

erscheinen bei 940, 753, 650, 503 und 464 cm⁻¹. Die chemische Verschiebung des ¹⁹F-Signals liegt bei 52,39 ppm (Cl_3CF als äußerer Standard). Im Massenspektrum treten neben dem Molekülion bei $m/e = 262$ u.a. die typischen Bruchstücke CF_3SNSNS ($m/e = 193$), CF_3SNS (147), SNS (78), CF_3 (69), SN (46) und 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

KP₁₅, ein neues Kaliumpolyphosphid

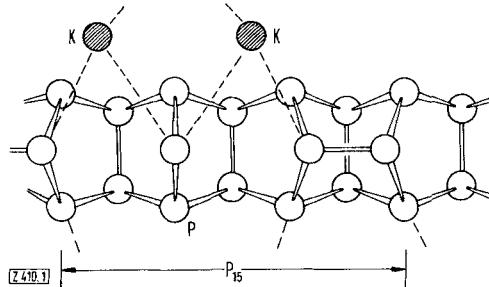
Von H. G. v. Schnering und H. Schmidt [*]

Nach eingehendem Studium der Reaktionsbedingungen im System K/P konnten ausreichende Mengen einer schon früher beobachteten^[1–4], aber nicht näher charakterisierten roten, nadelförmig kristallisierenden Verbindung dargestellt werden. Elementaranalyse und Strukturbestimmung zeigten, daß es sich um das Kaliumpolyphosphid KP₁₅ 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?). KP₁₅ 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 H₂O nicht, von konzentrierten oxydierenden Säuren nur langsam abgebaut. KP₁₅ zersetzt sich bei Schmelzversuchen. Zur Analyse wurden Proben im zugeschmolzenen Rohr mit Brom-Salpetersäure bei 120 °C aufgeschlossen.

Struktur: KP₁₅ 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 $\overline{\text{P}1}$; $Z = 4$) 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 P₁₅-Abschnitte aufteilen kann (siehe Abbildung). Von diesen 15 P-Atomen ist eines nur an zwei weitere P-Atome gebunden [P^{\ominus}], während die restlichen mit drei weiteren P-Atomen verknüpft sind [P^{\ominus}]. Die Kaliumatome verbinden jeweils vier (P₁₅)_∞-Einheiten miteinander, wodurch ein zweidimensionaler Verband parallel (100) ent-

steht. Jedes Kaliumatom besitzt 6 nähre P-Nachbarn [2P^{\ominus} in 3,48 Å; 4 P₁₅- in 3,24 oder 3,37 Å]. Berücksichtigt man auch diese Bindungen, so enthält die P₁₅-Einheit drei verschiedene gebundene P-Atome: (I) K-P-K, (II) K-P₁₅, (III) P₁₅, wobei (I) und (II) tetraedrische und (III) pyramidal 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 [$d(\text{K}-\text{P}^{\ominus}) > d(\text{K}-\text{P}_{15})$], so kann daran gedacht werden, daß K⁺- und P₁₅[−]-Ionen vorliegen.



Die Strukturen von KP₁₅ und von HgPbP₁₄^[4] [hier ist P₁₅ durch Pb ersetzt und eine P-P-Brücke gelöst] zeigen, daß bei solchen Polyphosphiden P₅-Einheiten eine Rolle spielen (siehe Abbildung). Es sei auch auf die Verbindungen KP₁₀^[1] und TiP₅^[5] hingewiesen, deren Aufbau noch unbekannt ist. Zusatz bei der Korrektur: Daß diese röhrenförmigen Bauelemente tatsächlich auch die Struktur des Hittorfischen Phosphors aufbauen, konnte kürzlich von Thurn und Krebs gezeigt werden^[6].

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. Gnutzmann, 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

Adsorption und Verteilung

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 Triphenylblei-Verbindungen, 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

organische Anionen aus wässrigen Lösungen ausgeschüttelt werden (z. B.: Cl[⊖], Br[⊖], J[⊖], CO₃^{2⊖}, AsO₄^{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-