

Die Kondensation der Alkalidiphosphate mit Essigsäureanhydrid

Von

František Kašpárek

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

(Eingegangen am 19. Mai 1962)

Die Produkte der Kondensation der Alkali- und Ammoniumdiphosphate mit Essigsäureanhydrid wurden ermittelt; es wurde versucht, die Reaktionsmechanismen zu erklären.

Die Dehydratationsreaktionen zwischen Alkalidihydrogenphosphaten und Essigsäureanhydrid wurden schon von einigen Autoren bearbeitet. Grunze und Mitarb.¹ haben Essigsäureanhydrid als Kondensationsmittel bei der Cyclisierung von KH_2PO_4 zu $\beta\text{-K}_3\text{P}_3\text{O}_9$ benützt. Weitere Arbeiten^{2, 3} behandelten die Frage der Dehydratation von H_3PO_4 und Alkalidihydrogenphosphaten. Essigsäureanhydrid verwendeten bei der Cyclisierung von $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Thilo und Mitarb.⁴. Im Falle der Kondensation der Alkaliphosphate mit Essigsäureanhydrid entsteht gewöhnlich ein Gemisch linearer Phosphate (im Falle NH_4) oder ein Gemisch linearer und cyclischer Phosphate (Li, Na, K). Vorliegende Arbeit hatte zur Aufgabe, den Kondensationsverlauf zu bestimmen, wenn als Bauelement das Pyrophosphat benützt wird.

Ergebnisse und Diskussion

a) Die Kondensationsreaktion des Natriumdiphosphates.

Der Kondensationsreaktion wurden Proben des Anhydrids und des Dekahydrats von Natriumdiphosphat unterzogen. Die Resultate der

¹ I. Grunze, K. Dostál und E. Thilo, Z. anorg. allg. Chem. **302**, 221 (1959).

² I. Grunze, E. Thilo und H. Grunze, Ber. dtsh. chem. Ges. **93**, 2631 (1960).

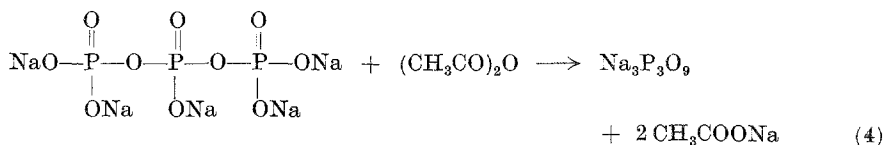
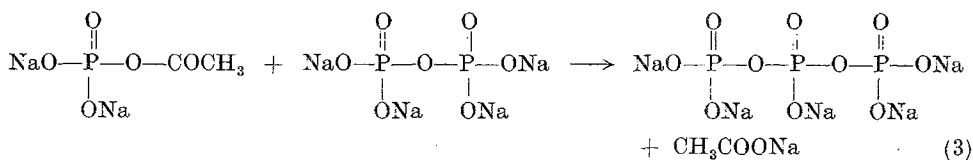
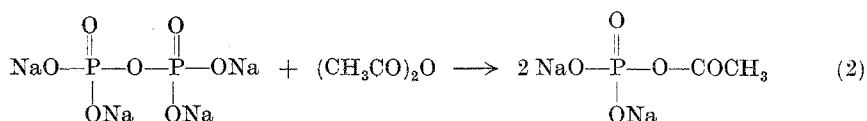
³ F. Kašpárek, Mh. Chem. **92**, 1023 (1961).

⁴ E. Thilo, I. Grunze und H. Grunze, Mber. dtsh. Akad. Wiss. **1**, 42 (1959).

Kondensation sind in beiden Fällen gleich. Bei $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ geht zuerst die Dehydratationsreaktion vor sich:



Der weitere Verlauf der Reaktion ist interessant, denn das Diphosphat spaltet sich teilweise in Monophosphat, wahrscheinlich unter Bildung des acetylierten Phosphates als Zwischenprodukt. Das acetylierte Monophosphat kondensiert sich dann mit Diphosphat zu Triphosphat, welches endlich zu Trimetaphosphat cyclisiert. Die Reaktionen können wir mit folgenden Gleichungen ausdrücken:



Die acetylierten Phosphate im Reaktionsgemisch konnten wir, wegen der leichten Hydrolyse der P—O—C-Bindung in wäßriger Lösung und der beschränkten Löslichkeit der Phosphate in nichtwäßrigen Lösungsmitteln, nicht nachweisen.

Im Filtrat können wir aber nach Auswaschen mit Alkohol sehr leicht das Natriumacetat feststellen. Wir schließen daraus, daß die Gleichungen 2—4 richtig sind.

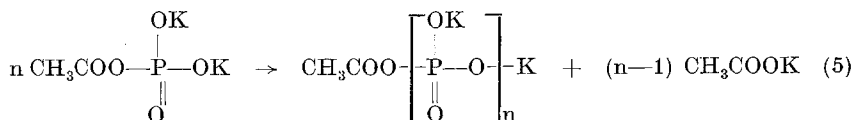
Das Diphosphat wird im Reaktionsgemisch praktisch sofort gespalten. Chromatographisch können wir das Monophosphat schon nach eintägiger Wirkung des Essigsäureanhydrids bei Zimmertemperatur nachweisen. Die weitere Reaktion — nämlich die Entstehung des Triphosphats — verläuft langsamer. Das Triphosphat wird nämlich erst nach 3—5tägiger Wirkung des Essigsäureanhydrids nachgewiesen. Die Cyclisationsreaktion verläuft dann wiederum sehr rasch. Sie muß ja verhältnismäßig schnell verlaufen, weil das Trimetaphosphat thermisch stabiler als das Triphosphat ist, und wir können annehmen, daß gleichzeitig mit der Kondensationsreaktion des Diphosphates zu Triphosphat die entgegenge-

setzte Reaktion verläuft, nämlich die Spaltung der Kette zurück zu Di- und Monophosphat im gleichen Sinne, wie im Falle des eigentlichen Diphosphates. Der Fleck des Trimetaphosphates ist auch immer intensiver als des linearen Triphosphates.

Mit steigender Temperatur steigt auch die Schnelligkeit des Reaktionsverlaufes. Nach 20tägiger Wirkung des Essigsäureanhydrids bei 85°C ist die Cyclisation zu Trimetaphosphat fast quantitativ.

b) Die Kondensationsreaktion des Kaliumdiphosphates.

In gleicher Weise wie im Falle des Natriumsalzes wird zuerst das Diphosphat zu Monophosphat gespalten. Die Reaktion verläuft bereitwilliger als beim Natriumsalz. Auch die folgende Kondensations- und Cyclisationsreaktion verläuft schneller. Etwas anders verläuft die Reaktion beim Siedepunkt des Essigsäureanhydrids. Auf dem Chromatogramm entsteht nämlich außer dem Fleck des Trimetaphosphates auch am Start und in seiner Nähe ein verhältnismäßig intensiver Fleck von Oligophosphaten. Es kommt höchst wahrscheinlich zur parallelen Reaktion:



Andererseits ist der Reaktionsverlauf der gleiche wie bei $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

c) Die Kondensationsreaktion des Lithiumdiphosphates.

In gleicher Weise wie in den früheren Fällen wird bei der Kondensationsreaktion des Lithiumdiphosphates mit Essigsäureanhydrid zuerst das Diphosphat zu Monophosphat gespalten. Diese Reaktion verläuft wiederum verhältnismäßig schnell. Die Entstehung des Tri- und Trimetaphosphates hängt aber von der Temperatur ab. Bei 20°C kommt es zu keiner weiteren Kondensation, nicht einmal nach 20tägiger Einwirkung des Essigsäureanhydrids. Bei 50°C verläuft die Reaktion besser und bei 85°C gut, denn im Gemisch können wir nach 5tägiger Wirkung des Essigsäureanhydrids Trimetaphosphat nachweisen. Die Reaktion verläuft aber nie quantitativ. Es ist interessant, daß wir in den Reaktionsprodukten niemals Tetrametaphosphat, wie im Falle der Kondensation des Dihydrogenphosphates, nachweisen konnten. Der Reaktionsverlauf ist offensichtlich von der Schnelligkeit der Spaltung des Diphosphates und von der Konzentration oder von dem Verhältnis des Mono- und Diphosphates abhängig. Ein weiterer Unterschied im Kondensationsverlauf des Natrium- oder Kaliumsalzes macht sich dadurch bemerkbar, daß bei höheren Temperaturen als 105°C und beim Siedepunkt des Essigsäureanhydrids kein Trimetaphosphat entsteht. Im

Reaktionsgemisch ist nur Mono- und Diphosphat nachweisbar. Diese Tatsache können wir damit erklären, daß das Lithiumtrimetaphosphat thermisch wenig stabil ist und sich, wie *Grunze* und *Thilo*⁵ bewiesen, bei Temperaturen über 100°C zu linearen Phosphaten spaltet.

d) Die Kondensationsreaktion des Ammoniumdiphosphates.

Die Kondensationsreaktionen zwischen Essigsäureanhydrid und Ammoniumdiphosphat verlaufen wieder anders als in den früheren Fällen. Bei Zimmertemperatur kommt es zu keiner Spaltung des Diphosphates zu Monophosphat, nicht einmal nach 20tägiger Wirkung des Essigsäureanhydrids. Bei höheren Temperaturen kommt es praktisch sofort zur Spaltung des Diphosphates, und die weiteren Kondensationen verlaufen im gleichen Sinne wie schon beschrieben³, d. h. mit dem Entstehen linearer Polyphosphate.

Zusammenfassend können wir sagen, daß die Reaktion zwischen Alkalidiphosphaten und Essigsäureanhydrid nach unseren Resultaten so verläuft, daß es zunächst zur teilweisen Spaltung der Kette, beim gleichzeitigen Entstehen von Monophosphat, kommt, welches sich dann weiter mit dem Diphosphat zu Triphosphat kondensiert und endlich zum Trimetaphosphat cyclisiert. Die Kondensationsreaktion des Ammoniumdiphosphates liefert ausschließlich lineare Polyphosphate. Die Kondensationsreaktion verläuft um so bereitwilliger, je höhere Temperaturen wir bei der Reaktion benützen und je höher das Atomgewicht des Alkalimetalls ist.

Experimenteller Teil

Zur Darstellung des Alkali- und Ammoniumdiphosphates wurden die in der Literatur beschriebene Methoden benützt. Die Kontrolle der Reinheit der Stoffe wurde analytisch und chromatographisch durchgeführt. Die experimentelle Einrichtung zur Kondensation war dieselbe wie in der oben zitierten Arbeit³. Die Kondensation wurde bei Temperaturen von 20°, 50°, 85°, 105°C und beim Siedepunkt des Essigsäureanhydrids mit der doppelten berechneten Menge Essigsäureanhydrid durchgeführt. Bei der Chromatographie wurde die in der Literatur beschriebene Methode benützt⁶.

⁵ *H. Grunze* und *E. Thilo*, Z. anorg. allg. Chem. **281**, 284 (1955).

⁶ *H. Grunze* und *E. Thilo*, Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate, 2. Aufl., Akademie-Verlag, Berlin 1955.