

Zur Chemie der kondensierten Phosphate und Arsenate. XXXIII<sup>1)</sup>

## Zum Wirkungsmechanismus von Phosphatkatalysatoren bei der Dehydratisierung von Alkoholen

VON ANNELESE WINKLER UND ERICH THILO

Mit 3 Abbildungen

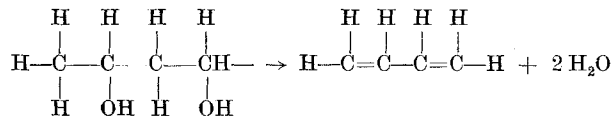
*Herrn Professor Dr. L. Wolf zum 65. Geburtstage gewidmet*

### Inhaltsübersicht

Es wird gezeigt, daß nur solche kondensierten Natriumphosphate die Dehydratisierung von Äthanol- und Butanoldampf zu Olefinen katalysieren, die mittelständige  $\text{HPO}_3$ -Gruppen tragen. Im Verlauf der Reaktion werden diese teilweise oder vollständig in Form von  $\text{R}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{RH}_2\text{PO}_4$  oder  $\text{H}_3\text{PO}_4$  herausgespalten und mit dem Alkohol verflüchtigt. Ob auch Triäthyl- bzw. Tributylphosphat entsteht, konnte mit dem angewendeten papierchromatographischen Nachweisverfahren nicht festgestellt werden, da es sich bei der Herstellung der Papierchromatogramme verflüchtigt. Mit diesen Beobachtungen in Einklang stehende Reaktionsmechanismen werden diskutiert. Auf Grund der Tatsache, daß auch bestimmte „neutrale“ kondensierte Phosphate die Dehydratisierung von Butanoldampf katalysieren, wird gezeigt, daß die Alkoholysereaktionen von P—O—P-Bindungen der Primärschritt der Dehydratisierungsreaktion sein müssen. Die dabei entstehenden Ester bzw. Estersalze der Phosphorsäure werden sofort thermisch zersetzt, wobei Olefine entstehen.

### I. Einleitung

Bei einem der großtechnischen Verfahren zur Butadienherstellung werden aus Butylenglykol (1,3) bei etwa  $270^\circ$  mit Hilfe kondensierter Natriumphosphate katalytisch zwei Moleküle Wasser abgespalten.

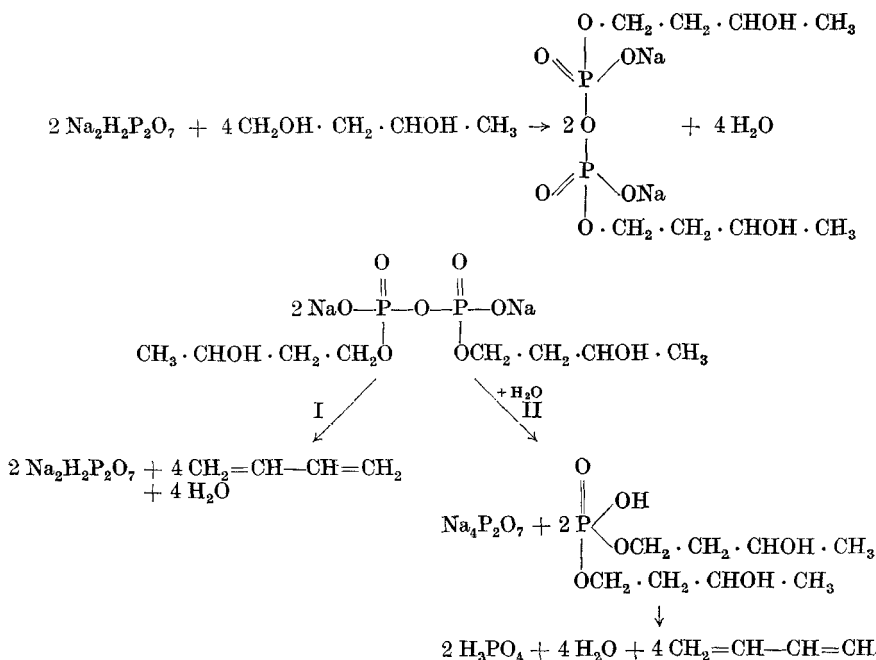


Diese Reaktion erfolgt mit wesentlich größerem Umsatz und besserer Ausbeute bei Verwendung von Natriumphosphaten, deren Na:P-Ver-

<sup>1)</sup> Mitt. XXXII vgl. W. WIEKER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 1047 (1960).

hältnis  $< 1$  ist als bei Verwendung von solchen mit einem Na:P-Verhältnis  $\geq 1$ <sup>2)</sup>.

Nach einem von REPPE<sup>3)</sup> vorgeschlagenen Mechanismus soll diese Reaktion über den Butylenglykolester des zweifach sauren Diphosphates  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  verlaufen. Dieser Ester soll sich entweder direkt zu Butadien und  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  zersetzen (Reaktion I) oder nach Umlagerung und hydrolytischer Aufspaltung der P-O-P-Bindung zunächst in  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{H}(\text{C}_4\text{H}_8\text{OH})_2\text{PO}_4$  übergehen (Reaktion II). Der Diester der Phosphorsäure soll dann in Phosphorsäure und Butadien zerfallen und die Phosphorsäure mit dem  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  das  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  zurückbilden.



Bei einem Reaktionsschema dieser Art, bei dem die endständigen OH-Gruppen eines „neutralen“ kondensierten Phosphates mit einem Na:P-Verhältnis = 1:1 mit dem Alkohol reagieren, dürfte ein Zusatz von überschüssiger Phosphorsäure nicht einen so wesentlichen Einfluß auf die Ausbeute haben, wie er tatsächlich zu beobachten ist. Um zu klären, welche Rolle die Phosphorsäure bei der katalytischen Wasserabspaltung aus Alkoholen an kondensierten Natriumphosphaten spielt, war

<sup>2)</sup> Nach bisher nicht publizierten Untersuchungen von E. THILO u. H. SCHARF beruht dies auf der Ausbildung mittelständiger OH-Gruppen in kondensierten Phosphaten.

<sup>3)</sup> W. REPPE, „Chemie und Technik der Acetyldruckreaktionen“, S. 124, 2. Aufl. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße 1952.

in einer vorangegangenen Arbeit<sup>4)</sup> zunächst gezeigt worden, welche kondensierten Natriumphosphate beim Erhitzen von Mischungen aus 90%  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  und 10%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\text{Na}:\text{P} = 9:10$ , also  $< 1$ ) auf  $270^\circ$  entstehen. Wenn der Wasserdampfdruck der umgebenden Atmosphäre während des Erhitzens klein gehalten wird, tritt vorwiegend „neutrales“ MADRELLSches Salz  $(\text{NaPO})_{3n} \cdot \text{H}_2\text{O}$  in der Hochtemperaturmodifikation und einfach saures Natriumtrimetaphosphat  $\text{Na}_2\text{H}[\text{P}_3\text{O}_9]$  ( $\text{Na}:\text{P} = 2:3$ ) auf. Bei etwa 300 Torr Wasserdampfpartialdruck liegen bei  $270^\circ\text{C}$  MADRELLSches Salz (h), zweifach saures Natriumdiphosphat  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und dreifach saures Natriumdiphosphat  $\text{NaH}_3\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{Na}:\text{P} = 1:2$ ) vor. Beim Entwässern von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Gemischen bei  $270^\circ\text{C}$  treten also stets „saure“ kondensierte Natriumphosphate mit einem  $\text{Na}:\text{P}$ -Verhältnis  $< 1$  auf.

Beim Erhitzen von reinem  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ( $\text{Na}:\text{P} = 1:1$ ) auf  $270^\circ\text{C}$  entstehen dagegen nach THILO und GRUNZE<sup>5)</sup> ausschließlich „neutrale“ kondensierte Phosphate mit einem  $\text{Na}:\text{P}$ -Verhältnis  $= 1:1$ , und zwar an freier Atmosphäre (Wasserdampfpartialdruck etwa 13 Torr) MADRELLSches Salz (t) und Natriumtrimetaphosphat, im geschlossenen Gefäß bei Sättigungsdruck nach MOREY<sup>6)</sup>  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Es sollte nun zunächst untersucht werden, welche dieser verschiedenen kondensierten Phosphate, die beim Erhitzen von reinem  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  und von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Gemischen entstehen können, die Wasserabspaltung aus Alkohol katalysieren und ob ein Unterschied in der Reaktionsfähigkeit besteht zwischen kondensierten Phosphaten mit einem  $\text{Na}:\text{P}$ -Verhältnis  $= 1:1$  (keine oder nur endständige OH-Gruppen) und denen mit einem  $\text{Na}:\text{P}$ -Verhältnis  $< 1$  (mittel-, z. T. auch endständige OH-Gruppen), wie sie nur beim Erhitzen von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  unter  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Zusatz auftreten.

## II. Durchführung der Versuche zur Untersuchung der dehydratisierenden Wirkung der verschiedenen kondensierten Natrium-Phosphate

Da es bisher nicht möglich war, dreifach saures Pyrophosphat rein darzustellen, wurde zunächst die Reaktionsfähigkeit von einfach saurem Natriumtrimetaphosphat  $\text{Na}_2\text{H}[\text{P}_3\text{O}_9]$ , MADRELLSchem Salz, Natriumtrimetaphosphat  $\text{Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9]$ , zweifach saurem Natriumdiphosphat  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und außerdem von zweifach saurem Natriumtetrametaphosphat  $\text{Na}_2\text{H}_2[\text{P}_4\text{O}_{12}]$ <sup>7)</sup> gegenüber dampfförmigem Alkohol bei  $270^\circ$  unter-

<sup>4)</sup> A. WINKLER, H. HOFSSÄSS u. E. THILO, Z. anorg. allg. Chem. **306**, 317 (1960).

<sup>5)</sup> E. THILO u. H. GRUNZE, Z. anorg. allg. Chem. **281**, 262 (1955).

<sup>6)</sup> G. W. MOREY, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5794 (1953).

<sup>7)</sup> E. J. GRIFFITH, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5892 (1954); J. Amer. chem. Soc. **78**, 3867 (1956).

sucht. Um die Reaktion möglichst übersichtlich durchzuführen, wurden vorerst einwertige Alkohole, und zwar Äthyl- und Butylalkohol verwendet.

Dabei wurde anfangs das betreffende, in einem Schiffchen eingewogene feingepulverte Phosphat in einem Glasrohr im Röhrenofen erhitzt, Alkoholdampf über das auf 270 °C erhitzte Phosphat geleitet und die entweichenden Dämpfe anschließend wieder kondensiert. Es zeigte sich aber, daß es auf diese Weise nicht möglich war, den Alkohol so gleichmäßig zu verdampfen, daß auch nur annähernd reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen waren. Deshalb wurde der größte Teil der Versuche in einer Apparatur durchgeführt, bei der eine abgemessene Menge Alkohol (25 ml) mit konstanter Geschwindigkeit (6 Tropfen = 0,25 ml je Minute) in ein auf 290 °C erhitztes Rohr getropft wurde, in dem der Alkohol verdampfte, und der Dampf in ein in einem Metallbad auf 270 °C erhitztes U-Rohr mit jeweils 1 g des auf seine dehydratisierende Wirkung hin zu untersuchenden Phosphates mit Glasperlen vermischt strömte. Nach Passieren des U-Röhrchens wurden die flüchtigen Produkte kondensiert, indem der Dampfstrom nacheinander durch einen Wasserkühler, eine mit Eis-Kochsalz-Mischung und eine zweite mit Trockeneis-Aceton-Mischung bzw. flüssige Luft gekühlten Falle geleitet wurde.

Um eine Olefinbildung beim Überleiten von Alkohol über die einzelnen kondensierten Phosphate festzustellen, wurde das Kondensat mit einer methanolischen Br-Lösung nach KAUFMANN und BALTES<sup>8)</sup> titriert.

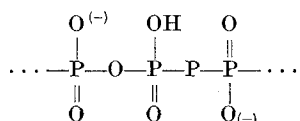
### III. Untersuchung der dehydratisierenden Wirkung verschiedener kondensierter Phosphate

Es zeigte sich, daß beim Überleiten beider Alkohole über kondensierte Phosphate, deren Na:P-Verhältnis  $< 1$  ist ( $\text{Na}_2\text{H}[\text{P}_3\text{O}_9]$ ,  $\text{Na}_2\text{H}_2[\text{P}_4\text{O}_{12}]$ ), stets C=C-Doppelbindungen im Kondensat nachzuweisen waren. So wurden z. B. nach Überleiten von 25 ml = 270 mMol Butanol über etwa 3,3 mMol  $\text{Na}_2\text{H}[\text{P}_3\text{O}_9]$  im Kondensat 20–22 mMol C=C-Bindungen bestimmt. Bei Versuchen mit  $\text{Na}_2\text{H}_2[\text{P}_4\text{O}_{12}]$  wurden ebenfalls C=C-Doppelbindungen, aber nur qualitativ nachgewiesen. Bei Verwendung von Äthanol war die Anzahl der nachgewiesenen mMole C=C stets wesentlich geringer als mit Butanol, was wahrscheinlich z. T. durch das verschiedene Reaktionsvermögen von Äthanol und Butanol bedingt ist, ganz sicher z. T. aber auch darauf beruht, daß Äthylen (Kp. = 102 °C) in einem nicht evakuierten, offenen System nur sehr schwer quantitativ kondensiert wird und z. T. entweicht. Beim Überleiten von Äthyl- bzw.

<sup>8)</sup> H. P. KAUFMANN u. J. BALTES, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2514 (1937).

Butylalkohol über „neutrale“ Phosphate mit einem Na:P-Verhältnis = 1:1 (MADRELLSches Salz,  $\text{Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9]$ ,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) entstehen dagegen in keinem Fall merkbare Mengen ungesättigter Verbindungen.

Für eine Wasserabspaltung aus einwertigen Alkoholen an Phosphaten ist also eine Gruppierung der Art



in dem betreffenden Phosphat erforderlich, die nur auftritt, wenn ein Na:P-Verhältnis  $< 1$  vorliegt.

Da die Entwässerung mehrwertiger Alkohole, wie Butylenglykol-(1,3), wahrscheinlich nach einer der Entwässerung von Äthyl- und Butylalkohol analogen Reaktion erfolgt, wird auch hier die Entwässerung bevorzugt an kondensierten Phosphaten mit mittelständigen  $\text{HPO}_3$ -Gruppen erfolgen<sup>2)</sup> und nicht, wie von REPPE angenommen, an den endständigen OH-Gruppen „neutraler“ Polyphosphate mit einem Na:P-Verhältnis = 1:1. Die besondere Reaktionsfähigkeit mittelständiger  $\text{HPO}_3$ -Gruppen würde auch die beobachtete Erhöhung von Umsatz und Ausbeute um ein Vielfaches erklären, die sich bei Verwendung von „sauren“ Kontakten mit einem Na:P-Verhältnis  $< 1$  an Stelle von „neutralen“ mit einem Na:P-Verhältnis = 1:1 ergibt, da in kondensierten Phosphaten nur bei Gegenwart von überschüssiger freier Phosphorsäure die mittelständigen  $\text{HPO}_3$ -Gruppen auftreten.

#### IV. Versuche zur Isolierung einer Zwischenverbindung aus sauren kondensierten Phosphaten und Alkohol

Nachdem so erwiesen war, daß nur solche kondensierten Natriumphosphate die Wasserabspaltung aus Äthyl- und Butylalkohol bei 270°C katalysieren, die mittelständige OH-Gruppen enthalten, sollte versucht werden, Hinweise für den Mechanismus der Reaktion zu finden. Daher wurden Versuche mit dem Ziel unternommen, nach der Reaktion im Katalysator Reste einer Zwischenverbindung aus dem Alkohol und dem sauren Phosphat nachzuweisen, die bei den vorliegenden Reaktionsbedingungen (270 °C, Alkoholatmosphäre) eventuell unter Olefinbildung und -rückbildung eines sauren kondensierten Phosphates weiterreagiert. Dazu wurden die als Katalysator verwendeten Phosphate papierchromatographisch, röntgenographisch (DEBYE-Aufnahmen) und analytisch (Na-, P-, OH-Bestimmung) und das Kondensat papierchromatographisch auf flüchtige Phosphorverbindungen hin untersucht.

Im Katalysator ließen sich nach der Reaktion keine organischen Phosphorsäurederivate, wohl aber eine Abnahme der katalytisch wirksamen  $\text{HPO}_3$ -Gruppen nachweisen. Bei Verwendung von Äthylalkohol und einfach saurem Natriumtrimetaphosphat als Katalysator destillierte bis zu einem Drittel des Gesamtphosphors, das sind alle vorhandenen  $\text{HPO}_3$ -Gruppen, als flüchtige Verbindung mit dem Alkoholstrom ab. Das saure Trimetaphosphat war nach mehrmaligem Alkoholüberleiten in „neutrales“ Maddrell (h) mit geringen Beimengungen an  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9]$  übergegangen und nicht mehr katalytisch wirksam. Beim Überleiten von Äthylalkohol über saures Natriumtetrametaphosphat  $\text{Na}_2\text{H}_2[\text{P}_4\text{O}_{12}]$  entstand eine ebenfalls katalytisch unwirksame Mischung von Maddrell (h), etwas  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9]$ . Mit Butylalkohol erfolgt die Bildung von flüchtigen Phosphorverbindungen und damit die Abnahme der katalytisch wirksamen  $\text{HPO}_3$ -Gruppen langsamer als mit Äthylalkohol. In vergleichbaren Versuchen wurde mit Äthylalkohol etwa 5mal soviel P abgegeben wie mit Butylalkohol.

Im Kondensat waren bei Verwendung saurer Metaphosphate als Katalysator beachtliche Mengen Dialkylphosphat und etwas Monoalkylphosphat enthalten.

Ob auch Triäthylphosphat im Destillat vorlag, konnte mit dem zum Nachweis der entstandenen Phosphorsäureester verwendeten papierchromatographischen Verfahren<sup>9)</sup> nicht festgestellt werden, da Triäthylphosphat nicht im Papierchromatogramm sichtbar gemacht werden kann.

Besondere Versuche ergaben nämlich, daß in einem großen (50fachen) Überschuß von *i*-Butanol gelöstes Triäthylphosphat beim Aufblasen eines Stickstoffstromes bei Zimmertemperatur gemeinsam mit dem *i*-Butanol verdunstet. Da *i*-Butanol Hauptbestandteil der angewendeten Chromatographierflüssigkeit ist, verflüssigt sich Triäthylphosphat auch beim Trocknen der Papierchromatogramme, vielleicht auch schon während des Chromatographierens, und ist daher nicht mehr nachweisbar.

Das Auftreten von Alkylphosphaten, besonders Diäthylphosphat im Kondensat ist ein erster Hinweis dafür, daß der Alkohol mit den sauren kondensierten Phosphaten zunächst einen Ester bildet, der dann weiterreagiert, etwa analog der thermischen Zersetzung der Natriumsalze der Mono- und Diäthylphosphorsäuren unter Olefinbildung<sup>10)</sup>. Allerdings kann die im Kondensat nachgewiesene Dialkylphosphorsäure wahrscheinlich nicht als die gesuchte Zwischenverbindung selbst angesehen werden,

<sup>9)</sup> H. GRUNZE u. E. THILO, Sitz.-Ber. der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Kl. f. Mathematik u. allgem. Naturwissenschaften, Jahrg. 53, Nr. 5, 2. Aufl., Akademie-Verlag Berlin 1955.

<sup>10)</sup> E. THILO u. D. SCHULTZE, Chem. Ber. **93**, 2430 (1960).

da Dialkylphosphorsäure bei 270 °C nicht unzersetzt flüchtig ist, sondern sich nach Angabe verschiedener Autoren schon bei 90°<sup>11)</sup><sup>12)</sup> bzw. bei 175 °C<sup>13)</sup> zersetzt. Vielmehr dürfte die nachgewiesene Dialkylphosphorsäure in einer unerwünschten Nebenreaktion aus der gesuchten Zwischenverbindung entstehen und die Abnahme der katalytisch wirksamen  $\text{HPO}_3$ -Gruppen verursachen.

Beim Überleiten von Alkohol über „neutrale“ kondensierte Natriumphosphate bei 270 °C sind im Kondensat keine Äthylphosphorsäureester nachweisbar. Die Phosphate selbst bleiben mit Ausnahme des  $\text{Na}_2\text{H}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$  unverändert, aus  $\text{Na}_2\text{H}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$  bildet sich unter Wasserabspaltung vorwiegend Maddrell (t) neben Spuren von Trimetaphosphat  $\text{Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9]$ .

Ein Hinweis auf eventuelle Zwischenprodukte der katalytischen Reaktion wurde bisher noch nicht gefunden.

## V. Alkohololyse von P—O—P-Bindungen als erster Reaktionsschritt bei der katalytischen Entwässerung von Alkoholen an kondensierten Phosphaten

### A. Allgemeines

Bisher ergab sich:

1. Nur solche kondensierten Natriumphosphate sind zur katalytischen Wasserabspaltung aus Alkoholen in der Lage, die mittelständige OH-Gruppen tragen.

2. Im Verlauf der Reaktion, bei der P—O—P-Bindungen gespalten werden, verändert sich der Katalysator. Waren vor der Reaktion  $\text{HPO}_3$ -Gruppen in das kondensierte Natriumphosphat eingebaut, so liegt nach der Reaktion mehr oder weniger „neutrales“ Natriumphosphat vor, und die  $\text{HPO}_3$ -Gruppen sind teilweise oder vollständig in Form von  $\text{R}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{RH}_2\text{PO}_4$  oder  $\text{H}_3\text{PO}_4$  herausgespalten und mit dem Alkoholdampf verflüchtigt.

Diese Beobachtungen lassen sich durch zwei verschiedene Reaktionsschemata erklären.

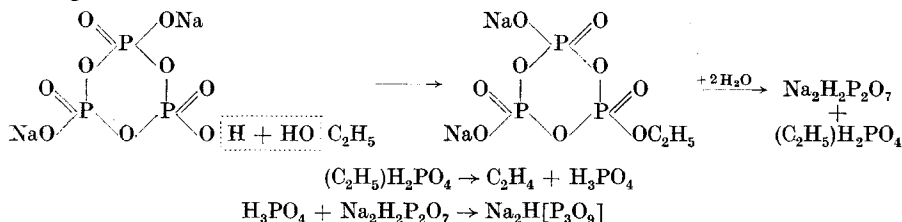
I. Entweder die Wasserabspaltung erfolgt in einer dem REPPESchen Mechanismus (S. 181) ähnlichen Reaktion, bei der als erster Schritt eine Veresterung von OH-Gruppen durch den Alkohol unter Wasserabspaltung stattfindet, nur daß im Gegensatz zum REPPESchen Reaktionsvorschlag mittelständige OH-Gruppen verestert werden. Anschließende Hydrolyse von P—O—P-Bindungen und thermische Zersetzung der Phosphorsäure-

<sup>11)</sup> K. LANGHELD, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 2076 (1911).

<sup>12)</sup> C. A. HOCHWALT, J. H. LUM, J. E. MALOWAN u. C. P. DYER, Ind. Engng. Chem. **34**, 20 (1942).

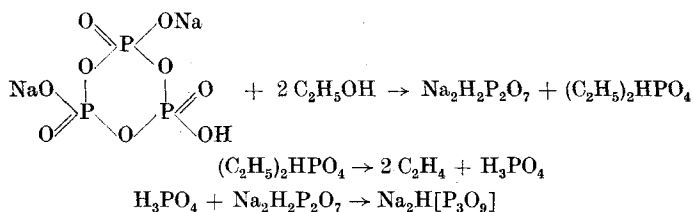
<sup>13)</sup> H. ADLER u. W. H. WOODSTOCK, Chem. Industrie **51**, 516 (1942).

ester könnten zur Bildung von Olefinen und Rückbildung des Katalysators führen; ein Teil der Phosphorsäureester verflüchtigt sich, und die in diesem enthaltene Phosphorsäure geht für die Rückbildung des Katalysators verloren. Die Reaktion verläuft im Prinzip nach folgender Gleichung:



II. Oder der erste Schritt der Reaktion besteht in einer Spaltung von P—O—P-Bindungen des sauren Phosphates durch Alkohololyse. Diese Reaktion erfolgt in Analogie zu einer Hydrolyse von P—O—P-Bindungen und findet wie diese bevorzugt an mittelständigen HPO<sub>3</sub>-Gruppen statt, so daß eine merkbare Umsetzung des Alkohols nur bei Verwendung stark saurer kondensierter Phosphate zu beobachten ist. Die primär entstehenden Phosphorsäureester zersetzen sich zu Olefinen und Phosphorsäure, letztere bildet mit Natriumphosphat den Katalysator zurück. Ein Teil des Esters verflüchtigt sich, und die in ihm enthaltene Säure geht für die Rückbildung des Katalysators verloren.

Die Reaktion verläuft im Prinzip nach folgender Gleichung:



Erfolgt die Alkoholdehydratisierung nach der ersten Reaktion, so ist sie unbedingt an das Vorhandensein mittelständiger OH-Gruppen gebunden. Verläuft dagegen eine Reaktion nach dem zweiten Mechanismus, müßte es möglich sein, eine Wasserabspaltung aus Alkohol auch mit bestimmten „neutralen“ kondensierten Phosphaten durchzuführen, nämlich mit solchen, deren P—O—P-Bindungen besonders zur Hydrolyse neigen, da zu erwarten ist, daß diese auch durch Alkohol spaltbar sein werden.

Kondensierte Phosphate, deren P—O—P-Bindungen gegenüber Wasser sehr unbeständig sind, sind Ester<sup>14)</sup> und gemischte Anhydride kondensierter Phosphorsäuren.

<sup>14)</sup> E. THILO u. H. WOGGON, Z. anorg. allg. Chem. **277**, 17 (1954).

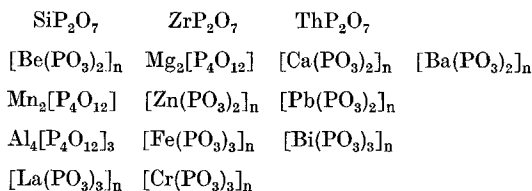


Diese Verbindungen sind jedoch zur Durchführung von Alkoholentwässerungen in der gleichen Form wie mit sauren kondensierten Natriumphosphaten ungeeignet, da sie sich bei 270 °C zersetzen.

Nach WIEKER und THILO<sup>15)</sup> werden die P—O—P-Bindungen von Natriumpolyphosphaten in wäßrigen Lösungen aber wesentlich schneller hydrolysiert, wenn der Lösung Neutralsalze mehrwertiger Kationen zugesetzt werden. Die Wirkung eines zugesetzten Salzes ist um so größer, je kleiner der Radius und je größer die Ladung seines Kations ist. Da in wäßriger Lösung mehrwertige Kationen weitgehend an das Polyphosphatanion gebunden vorliegen<sup>16)</sup>, sind die P—O—P-Bindungen in kondensierten Phosphaten, die mehrwertige Kationen gebunden haben, demnach viel schneller hydrolysierbar als die P—O—P-Bindungen in Natriumpolyphosphaten<sup>17)</sup>. Kondensierte Phosphate mit mehrwertigen Kationen sollten dann aber auch durch Alkohol leichter gespalten werden als die entsprechenden Natriumphosphate. Wenn außerdem bei der Alkoholdehydratisierung an kondensierten sauren Natriumphosphaten der erste und entscheidende Schritt eine Alkohololyse von P—O—P-Bindungen ist, sollte auch an kondensierten Phosphaten kleiner mehrwertiger Kationen, die keine mittelständigen OH-Gruppen enthalten, eine Olefinbildung aus Alkohol erfolgen.

### B. Untersuchung der dehydratisierenden Wirkung kondensierter Phosphate verschiedener Kationen auf Alkohol

Daher wurden nun Versuche durchgeführt mit dem Ziel, eine dehydratisierende Wirkung von kondensierten Phosphaten mehrwertiger Kationen auf Alkohol nachzuweisen. Dazu wurde im Prinzip genauso vorgefahren, wie es bei der Untersuchung der Reaktion von „neutralen“ und „sauren“ Natriumphosphaten mit Alkohol beschrieben wurde. Untersucht wurden:



Alle Verbindungen wurden nach den Angaben von THILO und GRUNZE<sup>18)</sup> dargestellt. Als Alkohol wurde Butanol verwendet.

<sup>15)</sup> W. WIEKER u. E. THILO, Z. anorg. allg. Chem. **306**, 48 (1960).

<sup>16)</sup> W. WIEKER, A. GROSSMANN u. E. THILO, Z. anorg. allg. Chem. **307**, 42 (1960).

<sup>17)</sup> W. WIEKER, Z. anorg. allg. Chem. im Druck.

<sup>18)</sup> E. THILO u. I. GRUNZE, Z. anorg. allg. Chem. **290**, 209 (1957); **290**, 223 (1957).

Tab. 1 und 2 und Abb. 1 und 2 bringen die Versuchsergebnisse. Beim größten Teil der Substanzen wurde bei 370°, bei einigen auch bei 270 °C eine Dehydratisierung des Butanols beobachtet. Als besonders wirksam

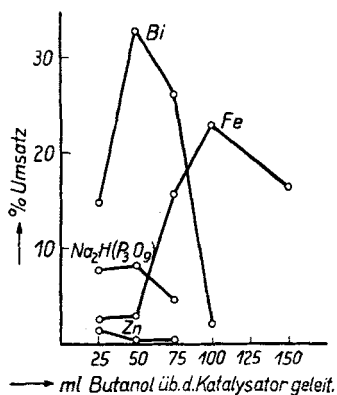


Abb. 1. Umsatz bei der katalytischen Dehydratisierung von Butanol mit kondensierten Phosphaten verschiedener Kationen bei 270 °C in Abhängigkeit von der über den Katalysator geleiteten Butanolmenge

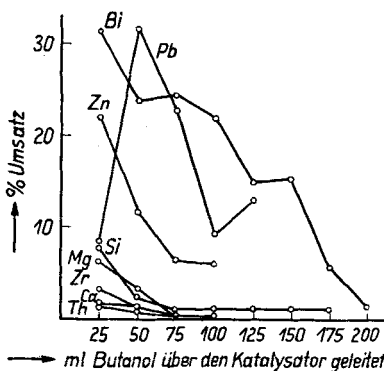


Abb. 2. Umsatz bei der katalytischen Dehydratisierung von Butanol mit kondensierten Phosphaten verschiedener Kationen bei 370 °C in Abhängigkeit von der über den Katalysator geleiteten Butanolmenge

erwiesen sich Eisenpolyphosphat [Fe(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> und Wismutpolyphosphat [Bi(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> (Abb. 1, Tab. 1). Mit diesen Substanzen als Katalysator ist die maximale Ausbeute bei 270° etwa 2–3mal so groß wie mit Na<sub>2</sub>H [P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>]. Sie nimmt bei mehrmaliger Benutzung desselben zunächst stark zu, dann aber rasch ab.

Das rasche Nachlassen der Wirksamkeit muß darauf zurückgeführt werden, daß sich der Katalysator im Verlauf der Reaktion mehr und mehr mit dunkel gefärbten, die Reaktion behindernden Zersetzungsprodukten überzieht.

Mit dem bei 270° weniger wirksamen Zink-

Tabelle 1

Ausbeute an Olefinen (in mMol C = C je 100 mMol Butanol) nach dem Überleiten von Butanol über je 1 g kondensiertes Phosphat verschiedener Kationen bei 270 °C in Abhängigkeit von der übergeleiteten Alkoholmenge

ml Butanol übergeleitet	Kation			
	Bi	Fe	Zn	Na + H Na <sub>2</sub> H[P <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ]
25	14,6	2,6	1,4	7,5
50	33,0	2,8	0,2	8,0
75	26,2	15,4	0,2	4,4
100	0,9	22,8		
125		20,5		
150		16,6		

Tabelle 2

Ausbeute an Olefinen (in mMol C=C je 100 mMol Butanol) nach dem Überleiten von Butanol über je 1 g kondensiertes Phosphat verschiedener Kationen bei 370 °C in Abhängigkeit von der übergeleiteten Alkoholmenge

Kation ml Butanol übergeleitet	Bi	Pb	Zn	Si	Mg	Zr	Ca	Th	Be	Mn	La	Cr	Ba	Al	Na
25	31,3	7,7	22,0	8,2	6,2	3,1	1,74	1,32	1,3	0,87	0,36	0,6	0,07	—	—
50	24,0	31,6	11,6	2,3	3,2	1,1	1,2	0,56	0,6	0,36	0,29	—	0,07	—	—
75	24,3	22,7	6,3	1,0	0,4	0,9	0,4	0,22	—	0,22	0,32	—	—	—	—
100	22,0	9,1	6,0	0,9	0,25	0,9	0,3	0,22	—	0,22	—	—	—	—	—
125	15,0	13,0	—	0,9	0,25	0,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
150	15,3	—	—	0,8	0,21	0,25	—	—	—	—	—	—	—	—	—
175	5,7	—	—	0,8	—	0,18	—	—	—	—	—	—	—	—	—
200	1,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
225	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

polyphosphat  $[\text{Zn}(\text{PO}_3)_2]_n$  ist jedoch eine Olefinbildung noch nachweisbar. Die übrigen Phosphate ergaben bei 270°, wenn überhaupt, nur eine geringe Olefinausbeute.

Die Olefinausbeute bei 370 °C ist in Abb. 2 und Tab. 2 dargestellt. Auch hier ist die Wirksamkeit des Wismutpolyphosphates am größten (mit Eisenpolyphosphat wurden zwar auch noch höhere, jedoch nur schlecht reproduzierbare Ausbeuten erhalten). Die Ausbeute nimmt in der Reihenfolge Bleipoly-, Zinkpoly-, Siliciumpyro-, Magnesiumtetrameta-, Zirkonpyro-, Calciumpoly-, Thoriumpyro-, Mangantetrametaphosphat ab. Lanthan-, Barium-, Beryllium- und Chrompolyphosphat bilden nur gerade noch nachweisbare Spuren, Aluminiumtetrametaphosphat überhaupt keine Olefine aus Butylalkohol. Bei mehrmaliger Verwendung der gleichen Katalysatoren nimmt die Ausbeute an Olefinen schnell ab.

Eine strenge Gesetzmäßigkeit zwischen der dehydratisierenden Wirksamkeit der verschiedenen kondensierten Phosphate und der Größe und Ladung ihrer Kationen in Analogie zu den Gesetz-

mäßigkeiten, die bei Hydrolyse von Polyphosphaten in wäßriger Lösung gefunden wurden, kann aus diesen Versuchen aber noch nicht abgeleitet werden, was sicher zumindest teilweise darauf zurückzuführen ist, daß hier Kristalle vorliegen, bei denen die unterschiedlichen Oberflächen- und die Gitterkräfte der einzelnen Phosphate eine zusätzliche Rolle spielen. So sind  $\text{Al}_4[\text{P}_4\text{O}_{12}]_3$  und  $[\text{Be}(\text{PO}_3)_2]_n$ , die mit relativ kleinen Kationen eine große Wirksamkeit erwarten lassen, wirkungslos bzw. sehr wenig wirksam. Dagegen nimmt in den Reihen  $\text{SiP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{ThP}_2\text{O}_7$  und  $\text{Mg}_2[\text{P}_4\text{O}_{12}]$ ,  $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]$ ,  $[\text{Ba}(\text{PO}_3)_2]_x$  die Wirksamkeit mit zunehmendem Kationenradius, wie erwartet, eindeutig ab.

Aus der Tatsache, daß auch an „neutralen“ kondensierten Phosphaten eine Dehydratisierung von Alkohol durchgeführt werden kann, geht hervor, daß mittelständige OH-Gruppen zur Reaktion nicht unbedingt erforderlich sind. Der erste Reaktionsschritt bei der Bildung von Olefinen aus Alkohol an kondensierten Phosphaten kann also nicht in einer Wasserabspaltung aus OH-Gruppen des Phosphates und des Alkohols bestehen (Schema I, (S. 187)). Die Reaktion muß vielmehr nach Schema II (S. 8) durch Alkoholyse von P—O—P-Bindungen eingeleitet werden.

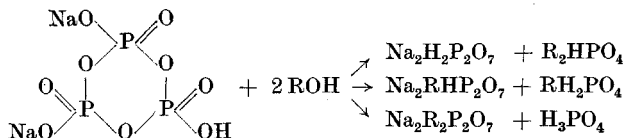
Bei kondensierten Natriumphosphaten sind mittelständige OH-Gruppen nur deshalb zur Reaktion erforderlich, weil erst durch ihren Einfluß die P—O—P-Bindungen in kondensierten Natriumphosphaten durch Alkohol gespalten werden können. Nicht der saure Charakter der mittelständigen OH-Gruppen, sondern ihr Einfluß auf die Bindungsverhältnisse der  $\text{PO}_4$ -Tetraeder ist für die Reaktionsfähigkeit der sauren Phosphate maßgebend<sup>17)</sup>.

## VI. Thermische Zersetzung der bei der Alkoholyse saurer Metaphosphate entstehenden Substanzen

### A. Allgemeines

Bei einer Alkoholyse von sauren Natriummetaphosphaten können u. a. folgende Reaktionsprodukte entstehen:

$\text{R}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{RH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  aus den  $\text{HPO}_3$ -Gruppen, saure oder neutrale Alkylnatriumphosphate bzw. Natriumphosphate aus den  $\text{NaPO}_3$ -Gruppen.



Die Alkylester der Phosphorsäure bzw. deren Salze sind bei den bei der Alkoholentwässerung angewandten Temperaturen von 270 °C nicht sta-

bil, sondern zersetzen sich. Wie THILO und SCHULTZE<sup>10)</sup> zeigten, entstehen bei der thermischen Zersetzung von Äthylnatriumphosphaten als flüchtige Zersetzungsprodukte Olefine, Wasser, Alkohol, aus Natriumdiäthylphosphat entsteht außerdem Trialkylphosphat. Als nicht flüchtiger Rückstand bleiben kondensierte Natriumphosphate zurück.

### B. Thermische Zersetzung von Mono- und Dialkylphosphorsäure

Diäthylphosphorsäure wird nach LANGHELD<sup>11)</sup> bei 200 °C und darüber unter Abgabe von Äthylalkohol und Triäthylphosphat thermisch zersetzt, Olefinbildung wurde dabei nicht beobachtet. Dagegen fanden HOCHWALT<sup>12)</sup> und Mitarbeiter, daß die Zersetzung von Gemischen aus Mono- und Diäthylphosphorsäure unter Bildung von Alkohol, Triäthylphosphat und Äthylen verläuft.

Eigene Zersetzungsversuche wurden mit Monoäthyl-, Diäthyl-, Monobutyl- und Dibutylphosphorsäure in der früher<sup>10)</sup> beschriebenen Apparatur durchgeführt. Beim Erhitzen auf 270 °C wurden (s. Tab. 3) Alkohol, Olefine und z. T. Trialkylphosphat als flüchtige Zersetzungsprodukte nachgewiesen. Ob auch Wasser gebildet wird, konnte nicht festgestellt werden, da die Ausgangssubstanzen selbst nicht ganz wasserfrei waren. Der nicht flüchtige Zersetzungsrückstand bestand in allen Fällen aus kondensierten Phosphorsäuren. Eine quantitative Bestimmung der flüchtigen Zersetzungsprodukte war bei der verwendeten Versuchsanordnung nicht möglich, da die Trennung und Abscheidung der einzelnen Verbindungen, die im N<sub>2</sub>-Strom erfolgte, nicht vollständig war. Lediglich eine indirekte Bestimmung des flüchtigen Trialkylphosphates aus der eingewogenen Phosphormenge und dem Phosphor im nicht flüchtigen Zersetzungsrückstand war möglich.

Um die beim Erhitzen der Alkylphosphorsäuren entstehenden Olefine näher zu identifizieren, wurden Zersetzungen im Vakuum durchgeführt, die es ermöglichten, von den bei 20 °C flüchtigen Zersetzungsprodukten (Olefine bis Buten) Molekulargewicht, Anzahl der Doppelbindungen und

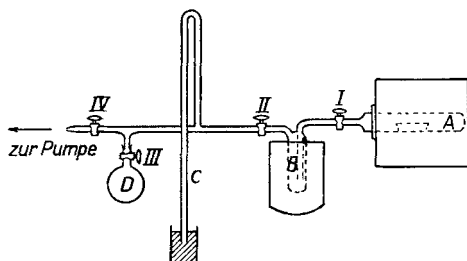


Abb. 3. Vakuumapparatur zur thermischen Zersetzung von Alkylphosphorsäureestern

Gesamt-molekülzahl zu bestimmen. Allerdings ist die Gesamtmenge an Olefinen, die bei diesen Versuchen im Vakuum entstehen, teilweise größer als bei den Versuchen im N<sub>2</sub>-Strom, da das Trialkylphosphat nicht schnell genug den heißen Reaktionsraum verläßt und teilweise selbst unter Olefinbildung zerfällt (Abb. 3).

Tabelle 3  
Übersicht der bei der Zersetzung von Alkylphosphorsäuren entstehenden flüchtigen Produkte

Substanz	Zersetzung bei 270 °C im N <sub>2</sub> -Strom				Zersetzung im Vakuum			Molekulargewicht	
	Einwaage mMol P	Rückstand mMol P	flüchtiges P	Alkohol	Olefin	Einwaage mMol P	mMol C=C		mMol bei 20° flücht. Zersetz. Prod.
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	3,64	3,60	Spur	+	+				28
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,21	2,18	Spur	+	+			3,4	
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>								3,3	
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>								7,9	
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	3,25	1,73	45%	+	+				28,9
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	3,15	1,48	53%	+	+				
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1,92	1,08	44%	+	+				
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1,80	1,03	42%	+	+			9,33	
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>								7,0	54,4
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2,88	2,80	Spur	+	+				
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,84	2,66	Spur	+	+			5,0	
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>								5,0	
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>								7,55	54,2
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1,95	1,79	8%	+	+				
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1,93	1,71	11%	+	+			4,2	
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>								5,4	
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>								3,13	

Die Substanz war in einem Pt-Schiffchen eingewogen, das in einem einseitig geschlossenen Glasrohr (A) im Röhrenofen 1 Stunde auf 270 °C erhitzt wurde. An das Glasrohr war eine mit flüssiger Luft gekühlte Kühlfalle (B) angeschlossen, in der alle flüchtigen Zersetzungsprodukte kondensiert wurden. Weiterhin gehörten zur Apparatur ein offenes Quecksilbermanometer (C) und ein abnehmbarer Glasballon (D) bekannten Volumens ( $V_1$ ) mit Hahn. Außerdem bekannt war das Volumen ( $V_2$ ) aller Teile außer dem durch einen Hahn (I) zu verschließenden Zersetzungsrohr. Nach Beendigung der Zersetzung waren alle flüchtigen Zersetzungsprodukte in der Kühlfalle kondensiert. Dann wurde der Hahn zum Zersetzungsgefäß geschlossen und die Kühlfalle mit den flüchtigen Zersetzungsprodukten auf Zimmertemperatur erwärmt. Dabei verdampften alle bei Zimmertemperatur flüchtigen Verbindungen in den dem Volumen nach bekannten Apparateteil. Das Quecksilber im Manometer sank entsprechend dem Druck, der sich dabei in der Apparatur einstellte. Aus Volumen, Druck und Temperatur des Gases in der Apparatur konnte die Anzahl der entstanden, bei Zimmertemperatur flüchtigen Mole berechnet werden.

$$\text{Anzahl der Mole} = \frac{m}{M} = \frac{V \cdot p}{R \cdot T}$$

$m$  = Masse in Gramm  
 $M$  = Molekulargewicht  
 $\frac{m}{M}$  = Anzahl Mole  
 $V$  = Volumen in  $\text{cm}^3$  ( $V_2$ )  
 $p$  = Druck in mm Hg-Säule  
 $R$  = Gaskonstante (62390)  
 $T$  = Temperatur in °K

Anschließend wurden alle bei 20°C flüchtigen Zersetzungsprodukte, deren Molzahl nunmehr bekannt war, im Glasballon D mit flüssiger Luft ausgefroren, der Ballon von der Apparatur getrennt und in ihm die Bestimmung der Doppelbindungen nach KAUFMANN und BALTES<sup>8)</sup> durchgeführt.

In einem zweiten Versuch wurde der Glasballon, nachdem der Druck der bei 20 °C flüchtigen Zersetzungsprodukte in der Apparatur bestimmt worden war, nicht gekühlt, sondern mit den in ihm enthaltenen Anteil gasförmiger Substanzen von der Apparatur getrennt und das Gewicht seines Inhaltes von bekanntem Druck, Volumen und Temperatur bestimmt.

Nach

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{V \cdot p}$$

ergab sich mit  $V = V_1$  das Molekulargewicht.

Auf die so beschriebene Weise wurden Zersetzungen von Monoäthylphosphorsäure, Diäthylphosphorsäure, Monobutylphosphorsäure und Dibutylphosphorsäure im Vakuum durchgeführt und Anzahl der Mole und der Doppelbindungen sowie Molekulargewichte der bei Zimmertemperatur flüchtigen Zersetzungsprodukte bestimmt.

Die Ergebnisse auch dieser Versuche sind in Tab. 3 zusammengestellt. Es zeigte sich, daß für jedes Molekül der bei 20 °C flüchtigen Zersetzungsprodukte etwa eine Doppelbindung entsteht. Das Molekulargewicht der aus Äthyl- und Diäthylphosphat gebildeten Olefine entsprach dem des

Äthylens (28), das der aus Butyl- und Dibutylphosphat gebildeten Olefine ist etwas kleiner als das des Butens (54.4 bzw. 54.2 statt 56). Hier entstehen also durch Krackung zusätzlich geringe Mengen Propylen (MG = 42) oder Äthylen (MG = 28).

Die bei der Alkohololyse von sauren Natriummetaphosphaten entstehenden Gemische von Alkylphosphorsäuren und Alkylnatriumphosphaten zersetzen sich bei 270 °C sicher weitgehend analog den reinen Verbindungen. Nach der Abspaltung der flüchtigen Zersetzungsprodukte (Olefine, Wasser, Alkohol, Triäthylphosphat) bildet sich aus dem nicht flüchtigen Rückstand saures Natriumtrimetaphosphat wieder zurück. Da die in dem aus Dialkylphosphat und Dialkylphosphorsäure entstehenden flüchtigen Trialkylphosphat enthaltene Phosphorsäure für die Rückbildung des sauren Metaphosphates verlorenggeht, wird nie die gleiche Menge an saurem kondensierten Natriumphosphat wieder zurückgebildet, die verbraucht wurde. Dadurch verliert der Katalysator mit der Zeit seine wirksamen OH-Gruppen. Wie die Zersetzungsversuche mit  $(C_2H_5)_2HPO_4$  und  $(C_4H_9)_2HPO_4$  zeigten, ist die Menge der als Trialkylphosphat flüchtigen Phosphorsäure von der Art des Alkylrestes abhängig. Beim Erhitzen von  $(C_2H_5)_2HPO_4$  auf 270 °C verflüchtigten sich etwa 40–50% des Gesamtphosphors, beim Erhitzen von  $(C_4H_9)_2HPO_4$  maximal 10%. Damit ist aber auch die Beobachtung erklärt, daß bei der Entwässerung von Äthylalkohol der Katalysator durch Verflüchtigung der wirksamen  $HPO_3$ -Gruppen wesentlich rascher wirkungslos wird als bei der Entwässerung von Butylalkohol.

Bei der Alkoholdehydratisierung bei 270 °C war im Kondensat der flüchtigen Zersetzungsprodukte nicht Trialkylphosphat, sondern vorwiegend Dialkylphosphorsäure nachgewiesen worden. Trialkylphosphat reagiert aber, wenn es im Alkoholdampfstrom verdampft wird, unter Bildung von Dialkylphosphat und etwas Monoalkylphosphat.

Wir danken unseren Mitarbeiterinnen, Fräulein URSULA THIERACK und Frau INGBORG KRAUSCH, für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Versuche.

*Berlin-Adlershof, Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.*

Bei der Redaktion eingegangen am 3. März 1961.