

[vgl. dazu (8)]. Auf die nahe Verwandtschaft zur „von-Richter-Carboxylierungsreaktion“^[10] (Nucleophil: CN[−]; anionische Austrittsgruppe: NO₂[−]; hypothetische Zwischenstufe (13); Lösungsmittel Äthanol!) sei hingewiesen.

Eingegangen am 19. April 1968 [Z 778]

[1] Heterine, 11. Mitteilung. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. — 10. Mitteilung: [2].

[2] Th. Kauffmann, R. Nürnberg, J. Schulz u. R. Stabba, Tetrahedron Letters 1967, 4273.

[3] Vgl. Th. Kauffmann, Angew. Chem. 77, 557 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 543 (1965).

[4] Wahrscheinlich entsteht neben 4- auch 5-Piperidino-pyrimidin, entzieht sich aber infolge großer Zersetzlichkeit dem direkten Nachweis.

[5] (5) und (7a) sind unter den Bedingungen der Konkurrenzversuche sowie der Gaschromatographie beständig.

[6] R. Nürnberg, Dissertation, Universität Münster, voraussichtlich 1968.

[7] Th. Kauffmann, H. Fischer, R. Nürnberg, M. Vestweber u. R. Wirthwein, Tetrahedron Letters 1967, 2911, 2917.

[8] Vgl. Th. Kauffmann u. R. Nürnberg, Chem. Ber. 100, 3427 (1967).

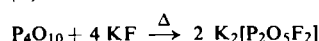
[9] F. G. Bordwell, B. B. Lampert u. W. H. McKellin, J. Amer. chem. Soc. 71, 1702 (1949).

[10] J. F. Bunnett u. R. E. Zahler, Chem. Reviews 49, 382 (1951).

Darstellung von Dikalium-difluorodiphosphat durch thermische Reaktion von Tetraphosphordekaoxid mit Kaliumfluorid

Von H. Falius^[*]

Salze der Difluorodiphosphorsäure, H₂[P₂O₅F₂], wurden erstmalig aus entsprechenden Estern dargestellt^[1]; diese Synthese geht von POCl₂F aus und verläuft über mehrere Stufen. Die thermische Reaktion zwischen P₄O₁₀ und KF führt hingegen in kurzer Zeit (ca. 1 Std.) direkt zu K₂[P₂O₅F₂] (1).



Wird ein stöchiometrisch zusammengesetztes, unter Feuchtigkeitsausschluß hergestelltes inniges Gemenge der beiden Komponenten erhitzt, setzt schon bei relativ niedriger Temperatur unter plötzlicher Verflüssigung des Gemisches spontan Reaktion ein. Das Erhitzen wird dann sofort beendet. Die Schmelze erstarrt zu einem spröden Glas, das sich nach Zerstoßen leicht in Wasser mit praktisch neutraler Reaktion löst. Durch fraktionierendes Füllen mit Äthanol läßt sich (1) rasch kristallin erhalten.

Die Umsetzung verläuft nicht nur nach der angegebenen Gleichung. Neben Difluorodiphosphat entstehen in etwa gleichen Mengen: [PO₂F₂][−] (2), [PO₃F]^{2−} (3), [P₃O₁₀]^{5−}, [P₃O₉]^{3−} und [P₄O₁₂]^{4−}. Es laufen also auch Reaktionen wie P₄O₁₀ + 4 KF → 2 K[PO₂F₂] + 2/n(KPO₃)_n (n = 3, 4) ab. Die Isolierung von (1) ist aber deshalb einfach, weil es bei der Aufarbeitung des Reaktionsprodukts allein kristallin anfällt; die Polyphosphate bilden Öle, die Fluoromonophosphate bleiben in Lösung.

Über die Eigenschaften von (1) lagen bisher keine Angaben vor. Die farblosen, doppelbrechenden Kristalle (d₄²⁰ = 2,34) werden beim Erhitzen zerstört; dabei entstehen (2), (3), [P₂O₇]^{4−} (4) und [(PO₃)_n]^{n−}. In neutraler wäßriger Lösung ist das Anion beständig. Beim Erwärmen tritt in saurer Lösung Hydrolyse zu [PO₄]^{3−} und (4) ein, in alkalischer Lösung zu (3). Difluorodiphosphat gibt mit keinem Metall-Kation schwerlösliche Niederschläge, auch nicht mit Nitron.

Das ³¹P-NMR-Spektrum der wäßrigen Lösung von (1) zeigt ein 1:1-Dublett mit J_{PF} = 943 Hz und δ = +17,8 ± 1,0 ppm bezogen auf 85-proz. H₃PO₄, extern; das ¹⁹F-NMR-Spektrum hat ebenfalls die für ein AA'XX'-System zu erwar-

tende Struktur mit J_{PF} = 940, J_{PP} = 2,5, J_{PF'} = −8, J_{FF'} = 0 Hz und δ = +72,6 ppm bezogen auf CFCl₃, extern. IR-Spektrum: 1295 st, 1160 st, 1120 m, 1045 (Sch), 1007 sst, 869 sst, 834 sst, 736 sst, 530 sst, 490 m, 463 m, 397 m, 307 st, 163 s(br), 145 s(br), 134 s(br), 98 m, 84 m. Wegen der Zuordnung und der auftretenden Kopplungen s.^[2] Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung entsprechen der Zusammensetzung (1).

Typischer Ansatz: 14,2 g P₄O₁₀ (0,05 mol) und 11,6 g KF (0,2 mol) werden, wie beschrieben, erhitzt. Zur Lösung des Reaktionsproduktes in 25 ml H₂O gibt man langsam 50 ml Äthanol, wobei ein Öl ausfällt. Weitere Zugabe von 30 ml Äthanol zur abdekantierten Lösung bewirkt wieder Bildung von wenig Öl mit wenig Kristallen. Durch eine dritte Fällung mit 75 ml Äthanol entstehen Kristalle, die aus wenig Wasser mit Äthanol umgefällt werden. Die Ausbeute (1 g = 4%) ist zwar nicht groß, doch stehen die Ausgangssubstanzen preiswert zur Verfügung. Aus analogen Ansätzen mit NaF läßt sich das Na-Salz wegen seiner Löslichkeitseigenschaften nicht isolieren.

Eingegangen am 19. April 1968 [Z 789]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Falius
Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Universität
33 Braunschweig, Pockelsstraße 4

[1] C. Stölzer u. A. Simon, Chem. Ber. 93, 1323, 2578 (1960); 96, 288 (1963).

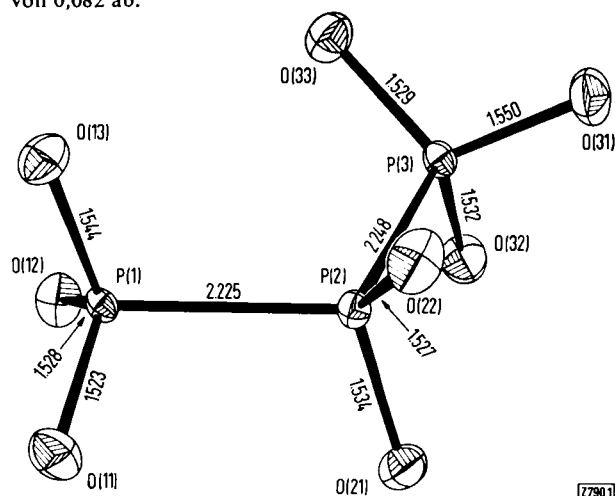
[2] C. Stölzer u. A. Simon, Z. anorg. allg. Chem. 339, 30, 38 (1965).

Die Struktur des Anions [O₃P–P(O₂)–PO₃]^{5−} im Pentanatriumtriphosphat(IV,III,IV)-14-Wasser

Von D. Mootz und H. Altenburg^[*]

Pentanatriumtriphosphat(IV,III,IV)-14-Wasser, Na₅P₃O₈·14 H₂O (1), mit drei in einer Kette direkt verbundenen Phosphoratomen wurde zuerst von Blaser und Worms dargestellt^[1]. Falius berichtete über eine einfachere Isolierung aus dem bei der Oxidation von rotem Phosphor mit Chlorit in saurem Medium anfallenden Reaktionsgemisch^[2]. Nachdem eine unvollständige Kristallstrukturanalyse^[3] eines Salzes der P₆-Ringsäure, Cs₆[(PO₂)₆]·xH₂O (2), und eine genauere^[4] des Diammoniumdihydrogenhypophosphats, (NH₄)₂H₂P₂O₆ (3), bekannt geworden sind, erschien es interessant, auch die Struktur von (1) röntgenographisch zu bestimmen.

(1) kristallisiert triklin in der Raumgruppe P $\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Strukturanalyse (3332 unabhängige Daten; Präzessionskamera mit Molybdänstrahlung) folgte üblichen Methoden (Pattersonfunktion, Fouriersynthesen, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate, Lokalisierung der Wasserstoffatome mit der Differenz-Fouriertechnik) und schloß mit einem R-Faktor von 0,082 ab.



[Z 790]