

Die chemische Dehydratation der Alkalidihydrogenphosphate mit Essigsäureanhydrid

Von

František Kašpárek

Institut für Anorganische Chemie, Palacký-Universität, Olmütz
(Olomouc, ČSSR)

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 29. Juli 1961)

Das Thema dieser Arbeit war die Untersuchung der chemischen Dehydratation der Dihydrogenphosphate der Alkalimetalle mit Essigsäureanhydrid. Die Reaktionsprodukte wurden chromatographisch, röntgenographisch und analytisch identifiziert. Es wurde ein Unterschied zwischen der Dehydratation mit Essigsäureanhydrid und der thermischen Dehydratation gefunden.

Die thermische Dehydratation der Dihydrogenmonophosphate verläuft, wie *Thilo* und *Grunze*¹ zeigten, verschieden je nach der Größe des Ionenradius des Metallions. Die Ionen mit kleinem und mit großem Radius geben eine Mischung linearer Polyphosphate mit verschiedenem Kondensationsgrad. Bei der Dehydratation der Dihydrogenphosphate mit mittelgroßen Kationen (wie z. B. Na, Cu, Al) entstehen cyclische Metaphosphate, resp. eine Mischung von linearen und cyclischen Phosphaten. Die Alkalidihydrogenphosphate — mit Ausnahme des Natriumdihydrogenphosphates — ergeben durch die thermische Dehydratation größtenteils lineare Polyphosphate. Das Natriumdihydrogenphosphat gibt beim Erhitzen über 250° C ein Gemisch von Trimetaphosphat und *Maddrellschem* Salz.

Die Dehydratation durch Essigsäureanhydrid verläuft anders. Im Falle von KH_2PO_4 und NaH_2PO_4 entsteht bei 90° C, wie *Grunze* und

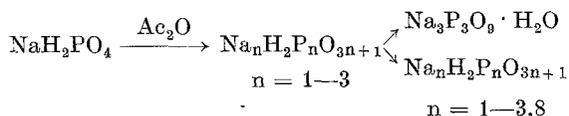
¹ *E. Thilo* und *I. Grunze*, Z. anorg. allg. Chem. **290**, 209 (1957).

Mitarb.² zeigten, mit Di- und Triphosphation als Zwischenprodukt das entsprechende Trimetaphosphat. Das Essigsäureanhydrid als Dehydratations- und Kondensationsmittel benützten auch *Thilo* und Mitarb.³ bei der Cyclisation von $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

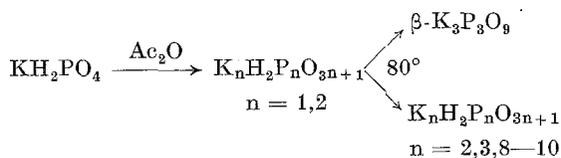
Aufgabe dieser Arbeit war es, den Verlauf der Dehydratation und die Produkte der Dehydratation von Alkalidihydrogenphosphaten zu bestimmen.

Ergebnisse

Im ersten Teil der Arbeit wurden die Ergebnisse von *Grunze* und Mitarb.² verifiziert. Der Dehydratationsprozeß verlief im Falle des Natrium- und Kaliumdihydrogenphosphates in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der oben zitierten Autoren. Die Dehydratationsreaktion von NaH_2PO_4 verläuft in Richtung zum $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ist aber in keinem Fall bei Temperaturen bis 80°C quantitativ. Ein Teil des Phosphates bleibt in der Form von Di- und Triphosphat stehen, wie schon *Grunze* und Mitarb. zeigten, es entsteht auch ein gewisses Quantum von Oligophosphat mit dem Kondensationsgrad bis $n = 8$. Diese Oligophosphate fanden wir immer erst beim gleichzeitigen Entstehen von Trimetaphosphat. Das Reaktionsschema können wir so andeuten:



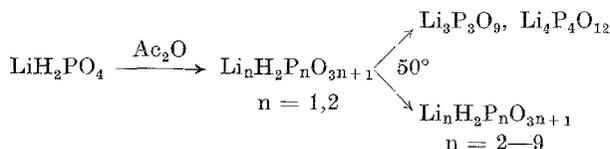
Im Falle der Kaliumsalze waren bei Zimmertemperatur Spuren von Diphosphat erst nach sehr langer Zeit (25—30 Tage) nachzuweisen. Trimetaphosphat wurde in den Dehydratationsprodukten überhaupt nicht gefunden. Die Dehydratation bei 50°C verläuft ebenso, nur daß die Menge des Diphosphates größer ist. Erst bei 80°C fanden wir das Anion des Trimetaphosphats, wenn auch immer Spuren von Di-, Tri- und niedrigen Oligophosphaten. Das Kaliumtrimetaphosphat ist, wie röntgenographisch bestätigt wurde, identisch mit $\beta\text{-K}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ². Das Reaktionsschema können wir ähnlich wie bei NaH_2PO_4 so andeuten:



² *I. Grunze, K. Dostál und E. Thilo, Z. anorg. allg. Chem.* **302**, 221 (1959); *I. Grunze, E. Thilo und H. Grunze, Ber. dtsh. chem. Ges.* **93**, 2631 (1960).

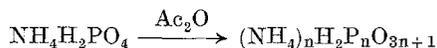
³ *E. Thilo, I. Grunze und H. Grunze, Mber. dtsh. Akad. Wiss.* **1**, 42 (1959).

Einen etwas anderen Reaktionsverlauf zeigt die Dehydratation von LiH_2PO_4 . Bei Zimmertemperatur entsteht nach längerer Einwirkung von Essigsäureanhydrid (25—30 Tage) nur eine kleine Menge des Diphosphats. Bei der Temperatur von 50°C entsteht Di-, Triphosphat und Trimetaphosphat schon nach eintägiger Einwirkung des Essigsäureanhydrids. Mit der steigenden Reaktionszeit verringert sich deutlich die Menge des Monophosphates und die Mengen der höheren Oligophosphate steigen. Außerdem cyclisiert das Triphosphat zu Trimetaphosphat und das Tetraphosphat zu Tetrametaphosphat. Die Dehydratation bei 80°C verläuft ähnlich, nur etwas schneller. Die Oligophosphate sowie auch die cyclischen Phosphate entstehen schon nach eintägigem Einwirken des Essigsäureanhydrids. Nach 20tägiger Wirkung des Essigsäureanhydrids wurde in der Mischung das Monophosphat nicht mehr nachgewiesen. Das Reaktionsschema können wir so andeuten:



Die cyclischen Phosphate konnten wir nicht näher identifizieren, da sie immer im Gemisch mit niedrigeren Oligophosphaten entstehen, und ihre Isolierung sehr schwierig ist.

Einen interessanten Verlauf zeigt die Dehydratation des $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. In keinem Fall entstehen bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids cyclische Metaphosphate. Der Verlauf der Reaktion ist der gleiche wie im Falle der Dehydratation der H_3PO_4 , wo es auch den oben zitierten Autoren nicht gelungen ist, cyclische Anionen nachzuweisen. Zum Unterschied von H_3PO_4 wurden aber in den Reaktionsprodukten acetylierte Polyphosphatketten nicht nachgewiesen. Es ist aber interessant, daß bei der Dehydratation bei 50° und 80°C eine verhältnismäßig große Menge (30—40%) des schwer löslichen hochmolekularen Ammoniumpolyphosphates entsteht. Die Kondensationsreaktion fängt bei Zimmertemperatur am 20.—25. Tag an, bei höheren Temperaturen praktisch sofort. Den Reaktionsmechanismus können wir so andeuten:



Das hochmolekulare Ammoniumpolyphosphat wurde analytisch, chromatographisch und röntgenographisch identifiziert, im Vergleich mit den Interferenzlinien, die schon früher *Goehring* und *Sambeth*⁴ bestimmten.

Die Rubidium- und Caesiumdihydrogenphosphate verhalten sich bei der Dehydratation mit Essigsäureanhydrid ähnlich wie das Kalium-

⁴ *M. Goehring* und *J. Sambeth*, Ber. dtsh. chem. Ges. **90**, 232 (1957).

salz. Das Endprodukt der Dehydratation ist immer das Trimetaphosphat und eine kleine Menge Oligophosphat mit der Kettenlänge $n = 8-12$. Die Endprodukte der Dehydratation wurden chromatographisch und analytisch identifiziert. Auf der Abb. 1 sind die Röntgenlinien von $Rb_3P_3O_9$ und $Cs_3P_3O_9$ dargestellt.

Zusammenfassend können wir sagen, daß die Dehydratation der Alkalidihydrogenphosphate mit Essigsäureanhydrid von der thermischen

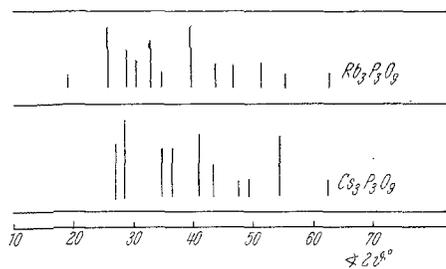


Abb. 1. Debyeogramme der Verbindungen $Rb_3P_3O_9$ und $Cs_3P_3O_9$. Cu-K α -Strahlung

Dehydratation grundsätzlich verschieden ist. Die Dehydratationsendprodukte der Salze der schwereren Alkalimetalle (Na, K, Rb, Cs) sind immer das Trimetaphosphat und ein Gemisch der höheren Oligophosphate ($n = 8-12$). Bei der Dehydratation von LiH_2PO_4 entsteht ein Gemisch von linearen und cyclischen Phosphaten. Die Dehydra-

tation von $NH_4H_2PO_4$ gibt ähnlich wie die thermische Dehydratation nur ein Gemisch der linearen Polyphosphate. Die Zusammensetzung der Dehydratationsprodukte ist von der Temperatur während der Dehydratation wesentlich abhängig. Den eigentlichen Reaktionsmechanismus können wir aus dem zur Zeit vorhandenen experimentellen Material nicht entnehmen.

Experimenteller Teil

Das gut getrocknete wasserfreie Dihydrogenphosphat wurde fein gepulvert und in einem Kolben mit dem Doppelten der ber. Menge Essigsäureanhydrid vermischt. Dann wurde es 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25 und 30 Tage im Thermostaten mit einer Temperaturkonstanz von $\pm 2^\circ C$ belassen. Es wurden die Temperaturen 20° , 50° , $80^\circ C$ und Siedepunkt des Essigsäureanhydrids (bzw. des Gemisches von Essigsäureanhydrid und der entstehenden Essigsäure) benutzt. Beim Siedepunkt wurde das Gemisch mit Rückflußkühler erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde dann abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator wurden die Substanzen chromatographisch, im Falle der Entstehung eines reinen chemischen Individuums auch analytisch und röntgenographisch untersucht. Bei der Chromatographie wurde die geläufige in der Literatur beschriebene Methode benützt⁵.

Die Röntgenaufnahmen wurden nach *Debye-Scherrer* mit Cu-K α -Strahlung (Ni-gefiltert, 30 kV, 20 mA) durchgeführt. Kameradurchmesser 57,28 mm. Intensitäten in Stufen 1—5 visuell geschätzt.

⁵ H. Grunze und E. Thilo, Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate, 2. Aufl., Akademie-Verlag, Berlin 1955.