

erscheinen bei 940, 753, 650, 503 und 464  $\text{cm}^{-1}$ . Die chemische Verschiebung des  $^{19}\text{F}$ -Signals liegt bei 52,39 ppm ( $\text{Cl}_3\text{CF}$  als äußerer Standard). Im Massenspektrum treten neben dem Molekülion bei  $m/e = 262$  u.a. die typischen Bruchstücke  $\text{CF}_3\text{SNSNS}$  ( $m/e = 193$ ),  $\text{CF}_3\text{SNS}$  (147),  $\text{SNS}$  (78),  $\text{CF}_3$  (69),  $\text{SN}$  (46) und  $\text{S}$  (32) auf.

Eingegangen am 28. Februar 1967 [Z 460]

[\*] Doz. Dr. Dr. A. Haas und Dipl.-Chem. P. Schott  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

## **$\text{KP}_{15}$ , ein neues Kaliumpolyphosphid**

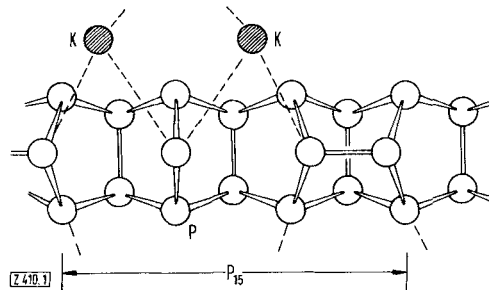
Von H. G. v. Schnering und H. Schmidt[\*]

Nach eingehendem Studium der Reaktionsbedingungen im System K/P konnten ausreichende Mengen einer schon früher beobachteten<sup>[1–4]</sup>, aber nicht näher charakterisierten roten, nadelförmig kristallisierenden Verbindung dargestellt werden. Elementaranalyse und Strukturbestimmung zeigten, daß es sich um das Kaliumpolyphosphid  $\text{KP}_{15}$  handelt.

**Darstellung, Eigenschaften:** Erhitzen von Kalium und rotem Phosphor auf 650 °C in abgeschmolzenen Quarzampullen (Länge 20 cm; Temperaturgefälle 650/200 °C); Ausbeute abhängig vom Verhältnis K:P (günstig: 5 bis 20 At.-% K); Spuren von Wasser begünstigen die Abscheidung erheblich (chemischer Transport über Phosphine?).  $\text{KP}_{15}$  scheidet sich bei 300 bis 320 °C in Form durchscheinend-rubinroter, flacher Nadeln ab. Die Verbindung ist geruchlos und an der Luft unbegrenzt beständig. Sie wird von  $\text{H}_2\text{O}$  nicht, von konzentrierten oxydierenden Säuren nur langsam abgebaut.  $\text{KP}_{15}$  zersetzt sich bei Schmelzversuchen. Zur Analyse wurden Proben im zugeschmolzenen Rohr mit Brom-Salpetersäure bei 120 °C aufgeschlossen.

**Struktur:**  $\text{KP}_{15}$  kristallisiert triklin ( $a = 23,74$ ,  $b = 9,69$ ,  $c = 7,21$  Å,  $\alpha = 116,7^\circ$ ,  $\beta = 97,5^\circ$ ,  $\gamma = 90,0^\circ$ ; Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$ ;  $Z = 4$ ) mit einer ausgeprägten Zwillingsbildung parallel (100). Die Struktur enthält nach Untersuchungen an Einkristallen längs [010] eindimensional unendliche, röhrenförmige Phosphor-Baueinheiten mit fünfeckigem Querschnitt, die man in  $\text{P}_{15}$ -Abschnitte aufteilen kann (siehe Abbildung). Von diesen 15 P-Atomen ist eines nur an zwei weitere P-Atome gebunden [ $\text{P}^\ominus$ ], während die restlichen mit drei weiteren P-Atomen verknüpft sind [ $\text{P}^\ominus$ ]. Die Kaliumatome verbinden jeweils vier ( $\text{P}_{15}$ ) $^\ominus$ -Einheiten miteinander, wodurch ein zweidimensionaler Verband parallel (100) ent-

steht. Jedes Kaliumatom besitzt 6 nähere P-Nachbarn [ $2\text{P}^\ominus$  in 3,48 Å;  $4\text{P}^\ominus$  in 3,24 oder 3,37 Å]. Berücksichtigt man auch diese Bindungen, so enthält die  $\text{P}_{15}$ -Einheit drei verschieden gebundene P-Atome: (I)  $\text{K}-\text{P}-\text{K}$ , (II)  $\text{K}-\text{P}^\ominus$ , (III)  $\text{P}^\ominus$ , wobei (I) und (II) tetraedrische und (III) pyramidale Struktur besitzen. Die P–P-Abstände betragen 2,18 bis 2,30 Å; die Bindungswinkel am Phosphor liegen zwischen 93 und 112°. Beachtet man die Sonderstellung von (I) im Zusammenhang mit den K–P-Abständen [ $d(\text{K}-\text{P}^\ominus) > d(\text{K}-\text{P}^\ominus)$ ], so kann daran gedacht werden, daß  $\text{K}^+$ - und  $\text{P}_{15}^{3-}$ -Ionen vorliegen.



Die Strukturen von  $\text{KP}_{15}$  und von  $\text{HgPbP}_{14}$ <sup>[4]</sup> [hier ist  $\text{P}^\ominus$  durch Pb ersetzt und eine P–P-Brücke gelöst] zeigen, daß bei solchen Polyphosphiden  $\text{P}_5$ -Einheiten eine Rolle spielen (siehe Abbildung). Es sei auch auf die Verbindungen  $\text{KP}_{10}$ <sup>[1]</sup> und  $\text{TiP}_5$ <sup>[5]</sup> hingewiesen, deren Aufbau noch unbekannt ist. Zusatz bei der Korrektur: Daß diese röhrenförmigen Bauelemente tatsächlich auch die Struktur des Hittorfschen Phosphors aufbauen, konnte kürzlich von Thurn und Krebs gezeigt werden<sup>[6]</sup>.

Eingegangen am 2. Januar 1967 [Z 410]

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. G. von Schnering und  
Dipl.-Chem. H. Schmidt  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
44 Münster, Hindenburgplatz 55

- [1] H. D. Korte, Dissertation, Universität Münster, 1960.
- [2] G. Gnatzmann, F. W. Dorn u. W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem. 309, 210 (1961).
- [3] H. Krebs, K. H. Müller, I. Pakulla u. G. Zürn, Angew. Chem. 67, 524 (1955).
- [4] H. Krebs u. Th. Ludwig, Z. anorg. allg. Chem. 294, 257 (1958).
- [5] H. Puff, H. Spender u. H. Gotta, Naturwissenschaften 53, 405 (1966).
- [6] H. Thurn u. H. Krebs, Angew. Chem. 78, 1101 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1047 (1966).

## **VERSAMMLUNGSBERICHTE**

Zu einer Vortragstagung zum Thema „Adsorption und Verteilung in der analytischen Chemie“ fand sich der Fachverband Analytische Chemie der Chemischen Gesellschaft in der DDR am 31. Oktober und 1. November 1966 in Leipzig zusammen.

Aus den Vorträgen:

### **Verteilung von Triphenylbleiverbindungen zwischen wäßrigen und organischen Phasen**

R. Bock und H. Deister, Mainz

Behandelt man Chloroform-Lösungen von Triphenylbleiverbindungen, z.B. Triphenylbleichlorid oder -bromid, mit alkalischen wäßrigen Lösungen, so bildet sich Triphenylbleihydroxid, welches unter weitgehender Kondensation zu Hexaphenyl-dibleioxid in der organischen Phase gelöst bleibt. Mit diesem Reagens können zahlreiche anorganische und

## **Adsorption und Verteilung**

organische Anionen aus wäßrigen Lösungen ausgeschüttelt werden (z. B.:  $\text{Cl}^\ominus$ ,  $\text{Br}^\ominus$ ,  $\text{J}^\ominus$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ).

Die Anionen lassen sich mit wäßrigem Alkali wieder aus der organischen Phase zurückextrahieren, wobei das Reagens regeneriert wird. Auf diese Weise sind Anionen-Trennungen möglich, z.B.: Selenit-Tellurit, Chlorid-Sulfat, organ. Hydroxysäuren-Aminosäuren.

### **Bestimmung von Benzoe- und Phthalsäure in Terephthalsäure durch Verteilungschromatographie**

W. Czerwinski und J. Guberska, Warschau (Polen)

Für die chromatographische Trennung und Bestimmung kleiner Mengen Benzoe- und Phthalsäure wurden Unterschiede in den Sorptionen dieser Säuren auf stark sauren Kationenaustauschern in der H-Form ausgenutzt. Die Be-