

## THERMISCHE EIGENSCHAFTEN UND AUFSCHLUSSREAKTIONEN VON NATRIUMMETAPHOSPHAT

E. BUZÁGH-GERE, F. PAULIK und L. ERDEY

*Institut für Allgemeine und Analytische Chemie,  
Technische Universität, Budapest*

(Eingegangen am 28. Mai 1969)

The thermal behaviour of sodium metaphosphate and the reaction thereof with sodium chloride have been investigated by thermogravimetry, differential thermal analysis, dilatometry and thermo-gas-analysis. Relationship has been established between the weight increase of  $\text{NaPO}_3$  in the course of melting, the nature of the atmosphere and the proceeding of the reaction with  $\text{NaCl}$ .

Es ist bekannt, daß Natriummetaphosphat in geschmolzenem Zustand mit Alkali- und Erdalkalisalzen reagiert. Erdey und Paulik benutzten diese Reaktion zur Bestimmung des Schwefelgehaltes von Erdalkalisulfaten [1]. In der Reaktion von Alkalihaloiden und Natriummetaphosphat entsteht nach den genannten Autoren freies Halogen und Halogenwasserstoff, nach Salil Hisar hingegen wird nur freies Halogen neben Natrium-ortho- und pyrophosphat gebildet [2]. Markina und Woskresenskaja [3] studierten die Reaktion zwischen Natriumchlorid in trockener Luft bzw. in Argon. Sie fanden unter den Reaktionsprodukten im ersten Fall Chlor, Salzsäure und Phosphoroxychlorid, im zweiten Fall ausschließlich Salzsäure. Paulik und Paulik [4] beobachteten gewisse Änderungen im Natriummetaphosphat während des Erhitzens; u. a. daß beim Schmelzen das Gewicht der Probe um einige Zehntelprozente zunimmt. Für diese Erscheinung war keine Erklärung in der Literatur zu finden. Wir setzten uns deshalb das Ziel, einerseits die thermische Änderung des Natriummetaphosphats, besonders die Gewichtszunahme beim Schmelzen, eingehend zu prüfen, andererseits zu untersuchen, welcher Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Aufschlußreaktion zwischen Natriumchlorid und Natriummetaphosphat und den thermischen Eigenschaften des Natriummetaphosphats besteht, unter besonderer Rücksicht auf die Zusammensetzung der Atmosphäre.

### Experimenteller Teil

#### *Versuchssubstanzen:*

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , analysenrein,  
 $\text{NaCl}$ , analysenrein.

Das Natriummetaphosphat wurde aus  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  durch Trocknen und Schmelzen hergestellt, die Schmelze 1 Stunde lang bei einer Temperatur zwischen  $800-900^\circ$  stehen gelassen, dann ein Teil schnell, ein anderer langsam abgekühlt. Im ersten Fall entsteht glasartiges, im zweiten kristallines Natriummetaphosphat. Die pulverisierten Versuchssubstanzen wurden in einem mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  gefüllten Exsiccator aufbewahrt.

### *Versuchsmethode*

Zu den Versuchen wurde ein Derivatograph Typ MOM [5] verwendet. Die Probe wurde in einen Platintiegel (16 mm hoch, 12 mm  $\varnothing$ ) oder in einen aus 5 Tellern von 1.4 mm Höhe und 19 mm  $\varnothing$  bestehenden, ebenfalls aus Platin bereiteten Probebehälter gebracht [6]. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug  $10^\circ/\text{min}$ . bzw.  $5^\circ/\text{min}$ . Einwaagen: von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  600 mg, von Natriummetaphosphat 1000 mg, vom 1 : 10-Gemisch aus Natriumchlorid und Natriummetaphosphat 550 mg.

Die dilatometrischen Versuche wurden ebenfalls mit Hilfe des Derivatographen an ringförmig gepreßten Proben unternommen [7]. Die in der Aufschlußreaktion entstehenden gasförmigen Produkte wurden in einem speziellen derivatographischen Absorber [9] durch eine wäßrige Lösung absorbiert und die Menge des Chlorids bzw. Chlors in separaten Bestimmungen mit 0.1 n NaOH bzw. 0.1 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Maßlösung kontinuierlich titriert. Der zum Spülen benutzte Sauerstoff bzw. sauerstofffreies Argon wurde das eine Mal durch mit Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen und durch einen mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  gefüllten Turm geleitet und so getrocknet, das andere Mal durch dest. Wasser geleitet, um es zu befeuchten. Zu den infraroten photometrischen Untersuchungen diente ein Zeiss UR 10 Spektroskop.

## V Versuchsergebnisse

### *Reaktion zwischen Natriumchlorid und Natriummetaphosphat*

Der Verlauf der Reaktion ist durch die Kurven in Abb. 1 am Beispiel der Untersuchung in trockenem oder feuchtem Sauerstoff dargestellt. Man sieht, die Reaktion beginnt parallel mit dem Schmelzen des Gemisches; der bis dahin beobachtbare Gewichtsverlust ist der adsorptiven Feuchtigkeit zuzuschreiben. Die Resultate der in verschiedenen Atmosphären durchgeführten Versuche sind in Tab. 1 zusammengestellt. In Spalte 2 der Tabelle ist der während der Reaktion beobachtete Gewichtsverlust, in den Spalten 3, 4 und 5 sind die den gemessenen Mengen von  $\text{Cl}_2$ , HCl bzw.  $\text{Cl}_2 + \text{HCl}$  entsprechenden Gewichtsverluste angegeben, stets in Prozenten des theoretischen maximalen Gewichtsverlustes. Die Reaktion verlief nur in Gegenwart von Wasserdampf vollständig. In feuchtem Sauerstoff bestand die Hauptmenge des gasförmigen Reaktionsproduktes aus

Salzsäure, die Menge des Chlors betrug 13%. In feuchtem Inertgas entstand fast zu 100% Salzsäure. In trockenem Sauerstoff war nur Chlor, in trockenem Stickstoff überhaupt kein Zersetzungsprodukt nachzuweisen. Der Gewichtsverlust wird im letzten Fall (teilweise aber auch in trockenem Sauerstoff) laut Literaturangabe durch das Verdampfen des Natriumchlorids verursacht [9].

Die gezeigten Ergebnisse stimmen in bezug auf die Qualität der Reaktionsprodukte mit den bei reinen Alkalihaloiden erhaltenen Resultaten von Simon und Mitarbeitern überein [9].

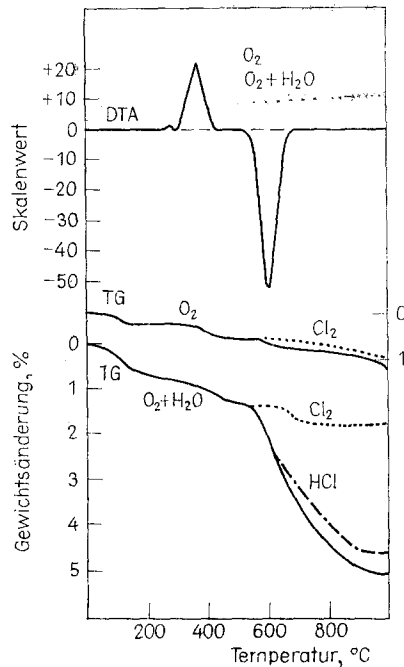


Abb. 1. TG und thermogasanalytische Kurven eines Gemisches von  $\text{NaPO}_3$  und  $\text{NaCl}$ ; Aufheizgeschwindigkeit:  $10^\circ/\text{min}$ . Die Gewichtsänderung bzw. Menge der abgegebenen Gase in Prozenten der Einwaage

Tabelle 1

Atmosphäre	Gewichtsverlust bis $500-900^\circ$ in Prozenten des theor. Wertes	Dem entweichenden Gas entsprechender Gewichtsverlust in Prozenten des theor. Wertes		
		$\text{Cl}_2$	HCl	$\text{Cl}_2 + \text{HCl}$
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	99.7	12.6	87.0	99.6
$\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	100	0	97.0	97.0
$\text{O}_2$	16.0	13.0	0	13.0
$\text{N}_2$	10.4	0	0	0

Die Angaben in Tab. 1 zeigen, daß die Reaktionsfähigkeit des Natriummetaphosphats als Aufschlußmittel von der Anwesenheit des Wassers beeinflusst wird, die Art der entstehenden Reaktionsprodukte hingegen von der oxydativen Eigenschaft der Atmosphäre abhängig ist. Da die Reaktion mit dem Schmelzen des Natriummetaphosphats beginnt, erhebt sich die Frage, inwieweit das Natriummetaphosphat für die obige Atmosphärenabhängigkeit der Reaktion verantwortlich ist. Um dies zu klären wurde das Aufschlußmittel selbst untersucht.

### *Natriumdihydrogenphosphat-Monohydrat*

Die thermogravimetrischen (TG), derivativ-thermogravimetrischen (DTG) und differentialthermoanalytischen (DTA), ferner die dilatometrischen (TD) Kurven sind in Abb. 2 dargestellt: Natriumdihydrogenphosphat-Monohydrat verliert, wie bekannt [10], zuerst das Kristallwasser, dann gibt es in zwei Stufen sein

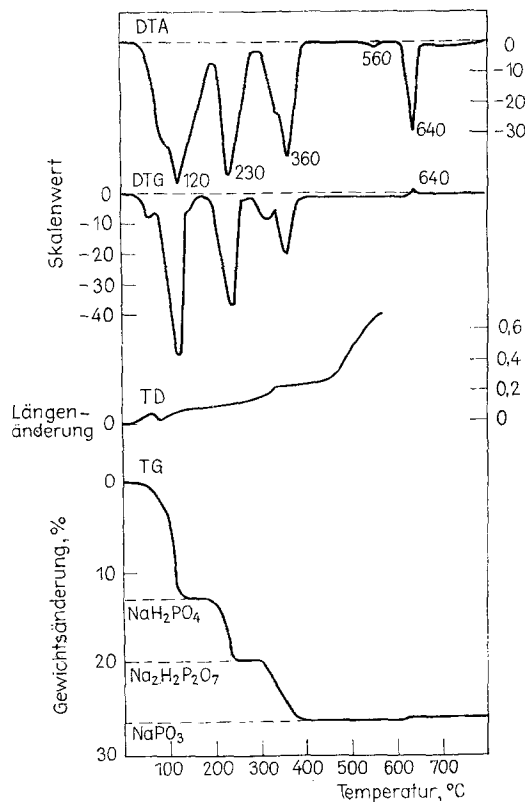


Abb. 2. TG, DTG, DTA und TD Kurven von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; TG und DTA Kurven im Tiegel, TD Kurve mit ringförmiger Probe, bei 5°/min Aufheizgeschwindigkeit

Strukturwasser ab, wobei saures Pyrophosphat als intermediäre Verbindung und Natriummetaphosphat als Endprodukt gebildet werden. Die über endothermische Vorgänge verlaufende Bildung von Metaphosphat ist bis ungefähr 400° beendet. Wir haben bei 560° noch eine kleine, endothermische Spitze ohne Gewichtsänderung beobachtet, die in der Literatur bisher nicht erwähnt wurde. Vor der Spitze läßt sich eine sprunghafte Volumzunahme wahrnehmen. Die den einzelnen Stufen der TG Kurve entsprechenden Verbindungen, sowie das Endprodukt über 560° wurden durch Infrarotspektroskopie identifiziert. Das Endprodukt besteht aus Trimetaphosphat, das bei 640° schmilzt. Das Schmelzen ist von einer geringen Gewichtszunahme begleitet, die an der DTG-Kurve gut zu beobachten ist. Die weiteren Untersuchungen wurden an Natriummetaphosphat unternommen.

### *Natriummetaphosphat*

In der DTA-Kurve des glasartigen Natriummetaphosphats (Abb. 3) ist außer der endothermischen Spitze des Schmelzens bei 400° noch eine exothermische, mit keiner Gewichtsveränderung verbundene Spitze zu finden, über welcher dann kristallines Trimetaphosphat zugegen ist. (Die Kristallisation beobachtete Boullé [11] zwischen 300–310°, Lóránt und Széplaki [12] bei 400°.) Die Umwandlung ist von einer in der TD-Kurve beobachtbaren Volumzunahme begleitet. Das glasartige Produkt, in der älteren Literatur als Graham-Salz bekannt und für cyclisches Hexametaphosphat gehalten, besteht nach Thilo und Rätz [13] sowie Thilo [14] und Perelman [15] in der Hauptmenge aus verschiedenen langen  $PO_3$ -Ketten. Diese Ketten werden wahrscheinlich durch das Erhitzen aufgelockert, wobei in einem exothermischen Vorgang eine Umlagerung in ringförmiges Trimetaphosphat erfolgt. Die endothermische Vorstrecke, die sich vor der exothermischen Spitze zeigt, ist diesem Aufreißen der Ketten zuzuschreiben. Das Maximum bei 400° stellt aller Wahrscheinlichkeit nach die Resultierende beider Vorgänge dar. Diese Umwandlung läßt sich bei der thermischen Behandlung von einmal schon über 450° erhitzten und dann langsam abgekühlten Probesubstanzen weder in der DTA- noch in der TD-Kurve beobachten. Die TG-Kurven des kristallinen und des glasartigen Natriummetaphosphats verlaufen im wesentlichen gleich. Die Gewichtszunahme erscheint parallel mit dem scharfen Schmelzpunkt.

Die Ergebnisse der mit glasartigem Natriummetaphosphat in kontrollierter Atmosphäre ausgeführten Versuche (Abb. 4) zeigen nur in Gegenwart von Wasser eine mit dem Schmelzen parallel auftretende Gewichtszunahme, unabhängig davon, ob die Versuche in Sauerstoff- oder in Stickstoffatmosphäre erfolgten. In trockenen Gasen war die Probe von 600° an gewichtsbeständig. In einer Schmelze, die 2 Stunden hindurch über dem Schmelzpunkt bei konstanter Temperatur gehalten wurde, trat keine Gewichtsänderung ein; bei langsamer Abkühlung und Verfestigung der Probe zeigte sich eine, der beim Schmelzen aufgetretenen Zunahme entsprechende Gewichtsabnahme. Aus diesen Befunden

können folgende Schlüsse gezogen werden: Vor dem Schmelzen ist kristallines Trimetaphosphat zugegen; unabhängig davon, ob man aus glasartigem oder aus kristallinem Natriummetaphosphat ausgeht. Beim Schmelzen reißen die Trimetaphosphatringe auf, es entstehen verschieden lange Ketten; die Kettenendgruppen sind zur Wasseraufnahme fähig. Unserer Ansicht nach besteht zwischen der  $\text{NaPO}_3\text{-NaCl}$  Reaktion und dem zur Bildung von Wasserstoffionen an den Kettenendungen führenden Vorgang ein enger Zusammenhang. Rechnet

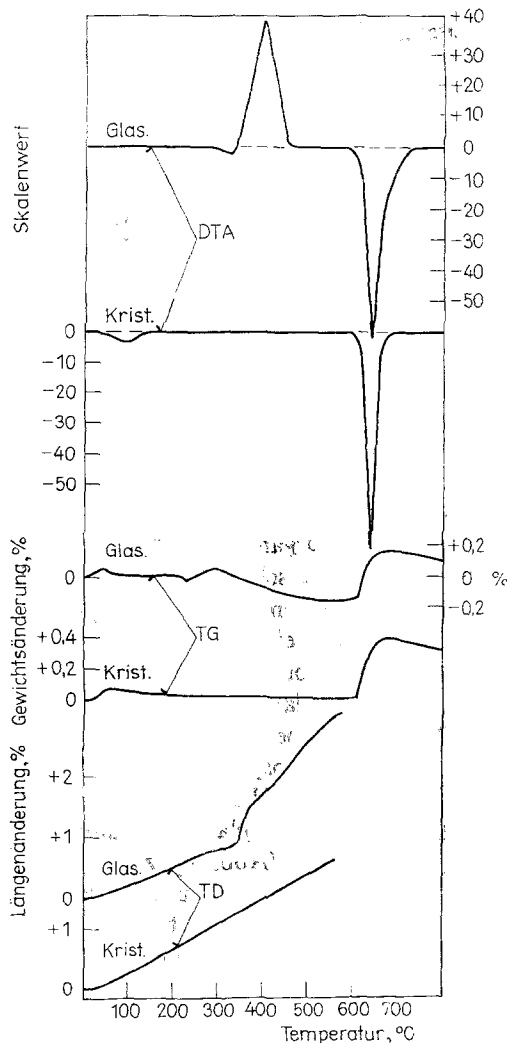


Abb. 3. TG, DTA und TD Kurven von  $(\text{NaPO}_3)_x$ . TG und DTA Kurven im turmförmigen Probebehälter, TD Kurve mit ringförmiger Probe, mit 5°/min Aufheizgeschwindigkeit

man mit der in der Literatur angegebenen [15]  $\text{NaPO}_3$  Kettengliederzahl von 34 bzw. 84, so entspricht die Wasseraufnahme bei der Ringbildung der Ketten von obiger Länge einer Gewichtszunahme von 0.39 bzw. 0.15%. Wir fanden ungefähr 0.2%. Dies spricht ebenfalls für die Richtigkeit unserer obigen Annahme.

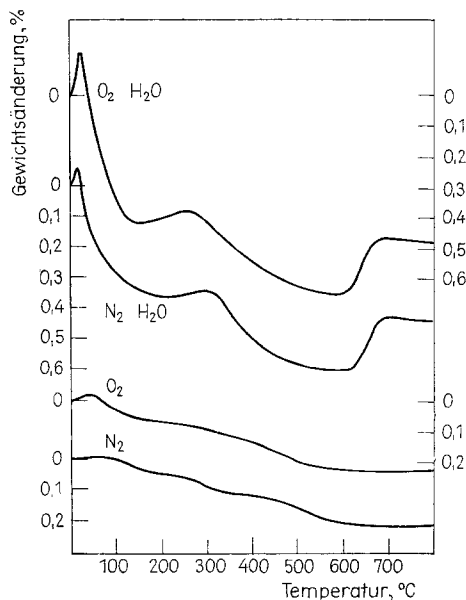


Abb. 4. TG Kurven von  $(\text{NaPO}_3)_x$  in verschiedenen Atmosphären, im turmförmigen Probehälter bei einer Aufheizgeschwindigkeit von  $1^\circ/\text{min}$

In trockenem Sauerstoff tritt keine Gewichtszunahme auf; Sauerstoff allein genügt also nicht zur Ausbildung der Kettenendungen. Sauerstoff ist nicht einmal in meßbarer Menge in  $\text{NaPO}_3$ -Schmelzen löslich. In trockenen Gasen entstehen beim Schmelzen Ketten der Zusammensetzung  $(\text{NaPO}_3)_x$ .

\*

Für die IR-spektroskopischen Untersuchungen danken wir Frau Klara Kiss-Eröss.

### Literatur

1. L. ERDEY und F. PAULIK, Magy. Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közlemény., 4 (1954) 57.
2. R. SALLI HISAR, Bull. Soc. Chim., 1955, 916.
3. I. B. MARKINA und N. K. WOSKRESENSKAYA, Zh. Neorgan. Khim., 12 (1967) 779.
4. F. PAULIK und J. PAULIK, Termoanalízis. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1963, p. 261.
5. F. PAULIK, J. PAULIK und L. ERDEY, Z. Anal. Chem., 160 (1958) 241.
6. J. PAULIK, F. PAULIK und L. ERDEY, Anal. Chim. Acta, 34 (1966) 419.
7. F. PAULIK, J. PAULIK und L. ERDEY, Mikrochim. Acta, (1966) 894.
8. J. PAULIK, F. PAULIK und L. ERDEY, Mikrochim. Acta, (1966) 886.
9. J. SIMON, S. GÁL und L. ERDEY, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 53 (1967) 105.

10. M. BOROS und B. LÓRÁNT, *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 66 (1964) 536.
11. A. BOULLÉ, *Compt. Rend.*, 200 (1935) 832.
12. B. LÓRÁNT und M. SZÉPLAKI, *Tenside*, 4 (1967) 357.
13. E. THILO und R. RÄTZ, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 258 (1949) 33.
14. E. THILO, *Angew. Chem.*, 77 (1967) 1056.
15. F. M. PEREL'MAN, A. YA. ZVORYKIN und L. B. GAMZA, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Materialy* 1 (1965) 725; *C. A.* 63 (1965) 14345 c.

RÉSUMÉ. — On a étudié par ATG, ATD, dilatométrie et analyse de la phase gazeuse les propriétés thermiques du métaphosphate de sodium et la réaction chlorure de sodium-métaphosphate de sodium. On a pu trouver une corrélation entre l'augmentation de poids de  $\text{NaPO}_3$  lors de la fusion, la nature de l'atmosphère et la réaction  $\text{NaPO}_3\text{-NaCl}$ .

ZUSAMMENFASSUNG. — Die thermischen Eigenschaften des Natriummetaphosphats sowie die Aufschlußreaktion zwischen Natriummetaphosphat und Natriumchlorid wurden durch Thermogravimetrie, Differentialthermoanalyse, Dilatometrie und Thermogasanalyse untersucht. Hierbei wurden die Zusammenhänge zwischen der Gewichtszunahme beim Schmelzen von  $\text{NaPO}_3$ , der Art der Atmosphäre und dem Verlauf der Reaktion zwischen Natriummetaphosphat und Natriumchlorid beobachtet.

Резюме. — Исследованы термические свойства метафосфата натрия и реакция  $\text{NaPO}_3\text{-NaCl}$  методами ТГ, ДТА, диатометрии и термоанализа газов. Установлено соотношение между наблюдаемым увеличением веса при плавлении  $\text{NaPO}_3$ , составом окружающей атмосферы и протеканием реакции  $\text{NaPO}_3\text{-NaCl}$ .