

THERMISCHE KONDENSATION VON ALKALIHYDROGENPHOSPHATEN UND -HYDROGENARSENATEN

K.DOSTÁL, P.FUKANOVÁ und L.MEZNÍK

Institut für anorganische Chemie, Purkyně-Universität, Brno

Eingegangen am 19. April 1971

Wie bei gleichzeitiger Verwendung der Derivationsthermogravimetrie und der thermischen Differentialanalyse festgestellt wurde, kondensieren, ähnlich wie K_2HPO_4 und K_2HAsO_4 , auch Rb_2HAsO_4 und Cs_2HAsO_4 in zwei Stufen unter Bildung eines kristallinen Zwischenproduktes der Zusammensetzung $Me_4As_2O_7 \cdot 2 Me_2HSO_4$, das bei höherer Temperatur in das entsprechende Diarsenat übergeht. Natrium-, Rubidium- und Cäsiumhydrogenphosphat, sowie Natriumhydrogenarsenat spalten das Konstitutionswasser in einer Stufe ab. Bei der thermischen Entwässerung des K_2HPO_4 bildet sich in Gegenwart von Wasserdampf durch topochemische Reaktionen vorübergehend Triphosphat. Mit Hilfe der DTA-Methode wurden die Phasenänderungen der Alkalidiphosphate und -diarsenate untersucht.

Alkalidihydrogenphosphate und -dihydrogenarsenate weisen merkliche Unterschiede in ihrem thermischen Verhalten auf¹. Dies wird einerseits durch den komplexen Charakter der gleichzeitig verlaufenden Vorgänge, andererseits durch die unterschiedliche Stabilität der entstehenden Kondensationszwischenprodukte verursacht. Auch die Alkalihydrogenphosphate und -hydrogenarsenate, bei deren Kondensationsendprodukten es sich um die entsprechenden Diphosphate, bzw. Diarsenate handelt, verhalten sich bei der thermischen Entwässerung nicht vollkommen gleichartig. Während Natrium²- und Cäsiumhydrogenphosphat³ beim Erhitzen in freier Atmosphäre das Konstitutionswasser unter direkter Bildung der Diphosphate $Na_4P_2O_7$ und $Cs_4P_2O_7$ kontinuierlich abspalten, verläuft die Kaliumhydrogenphosphatkondensation unter gleichen Bedingungen in zwei Stufen⁴. Es bildet sich dabei ein kristallines Zwischenprodukt der Zusammensetzung $K_4P_2O_7 \cdot 2 K_2HPO_4$, das auch aus der wäßrigen Lösung von K_2HPO_4 und $K_4P_2O_7$, ggf. durch Partialhydrolyse von $K_4P_2O_7$ mittels Wasserdampfs hergestellt werden kann und das beim Erhitzen über 340°C in $K_4P_2O_7$ übergeht⁵⁻⁸. In zwei Stufen kondensiert auch Kaliumhydrogenarsenat⁹ unter Bildung von $K_4As_2O_7 \cdot 2 K_2HAsO_4$ als Zwischenprodukt¹⁰.

In der vorliegenden Arbeit wurde unter gleichzeitiger Verwendung der Derivationsthermogravimetrie und der thermischen Differentialanalyse die thermische Kondensation sämtlicher Alkalihydrogenphosphate und -hydrogenarsenate (mit Ausnahme der bisher nicht beschriebenen Salze Li_2HPO_4 und Li_2HAsO_4) namentlich mit Rücksicht auf die thermische Stabilität der fallweise sich bildenden Kondensationszwischenprodukte und zwecks Feststellung der bisher nichtbeschriebenen Phasenänderungen der Alkalidiphosphate und -diarsenate untersucht.

EXPERIMENTELLER TEIL

Herstellung der Ausgangssubstanzen. Alkalihydrogenphosphate und -hydrogenarsenate wurden aus wäßrigen Dihydrogenphosphat- und Dihydrogenarsenatlösungen unter Zugabe einer äquivalenten Menge des entsprechenden Hydroxids bei Verwendung von Thymolphthalein und Einengen zur Kristallisation gewonnen. Die aus gekühlten, übersättigten Lösungen nach längerem Stehenlassen ausgeschiedenen Kristalle wurden nach Absaugen mit Methanol und Äther gewaschen und bei vermindertem Druck im Exsikkator über P_4O_{10} getrocknet. Unter diesen Bedingungen wurden Cäsiumhydrogenphosphat und -hydrogenarsenat in Übereinstimmung mit der Literatur^{3,11} als Monohydrate gewonnenen, während Rubidiumhydrogenphosphat und -hydrogenarsenat zum Unterschied von den Literaturangaben^{12,13} in Form von Dihydraten isoliert wurden.

Analytische Methoden. Die Alkalimetalle wurden mit Hilfe der Flammenphotometrie, der Phosphorgehalt gravimetrisch als $Mg_2P_2O_7$ und der Arsengehalt jodometrisch¹⁴ bestimmt. Durch Analysen der bisher nicht beschriebenen Verbindungen wurden folgende Ergebnisse ermittelt: Für $Rb_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ (303,0) berechnet: 10,20% P; 56,20% Rb; 11,93% H_2O (kristall.); gefunden: 10,19% P; 56,00% Rb; 11,70% H_2O (kristall.). Für $Rb_2HAsO_4 \cdot 2H_2O$ (346,9) berechnet: 21,60% P; 49,30% Rb; 9,66% H_2O (kristall.); gefunden: 21,78% P; 49,20% Rb; 9,28% H_2O kristall. Für $2Rb_2HAsO_4 \cdot Rb_4As_2O_7$ (1225,5) berechnet: 24,45% As; 55,80% Rb; gefunden: 24,26% As; 55,35% Rb. Für $2Cs_2HAsO_4 \cdot Cs_4As_2O_7$ (1604,9) berechnet: 18,67% As; 66,25% Cs; gefunden: 18,65% As; 66,50% Cs.

Zur thermographischen Untersuchung der Alkalihydrogenphosphat und -hydrogenarsenat-entwässerung und der Phasenänderungen der Diphosphate und Diarsenate wurde der Apparat „Derivatograf“ (Orion, Budapest) herangezogen¹¹. Die Proben wurden in der Atmosphäre trockenen Stickstoffs bei konstant steigender Temperatur von 5°/min erhitzt, wobei die Registrierempfindlichkeit bei der thermischen Differentialanalyse (DTA) 1,5 und die Empfindlichkeit bei der Derivationsthermogravimetrie (DTG) 1/10 betrug. Die Temperaturen der einzelnen thermischen Effekte im Temperaturbereich über 200°C wurden mit einer Genauigkeit von $\pm 5^\circ C$ bestimmt. Die Kondensationsprodukte wurden auf Grund von Röntgenogrammen und Infrarotspektren charakterisiert. Die Röntgenogramme von pulverförmigen Proben wurden in der Guinier de-Wolfschen Kammer unter Verwendung der $Cu-K_\alpha$ -Strahlung bei 30 kV, 25 mA und einer Expositionsdauer von 8 Stunden angefertigt. Die Infrarotspektren der in Nujol suspendierten Proben wurden mittels des Apparates UR-20 (Zeiss, Jena) im Bereich von $400-3600\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Die Zusammensetzung und Reinheit der Hydrogenphosphatkondensationsprodukte wurden mit Hilfe der Papierchromatographie überprüft¹⁵.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Tabelle I beinhaltet die ermittelten Temperaturen, bei denen die Alkalihydrogenphosphate und -hydrogenarsenate in ihrem Kristallwasser schmelzen, sowie die Temperaturen, bei denen vollständiges Abspalten des Kristallwassers aus diesen Salzen erfolgt.

Die erwähnten Hydrate wurden durch Erhitzen auf die in der zweiten Kolonne der Tabelle I angegebenen Temperaturen in wasserfreie Salze übergeführt, deren Kondensationsverlauf gleichzeitig thermogravimetrisch, mittels Derivationsthermogravimetrie und mit Hilfe der Methode der thermischen Differentiationsanalyse kontrolliert wurde. In der dritten Kolonne der Tabelle I wurden diejenigen Temperaturen angegeben, bei denen sich bei den untersuchten Hydrogensalzen Kondensationszwischenprodukte der Zusammensetzung $Me_4P_2O_7 \cdot 2Me_2HPO_4$ ggf. $Me_4As_2O_7 \cdot 2Me_2HAsO_4$ bilden. In der vierten Kolonne dieser Tabelle sind die Temperaturen angegeben, bei denen eine vollkommene Abspaltung des Konstitutionswassers erfolgt unter Bildung

von Diphosphaten oder Diarsenaten. In beiden angeführten Kolonnen der Tabelle I handelt es sich um die Temperaturen, die den endothermen Minimumswerten auf den DTA-Kurven entsprechen.

Wie aus den gewonnenen Thermogrammen hervorgeht, kondensieren bei den angeführten Versuchsbedingungen sämtliche untersuchten Hydrogenphosphate mit Ausnahme von K_2HPO_4 in einer Stufe, während bei den Hydrogenarsenaten eine einstufige Kondensation lediglich beim Na_2HAsO_4 erfolgt, das bei $195^\circ C$ direkt in Natriumdiarsenat übergeht. Von Guerin und Mitarbeitern¹⁶ wird für die Bildung von $Na_4As_2O_7$ aus Na_2HAsO_4 eine Temperatur von $220^\circ C$, von Thilo und Plaetschke¹⁷ eine solche von $280^\circ C$ angeführt. Rubidium- und Cäsiumhydrogenarsenat spalten ähnlich wie K_2HAsO_4 (siehe⁸) zuerst einen Teil ihres Konstitutionswassers unter Bildung der Zwischenprodukte $Rb_4As_2O_7 \cdot 2 Rb_2HAsO_4$ und $Cs_4As_2O_7 \cdot 2 Cs_2HAsO_4$ ab. Das Rubidiumsalz dieses Typs gibt ein charakteristisches, in Abb. 1 veranschaulichtes Pulverdiagramm; am Röntgenogramm des Cäsiumsalzes treten nur einige diffuse Linien auf.

In den Infrarotspektren des $Rb_4AsO_7 \cdot 2 Rb_2HAsO_4$ und $Cs_4As_2O_7 \cdot 2 Cs_2HAsO_4$ befinden sich die für die Ionen $As_2O_7^{4-}$ und $HAsO_4^{2-}$ charakteristischen Absorptionsbanden. Diese Spektren stimmen im wesentlichen mit den Infrarotspektren mechanischer Gemische des Rubidium- oder Cäsiumdiarsenats und -hydrogenarsenats überein, wobei jedoch die den Valenzschwingungen der As—O-Bindungen entsprechenden Banden bei etwas niedrigeren Wellenzahlwerten liegen, als dies in den Spektren der einfachen Salze $Me_4As_2O_7$ und Me_2HAsO_4 (Me = Rb, Cs) der Fall ist.

TABELLE I

Temperaturwerte der Dehydratation und Kondensation von Alkalihydrogenphosphaten und -arsenaten

Salz	Schmelzen in Kristallwasser bei $^\circ C$	Vollständige Kristallwasser- abgabe bei $^\circ C$	Bildung des	Bildung des
			Kondensations- zwischenproduktes $Me_4X_2O_7 \cdot$ $2 Me_2HXO_4$ (X = P, As) bei $^\circ C$	Kondensations- endproduktes $Me_4X_2O_7$ (X = P, As) bei $^\circ C$
$Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$	70	130	—	260
$K_2HPO_4 \cdot 3 H_2O$	45	140	260	375
$Rb_2HPO_4 \cdot 2 H_2O$	95	125	—	376
$Cs_2HPO_4 \cdot H_2O$	70	200	—	391
$Na_2HAsO_4 \cdot 7 H_2O$	40	105	—	195
$K_2HAsO_4 \cdot 3 H_2O$	70	155	170	370
$Rb_2HAsO_4 \cdot 2 H_2O$	80	155	205	390
$Cs_2HAsO_4 \cdot H_2O$	75	180	269	378

Die Kondensation der Alkalihydrogenarsenate beginnt bei merklich niedrigeren Temperaturen als dies bei den entsprechenden Hydrogenphosphaten beobachtet wird. Demzufolge ist, wie auch von Brun und Mitarbeitern¹⁰ erwähnt wird, der Temperaturbereich, in dem die Verbindung $K_4As_2O_7 \cdot 2 K_2HAsO_4$ existiert, unter gleichen Bildungsbedingungen größer als bei den analogen Phosphorverbindungen. Vollständige Umsetzung von K_2HPO_4 zu $K_4P_2O_7$ erfolgt bei ungefähr $375^\circ C$, also bei einer niedrigeren Temperatur, als von Terem und Akalan¹⁸ sowie Saibova und Mitarbeitern¹⁹ angeführt wird. Für die Kondensation von Cs_2HPO_4 zu $Cs_4P_2O_7$ wird von Osterheld und Markowitz³ eine Temperatur von $339^\circ C$ angegeben.

Erwartungsgemäß wird der bei der thermischen Kondensation der Alkalihydrogenphosphate und -hydrogenarsenate beobachtete Verlauf im erheblichen Maß vom Wasserdampfpartialdruck beeinflusst. Dies bestätigte sich in der von uns durchgeführten thermischen K_2HPO_4 - und K_2HAsO_4 -Kondensation. In der Atmosphäre trockenen Stickstoffs spaltet sich das Konstitutionswasser in zwei Stufen ab. Werden jedoch diese Salze in der Wasserdampf mit einem Partialdruck von 17 Torr enthaltenden Atmosphäre erhitzt, weist deren thermogravimetrische Kurve

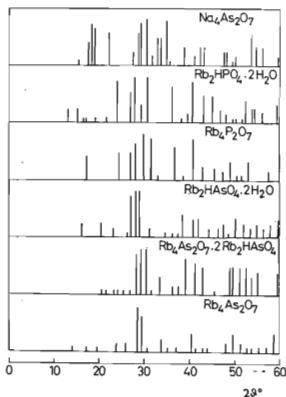


ABB. 1

Röntgenstrichdiagramme (nach Guinier-Aufnahmen) des Natriumdiansenats und der Rubidiums Salze $Rb_2HPO_4 \cdot 2 H_2O$, $Rb_4P_2O_7$, $Rb_2HAsO_4 \cdot 2 H_2O$, $Rb_4As_2O_7 \cdot 2 Rb_2HAsO_4$ α - $Rb_4As_2O_7$

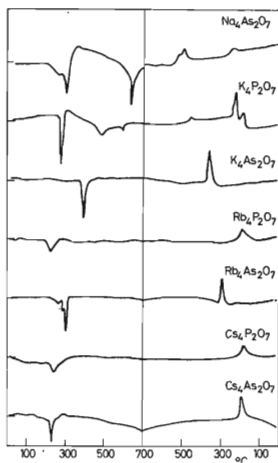


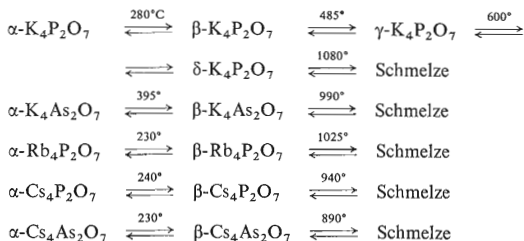
ABB. 2

DTA-Kurven der Alkalidiphosphate und Diarsenate (Temperaturanstieg $5^\circ C/min$).

im Bereich von 200–400°C drei Haltepunkte auf, während bei einer Wasserdampf-tension von 55 Torr der Verlauf der K_2HPO_4 - und K_2HAsO_4 -Kondensation noch komplizierter ist. In den aus K_2HPO_4 durch thermische Entwässerung unter Einwirkung von Wasserdampf mit dem angeführten Partialdruck gewonnenen Kondensationszwischenprodukten wurden neben Mono- und Diphosphationen stets auch die Gegenwart von durch topochemische Reaktionen vorübergehend entstehenden Triphosphationen chromatographisch nachgewiesen. Als Kondensationsendprodukt bildete sich auch unter diesen Bedingungen reines $K_4P_2O_7$ oder $K_4As_2O_7$.

Wie aus den DTA-Kurven hervorgeht, weisen Natriumdiphosphat und Kaliumdiarsenat bei 395°C eine Modifikationsänderung auf. Mit der Detailuntersuchung der polymorphen Formen des Natriumdiphosphats beschäftigten sich Morey und Mitarbeiter²⁰ und weitere Autoren¹⁷, weshalb wir dieser Frage beim $Na_4P_2O_7$ keine besondere Aufmerksamkeit schenkten. Bei anderen Alkalidiphosphaten und -diarsenaten wurden von uns thermoanalytische Differentialmessungen im Temperaturbereich oberhalb 20°C durchgeführt. Die entsprechenden DTA-Kurven befinden sich in Abb. 2. Im linken Teil dieser Abbildung sind die beim Temperaturanstieg (10°C/min) gewonnenen Kurven, im rechten Teil die beim spontanen Erkalten der erhitzten Proben im ausgeschalteten Ofen gewonnenen DTA-Kurven ersichtlich.

Wie aus dem Charakter der DTA-Kurven bei steigender Temperatur hervorgeht, handelt es sich bei allen untersuchten Alkalidiphosphaten und -diarsenaten um polymorphe Substanzen. Der Verlauf der beim Abkühlen gewonnenen Kurven deutet darauf hin, daß sämtliche bei $K_4P_2O_7$, $K_4As_2O_7$, $Rb_4P_2O_7$, $Cs_4P_2O_7$ und $Cs_4As_2O_7$ festgestellte polymorphe Änderungen reversibel sind. Beim $K_4P_2O_7$ erfolgt beim Abkühlen der erhitzten Proben bei den gegebenen Versuchsbedingungen eine erhebliche Verschiebung der Rückbildung der einzelnen Modifikationen dieser Substanz nach den niedrigeren Temperaturwerten hin. Im Folgenden wird eine Übersicht der bei den erwähnten Diphosphaten und Diarsenaten beobachteten polymorphen Änderungen zusammen mit deren gleichfalls mit Hilfe des DTA festgestellten Schmelzpunkten gegeben.



Die gefundene Temperatur, bei der die Modifikationsänderung des $\text{Cs}_4\text{P}_2\text{O}_7$ erfolgt, stimmt mit den Angaben von Osterheld und Markovitz³ (238°C) gut überein. Der von uns ermittelte Schmelzpunkt dieser Substanz ist jedoch um 25°C niedriger als der von den erwähnten Autoren festgestellte. Ebenso wurde beim $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$ von uns ein etwas niedrigerer Schmelzpunkt (830°C) als von Bombelli²² (850°C) gefunden.

Auf der DTA-Kurve des $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$ (Abb. 2) befinden sich analog wie auf der Kurve des $\text{Rb}_4\text{As}_2\text{O}_7$ (Verbindung mit dem Schmelzpunkt 995°C) bei Temperaturen um 290°C neben markanten endothermen Effekten noch weitere, verhältnismäßig wenig ausgeprägte Effekte dieser Art, die jedoch auf den Abkühlungskurven dieser Verbindungen bereits nicht mehr auftreten. Die Röntgenogramme der abgekühlten Proben $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$ und $\text{Rb}_4\text{As}_2\text{O}_7$ stimmen jedoch vollkommen mit denen, die vor dem Erhitzen dieser Diarsenate angefertigt wurden, überein.

Das Schema der polymorphen Änderungen von $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$ und $\text{Rb}_4\text{As}_2\text{O}_7$ kann erst auf Grund ihrer Untersuchung bei Verwendung einer Röntgenhochtemperaturkammer aufgestellt werden.

LITERATUR

1. Thilo E.: *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.* Vol. 4 S. 1. Academic Press, New York 1962.
2. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, System Nr. 21 (Ergänzungsband) 8. Aufl. S. 1584. Verlag Chemie, Weinheim 1967.
3. Osterheld R. K., Markowitz H. M.: *J. Phys. Chem.* 60, 863 (1956).
4. Osterheld R. K., Audrieth L. F.: *J. Phys. Chem.* 56, 38 (1952).
5. Brun G.: *Rev. Chim. Min.* 4, 856 (1967).
6. Silber P., Brun G.: *Compt. Rend.* 256, 4223 (1963).
7. Silber P., Brun G.: *Compt. Rend.* 261, 5512 (1965).
8. Brun G., Silber P., Maurin P., Maurin M.: *Bull. Soc. Chim. France* 1968, 1781.
9. Duc Mauge C.: *Ann. Chim. (Rome)* 13, 815 (1958).
10. Brun G., Peltriaux B., Maurin M.: *Compt. Rend.* 268, 171 (1969).
11. Paulik F., Paulik J., Erdey L.: *Z. Anal. Chem.* 160, 241 (1958).
12. Berg E.: *Ber.* 34, 4182 (1901).
13. Bouchonnet A.: *Compt. Rend.* 144, 642 (1907).
14. Kolthoff I. M.: *Pharm. Weekblad* 58, 727 (1921).
15. Grunze H., Thilo E.: *Sitzber. Deutsch. Akad. Wiss., Berlin, Kl. Chem.* 1953, Nr. 5.
16. Guerin H., Masson J., Mathat P., Bulitrop R., Duc-Mague C., Martin R., Mas R.: *Bull. Soc. Chim. France* 1953, 440.
17. Thilo E., Plaetschke I.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 260, 315 (1949).
18. Terem H. U., Akalan S.: *Istanbul Üniv. Fen. Fak. Medmuasi, Ser. A* 14, 128 (1949); *Zentralblatt* 1950, 166.
19. Saibova M. S., Parpijev N. A., Taubajeva U., Nabijev M. U.: *Uzb. Chim. Ž.* 11, 12 (1967); *Chem. Abstr.* 67, 47658 (1967).
20. Morey G. W., Boyd F. R., England J. L., Cheu W. T.: *J. Am. Chem. Soc.* 77, 5003, 5008 (1955).
21. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, System Nr. 21, 8. Aufl. S. 1612. Verlag Chemie, Weinheim 1967.
22. Bombelli A. A.: *Annales Assoc. Quim. Arg.* 26, 121 (1938).

Übersetzt von K. Grundfest.