

Das thermische Verhalten von Peroxidphosphaten. III.* Lithiumperoxidphosphat und seine Hydrate

B. MALIŇÁK und J. DUŠEK

*Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Purkyně-Universität, 611 37 Brno*

Eingegangen am 26. Juli 1972

Herrn Prof. Dr. J. Trtílek zum 65. Geburtstag

Durch die Reaktion einer Lösung von $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$ bei günstigen Bedingungen wurde sehr reines $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bereitet. Mittels der Differential- und der thermogravimetrischen Analysen (DATA) wurde festgestellt, daß das Abspalten von 3,5 Mol H_2O von diesem Salz unterhalb der Temperatur von 140°C geschieht. Im Bereich von $150-160^\circ\text{C}$ kann die Existenz von $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ verzeichnet und bestätigt werden. Analog wie das Tetrahydrat von Lithiumperoxidphosphat, spaltet dieses Hydrat bei 270°C in einem exothermischen Vorgang aktiven Sauerstoff ab, wobei $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ gebildet wird. Die Zersetzung dieses Hemihydrats zum wasserfreien $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ist bei ungefähr 500°C beendet. In diesem Sinne ist das thermische Verhalten von $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ analog dem von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

The reaction of a solution of $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ with $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$ under favourable conditions yields very pure $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Applying the methods of differential and thermogravimetric analyses (DATA) it has been found that the release of 3.5 moles H_2O from this salt takes place at the temperature not higher than 140°C . In the region of $150-160^\circ\text{C}$ the existence of $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ can be evidenced. Analogously as the tetrahydrate of lithium peroxidphosphate, also this hydrate liberates active oxygen in an exothermic process at 270°C , leading to the formation of $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. The decomposition of this hemihydrate to the anhydrous $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ is completed at about 500°C . The thermal behaviour of $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is in this sense analogous to that of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Ziel dieser Arbeit war die Bereitung des sehr reinen Hydrats $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und das Studium seines thermischen Verhaltens. Nach den Methoden von *Crutchfield* und *Edwards* [1] und anderer Autoren [2], die die Hydrolyse von Peroxidphosphaten studierten, wurde $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zuerst von *Chulski* [3] durch Konversion aus $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$ bereitet. *Crutchfield* [4] behauptet in seiner Arbeit, daß $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bei Erhitzen auf 200°C Sauerstoff abgibt. Das thermische Verhalten dieses Salzes wurde mit der Methode der DATA [5] bis nun nicht untersucht.

* II. Mitteilung; Vergl. Lit. [11].

Experimenteller Teil

Chemikalien und Methoden

$\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurde durch Umsetzung der gesättigten Lösungen von $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$ bereitet. Zu diesem Zweck wurde $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mittels Reaktion von Li_2CO_3 (p. a.) und einer wäßrigen Lösung von HClO_4 (p. a.) gewonnen und durch mehrfach wiederholte Kristallisation gereinigt. $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$ wurde elektrolytisch bereitet [6]. Zu dieser elektrolytischen Darstellung muß K_2CrO_4 als Depolarisator verwendet werden, das nicht einmal durch vielfache Rekrystallisation aus dem Präparat entfernt werden kann [7], was die Bereitung von reinem $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ erschwert. Die Umsetzung der gesättigten Lösungen von $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$, Reinheit 99,5%, in äquivalentem Verhältnis, wurde bei 0°C durchgeführt, das ausgeschiedene Perchlorat KClO_4 wurde abfiltriert und das Lithiumperoxodiphosphat mittels redestilliertem Methanol aus dem Filtrat ausgefällt. Weitere Rekrystallisation von der Mischung Methanol—Wasser im Verhältnis von 2:1 ergibt Lithiumsalz, das frei von Chromationen ist, jedoch 0,5–1% $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$ enthält. Zur gesättigten Lösung dieses auf 0°C abgekühlten Präparates wurde ungefähr die 1,5-fache Menge von $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hinzugefügt. Der Niederschlag, der sich bildete und der überwiegend KClO_4 enthielt, wurde dann abfiltriert. Das Filtrat enthielt $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_8$ und LiClO_4 . Mit Rücksicht auf die gute Löslichkeit von LiClO_4 in Methanol [8] wurde es möglich, durch wiederholte Kristallisation aus der Methanol—Wasser-Mischung im Verhältnis von 2:1, beide Lithiumsalze quantitativ separieren. Nach vollkommenem Waschen des kristallinen Niederschlags mit Methanol und Trocknen im Exsikkator über P_4O_{10} , wurde ein sehr reines $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in einem durchschnittlichen Ertrag von 30% gewonnen.

Für $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (289,76) berechnet: 9,57% Li, 21,23% P, 5,52% O_{akt} , 24,86% H_2O ; gefunden: 9,55% Li, 21,24% P, 5,52% O_{akt} , 24,88% H_2O . Der Kaliumgehalt betrug 0,003%.

Die analytische Bestimmung des Phosphors und des aktiven Sauerstoffs wurde nach *Simon* und *Richter* [9] durchgeführt, die von Lithium und Kalium erfolgte mit dem Flammenphotometer Zeiss III. Das Wasser wurde teils thermogravimetrisch bestimmt, teils nach Glühen der Proben auf 600°C, berechnet.

Zum Untersuchen des thermischen Verhaltens von $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und seiner Zersetzungsprodukte wurde ein Derivatograph Typ OD-101 verwendet [10]. Als Vergleichsmaterial diente Al_2O_3 , gegläht im Pt-Tiegel mit einem inneren Durchmesser von 12 mm, in statischer Luftatmosphäre. Die chromatographische Analyse wurde in gleicher Weise durchgeführt, wie in der vorhergehenden Arbeit [11]. Die Röntgenogramme des pulverförmigen $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und seiner Zersetzungsprodukte wurden mit dem Apparat „Mikrometa 2“ in einer Guinier—de Wolf-Kammer gewonnen, unter Benützung von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, 30 kV Spannung und 24 mA Intensität, bei einer Expositionsdauer von 12 Stunden.

Ergebnisse und Diskussion

Die thermische Zersetzung von $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, die in den gegebenen Bedingungen bis zu 600°C verfolgt wurde, zeigt einen komplizierteren Verlauf als erwartet. Aus dem Thermogramm (Abb. 1) geht hervor, daß das Abspalten der 3,5 Mol Kristallwasser bei ungefähr 50°C einsetzt und bei 140°C beendet ist, was sowohl durch den entsprechenden Gewichtsverlust auf der TG-Kurve, als auch auf der DTG-Kurve angezeigt wird und auch einen ausgeprägten endothermen Effekt auf der DTA-Kurve mit einem Minimum

bei 100°C bewirkt. Bei einer Temperatur von 200°C macht sich ein ausgeprägter exothermischer Effekt bemerkbar, der auf der DTA-Kurve mit einem Maximum bei 270°C verzeichnet wird. Der Gewichtsverlust entspricht nur dem Abspalten des aktiven Sauer-

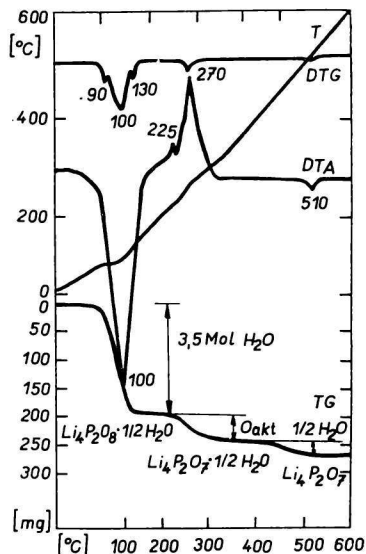


Abb. 1. Thermogramm von $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
Einwaage 0,9000 g, t 600°C, 2,5°/min.
Empfindlichkeit: DTA 1/15, TG 500 mg,
DTG 1/7.

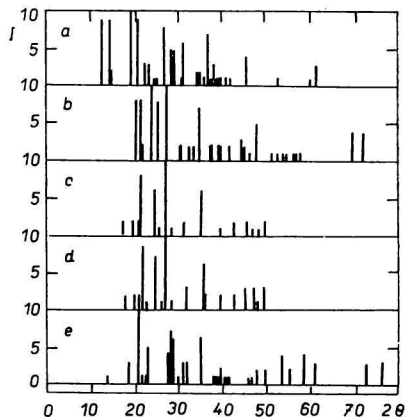


Abb. 2. Die Diffraktogramme von a)
 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; b) $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$;
c) $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$; d) $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (500°C);
e) $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (600°C).

stoffs. Eine weitere Gewichtsveränderung, die auf der TG-Kurve im Temperaturbereich von 300–500°C zu beobachten ist, entspricht der Abgabe von 0,5 Mol H_2O und der Bildung von $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Durch Erhitzen von $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ auf 140–160°C kann also $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ gewonnen werden.

Für $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (226,70) berechnet: 12,24% Li, 27,32% P, 7,05% O_{akt} , 3,97% H_2O ;
gefunden: 12,20% Li, 27,31% P, 7,06% O_{akt} , 4,00% H_2O .

Das Thermogramm dieses Salzes weist alle Effekte auf, die auf dem Thermogramm von $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nach Erhitzen auf 160°C zu finden sind. Der kleine endotherme Effekt mit dem Minimum bei 225°C ist der polymorphen Umwandlung auf $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ zuzuschreiben, das nach der Abspaltung von aktivem Sauerstoff sowohl aus dem Tetrahydrat, als auch aus dem Hemihydrat des Lithiumperoxodiphosphats entsteht. Das Thermogramm von $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ bestätigte gleichfalls die Annahmen, die aus dem Thermogramm von $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ folgen. Der endotherme Effekt mit einem Minimum bei 510°C kann der polymorphen Umwandlung auf $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ zugesprochen werden, das sich nach Abgabe des 0,5 Mol H_2O bildet.

Für $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (210,70) berechnet: 13,17% Li, 29,40% P, 4,27% H_2O ; gefunden: 13,14% Li, 29,40% P, 4,25% H_2O .

Außer den schon besprochenen Effekten auf den DTA- und TG-Kurven des Thermogramms von $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 1), wurden auf der DTG-Kurve (die eine Derivation der TG-Kurve darstellt) sehr markante Minima beobachtet, u. zw. bei 90, 100 und 130°C.

Obwohl es uns nicht gelang, die diesen Minima entsprechenden Knicke und Plateaus auf der TG-Kurve, bzw. ihre Effekte auf der DTA-Kurve in dem Thermogramm bis zu 150°C (bei einem Temperaturanstieg von 1,25°C/min und einem Programm von 100 Minuten) deutlicher zu verzeichnen, durch den Vergleich der DTG-Kurve mit dem Gewichtsverlust auf der TG-Kurve kann trotzdem festgestellt werden, daß das Minimum bei 90°C ungefähr 1 Mol H₂O, bei 100°C 3 Mol und bei 130°C 0,5 Mol H₂O entspricht. Gleichermaßen kann die Vermutung einer möglichen Existenz von Li₄P₂O₈ · 3H₂O und Li₄P₂O₈ · H₂O ausgesprochen werden.

Die neugewonnenen Hydrate Li₄P₂O₈ · 1/2H₂O und Li₄P₂O₇ · 1/2H₂O wurden auch durch ihre Diffraktogramme charakterisiert (Abb. 2b, c). Ein Vergleich des Diffraktogramms von Li₄P₂O₇ · 1/2H₂O, das durch Erhitzen von Li₄P₂O₈ · 4H₂O auf 300°C entstanden ist, mit dem des wasserfreien Li₄P₂O₇, das bei ungefähr 500°C aus Li₄P₂O₇ · 1/2H₂O gewonnen wurde, vor der polymorphen Umwandlung auf Li₄P₂O₇ (510°C) zeigte, daß die Hauptreflexflächen beider polykristallinen Stoffe erhalten bleiben, daß es also zu keiner strukturellen Veränderung kam. Auf Grund dieser Feststellung kann der Vermutung Ausdruck verliehen werden, daß es sich bei Li₄P₂O₇ · 1/2H₂O nicht um Kristallwasser handelt, sondern eher ein „Käfigeffekt“ auftritt. Versuche, dieses Wasser abzuspalten, blieben auch im Hochvakuum von 5 · 10⁻⁵ Torr und bei der Temperatur von kochendem Methanol während 8–10 Stunden erfolglos.

Eine analog wie in früheren Arbeiten [11] durchgeführte chromatographische Analyse ergab nur Fiecke, die entweder den Ionen P₂O₈⁴⁻ (für Peroxodiphosphat) oder den Ionen P₂O₇⁴⁻ (für Diphosphat) zuzuschreiben sind.

Aus dem Verlauf des thermischen Verhaltens von Li₄P₂O₈ · 4H₂O kann eine Analogie zum thermischen Verhalten von Na₄P₂O₈ · 6H₂O [12] ersehen werden. Im Hinblick auf weitere experimentelle Ergebnisse auch bei anderen Hydraten von Peroxodiphosphaten [13] kann festgestellt werden, daß das thermische Verhalten dieser Hydrate einen allgemeinen Charakter zeigt.

Literatur

1. Crutchfield, M. M. und Edwards, J. O., *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 3533 (1960).
2. Goh, S. H., Heslop, R. B. und Lethbridge, J. W., *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 1302.
3. Chulski, T., *Ph. D. Thesis*. Michigan State University, 1953; zitiert aus [1, 2].
4. Crutchfield, M. M., *Peroxide Reaction Mechanisms*. S. 64. (Ed. J. O. Edwards.) Interscience, New York 1962.
5. Mackenzie, R. C., *Talanta* **16**, 1227 (1969).
6. Fichter, F. und Gutzwiller, F., *Helv. Chim. Acta* **11**, 325 (1928).
7. Simon, A. und Richter, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **304**, 1 (1960).
8. Pljuščev, V. E. und Stepin, B. D., *Chimija i tehnologija sojedinjeni litija, rubidija a cezija*. (Chemie und Technologie der Verbindungen von Lithium, Rubidium und Cäsium.) S. 61. Izd. Chimija, Moskau 1970.
9. Simon, A. und Richter, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **302**, 165 (1959).
10. Paulik, E., Paulik, J. und Erdey, L., *Chem. Tech.* (Berlin) **14**, 533 (1962).
11. Maliňák, B., Toužín, J., Kočanová, N. und Havelková, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **36**, 3795 (1971).
12. Maliňák, B. und Kolářová, J., *Chem. Zvesti* **24**, 257 (1970).
13. Maliňák, B., *VII. Gesamtstaatliche Konferenz über anorganische Chemie*, S. 2. September 1971, Prag. Zusammenfassung der Vorträge.

Übersetzt von T. Guttmanová