 , P_4S_5 und P_4S_7 , in Lösungen verschiedener Alkalität mit Wasserstoffperoxyd als Oxydationsmittel hydrolysiert. Es entstanden folgende Oxosäuren des Phosphors (die Prozentangaben beziehen sich auf die eingesetzte Phosphormenge und sind ungefähre Durchschnittswerte aller Hydrolysen):

- P_4S_7 : 10 % Phosphit, 55 % Phosphat, 5 % Pyrophosphat, 25 % Hypophosphat, 5 % Triphosphat(V,IV,IV).
 P_4S_5 : 10 % Phosphit, 40 % Phosphat, 10 % Pyrophosphat, 25 % Hypophosphat, 10 % Triphosphat(V,IV,IV), 5 % Triphosphat(IV,III,IV).
 P_4S_3 : 10 % Phosphit, 35 % Phosphat, 5 % Pyrophosphat, 20 % Hypophosphat, 15 % Triphosphat(V,IV,IV), 15 % Triphosphat(IV,III,IV).

Die qualitativen und quantitativen Analysen wurden papierchromatographisch mit anschließender photometrischer Bestimmung vorgenommen. Die Beständigkeit von Phosphit und Hypophosphat in den Reaktionslösungen wurde geprüft und bewiesen. Pyrophosphat und Triphosphat(V,IV,IV) müssen nach einem ähnlichen Reaktionsmechanismus entstanden sein, wie Pyrophosphat aus Thiophosphaten unter den Bedingungen der oxydativen Hydrolyse entsteht, was näher untersucht wurde. Es bildeten sich aus Monothiophosphat 0 %, aus Dithiophosphat 16 % und aus Tetrathiophosphat 12 % Pyrophosphat (bezogen auf den Phosphor). [VB 708]

[1] Helv. chim. Acta 18, 1161 (1935).

[2] J. C. Pernert u. J. H. Brown, Chem. Engng. News 27, 2143 (1949).