

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

František Kašpárek; Milan Dressler

Termický rozklad trimetafosforečnanů těžkých kovů

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
6 (1965), No. 1, 199--(206)

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119820>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1965

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

*Katedra anorganické chemie a metodiky chemie přírodovědecké fakulty.
Vedoucí katedry: Doc. Alois Přidal.*

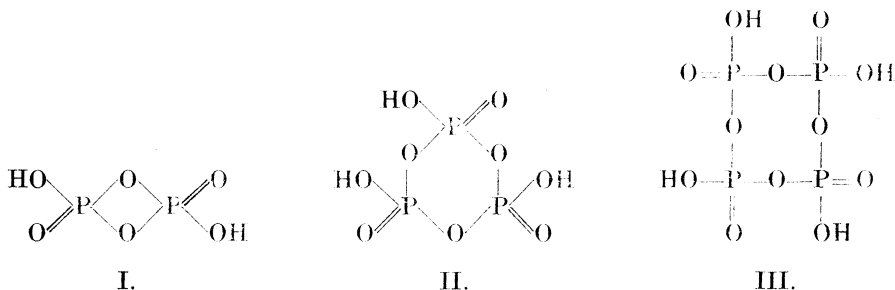
TERMICKÝ ROZKLAD TRIMETAFOSFOREČNANŮ TĚŽKÝCH KOVŮ

FRANTIŠEK KAŠPÁREK a MILAN DRESSLER

(Předloženo dne 31. května 1964)

Věnováno památce na prof. RNDr. Mečislavu Kuraše

Metafosforečnany v širším slova smyslu rozumíme skupinu látek odvozených od hypotetické kyseliny metafosforečné HPO_3 . Vzhledem k velké snaze pozitivně pětimočného fosforu být čtyřikrát koordinován lze těžko předpokládat, že by anion PO_3 mohl existovat. Ve starší literatuře popisované metafosforečnany se při podrobnějším studiu ukázaly být vždy směsí různých kondensovaných fosforečnanů. Ani dimér kyseliny metafosforečné (I) nemůže být vzhledem k velkému napětí čtyřčlenného cyklu stálý, ve vodném roztoku musí snadno hydrolyzovat za vzniku lineárního dvojfosforečnanu. Je-li ve starší literatuře zmínka o dimetafosfátech, jedná se obvykle o tetrametafosforečnany. Jako bezpečně prokázané členy skupiny metafosforečnanů můžeme považovat pouze trimetafosforečnan (II) a tetrametafosforečnan (III):



J. R. Van Wazer [1] popsal sice vznik vyšších metafosforečnanů (pentameta až oktametafosforečnan), jejich existence nebyla však dosud bezpečně prokázána ani potvrzena. V technické praxi často používané tzv. hexametafosfáty (Grahamova sůl) jsou obvykle vysokomolekulární lineární polyfosforečnany.

Trimetafosforečnany, jejichž termickou stabilitou se budeme v dalším zabývat, lze připravit několika způsoby:

- I. Cyklisací lineárního trojfosforečnanu acetanhydridem [2], [3]. Tato reakce byla popsána u sodné, draselné a lithné soli.

2. Chemickou dehydratací orthofosforečnanů či dvojfosforečnanů alkaliických kovů [4], [5], [6], [7].
 3. Thermickou degradací Grahamovy soli [8].
 4. Temperováním dvojfosforečnanu sodného s chloridem amonným [9].
 5. Thermickým rozkladem NaH_2PO_4 [10].
- Posléze citovaná metoda je nejhodnější pro laboratorní přípravu trimetafosforečnanu. $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ je též výchozí surovinou pro přípravu ostatních trimetafosforečnanů.

Ačkoliv trimetafosforečnan sodný jako chemické individuum je znám již několik desítek let, byla ostatním trimetafosforečnanům věnována dosud malá pozornost. Příčina tkví pravděpodobně v obtížnější přípravě čistých trimetafosforečnanů ostatních kovů. Jedinou metodou přípravy těchto látek, až na nepatrné výjimky, je totiž neutralisace volné kyseliny $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$ příslušným hydroxydem. Podvojným rozkladem vznikají obvykle buď podvojně soli nebo obtížně se čistící směsi. Volná kyselina $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$ je však málo stálá, zvláště ve vyšších koncentracích, snadno se hydrolyticky štěpí za vzniku ortho, dvoje a trojfosforečné kyseliny.

Thermickou stabilitu trimetafosforečnanů alkaliických kovů, amonia a vápníku studoval *E. Thilo* [11], [12]. Zjistil, že s výjimkou $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ jsou všechny trimetafosforečnany málo stálé, ochotně se štěpí, obvykle účinkem vody (krystalové nebo atmosferické) za vzniku lineárních polyfosforečnanů:

$\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_9$ — při 250 °C začíná přeměna na vysokomolekulární Kurrolovu sůl, $(\text{NH}_4)_2\text{P}_3\text{O}_9$ — při 120 °C účinkem atmosferické vlhkosti hydrolysa na lineární oligofosforečnany.

$\text{Li}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ — při 100 °C kvantitativní hydrolysa krystalovou vodou.

$\text{Ca}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ — při 110 °C částečný rozklad na trojfosforečnan, při 170 °C je rozklad úplný.

Trimetafosforečnany ostatních kovů dosud zkoumány nebyly.

V literatuře je popsáno několik trimetafosforečnanů těžkých kovů. Většina z nich byla získána podvojným rozkladem trimetafosforečnanu sodného a rozpustné soli příslušného těžkého kovu. Jak bylo již výše poznamenáno, vede tato cesta k čistému trimetafosforečnanu pouze ve výjimečných případech (Ag, Pb). Je proto nutné brát tyto práce s jistou rezervou, jedná se vesměs o práce staršího data.

Mimo řadu podvojných solí obvykle typu $\text{Me}^I\text{Me}^{II}\text{P}_3\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nebo $\text{Me}_4^I\text{Me}^{II}(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ byly popsány tyto:

$\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9$, $\text{Pb}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ [13], $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [13], [14], $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 13$ až $15 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ [15], $\text{Zn}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ [16], $\text{Mn}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 9-11 \text{H}_2\text{O}$ [14], [16].

Jejich thermická stabilita, příp. produkty tepelného rozkladu zkoumány nebyly. Tato práce si vzala za úkol připravit některé trimetafosforečnany těžkých kovů, sledovat jejich tepelný rozklad a identifikovat reakční zplodiny.

Experimentální část

Byly připraveny trimetafosforečnany Ag, Pb, Cd, Zn, Co a Mn. Vzhledem k nejednotnosti reakčních zplodin při přípravě trimetafosforečnanů těžkých kovů podvojným rozkladem (v některých případech ani nevzniká sraženina),

byly s výjimkou $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9$ a $\text{Pb}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2$ všechny trimetafosforečnany připravovány následujícím způsobem: K roztoku volné kyseliny $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$ získané ze sodné soli pomocí iontoměniče Dowex 50 W byl přidán dvojnásobek až trojnásobek teoretického množství chloridu příslušného kovu a roztok byl ihned vysrážen velkým přebytkem buď acetonu nebo alkoholu, podle rozpustnosti toho kterého chloridu v příslušném organickém rozpustidle. Sraženina byla odfiltrována skleněnou fritou (S3) promyta alkoholem nebo acetonem a volně na vzduchu usušena. Kontrola čistoty byla prováděna následujícího dne analýsami a chromatograficky. Stříbro a olovo byly stanovovány vážkově jako AgCl a PbCrO_4 , ostatní kovy byly stanovovány komplexometricky. Fosfor vážkově jako molybdátfosforečnan amonný po předchozí hydrolyse devítihodinovým varem s 2 N kyselinou dusičnou, obsah vody z difference vah před a po vyžhání.

$\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$	m. v. 587,59	vypočteno 55,08 %	Ag 15,81 %	P 4,59 %	H_2O 4,26
		nalezeno 55,69	15,78		
$\text{Pb}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	1185,55	vypočteno 52,36 %	Pb 15,68 %	P 7,59 %	H_2O 7,62
		nalezeno 52,80	15,26		
$\text{Mn}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$	872,84	vypočteno 18,88 %	Mn 21,29 %	P 26,83 %	H_2O 26,58
		nalezeno 19,21	20,98		
$\text{Co}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$	884,87	vypočteno 19,98 %	Co 21,00 %	P 26,47 %	H_2O 26,33
		nalezeno 19,41	20,67		
$\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	991,23	vypočteno 34,02 %	Cd 18,75 %	P 18,18 %	H_2O 18,06
		nalezeno 34,21	18,37		
$\text{Zn}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	886,17	vypočteno 22,13 %	Zn 20,97 %	P 24,17 %	H_2O 24,61
		nalezeno 22,79	20,99		

Chromatografie byla prováděna podle *H. Grunze* a *E. Thila* [17]. Při vzestupném uspořádání (chromatografický papír Watman č. 4) bylo používáno jednak kyselého rozpouštědla (10 ml vody, 70 ml isopropanolu, 20 ml 20% kyseliny trichloroctové a 0,3 ml 25% amoniaku) dobře oddělujícího skupinu lineárních polyfosforečnanů, jednak alkalického rozpouštědla (30 ml isobutanolu, 31 ml 96% ethanolu, 38 ml vody a 1 ml 25% amoniaku) dobře oddělujícího cyklické metafosforečnany od lineárních fosforečnanů. Detekce skvrn byla prováděna metodou *Hanes—Isherwoodovou* [18]. Ušchlý chromatogram byl postříkán směsí 2,5 g molybdenanu amonného, 25 ml 30% kyseliny chloristé, 25 ml 1 N kyseliny chlorovodíkové a 200 ml vody. Po usušení při 60 °C vystoupí působením ultrafialového světla modré skvrny molybdátfosforečných modří.

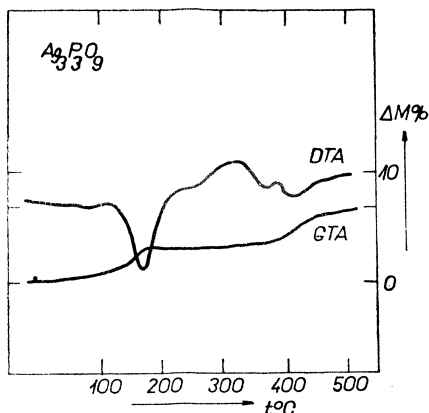
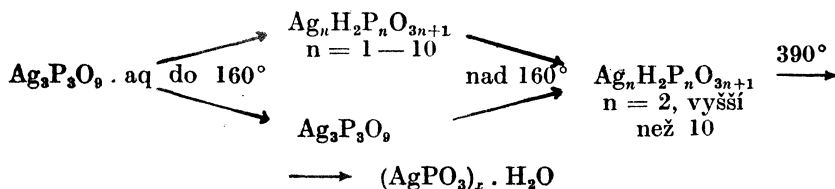
Vzhledem k špatné rozpustnosti rozkladných zplodin trimetafosforečnanů ve vodě byly vzorky krátce povařeny s uhlíčitánem sodným a směs vzniklých sodných solí teprve nanášela na start. Vzorek obsahoval obvykle 20–30 γ fosforu.

Křivky DTA (diferenční termická analýza) a GTA (gravimetrická termická analýza) jednotlivých vzorků byly získány na přístroji ORION (derivátograf) maďarské výroby. Navážky jednotlivých vzorků byly 400–700 mg, kontrola úbytku prováděna vážením před a po termickém rozkladu. Rychlost vzrůstu teploty byla 10 °C za minutu.

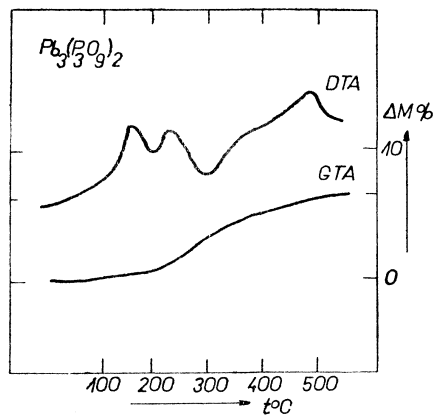
Výsledky

Trimetafosforečnan stříbrný

Jak vyplývá z průběhu termického rozkladu $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ (obr. 1) je trimetafosforečnan stříbrný stálý do teplot kolem 100°C . Do 160°C dochází k postupnému odštěpování vody. Současně hydrolyzuje část trimetafosforečnanu za vzniku nižších lineárních polyfosforečnanů. Ostrý zub na DTA křivce při 170°C je provázen úplnou destrukcí cyklu a současnou kondensací nižších oligofosforečnanů na vyšší polyfosforečnan stříbrný. Vahový úbytek odpovídá zhruba odštěpení jedné molekuly vody. Vznik vysokomolekulárního polyfosforečnanu je patrný až při teplotách kolem 390°C , kdy dochází k odštěpování posledních stop konstituční vody. Chromatografický průzkum dehydratačních zplodin potvrdil plně výsledky získané pomocí DTA a GTA. Strukturální změny vyplývající z DTA křivky prověřovány nebyly. Reakční schéma termického rozkladu $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ lze naznačit takto:



Obr. 1.

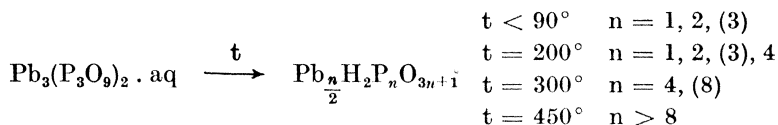


Obr. 2.

Trimetafosforečnan olovnatý

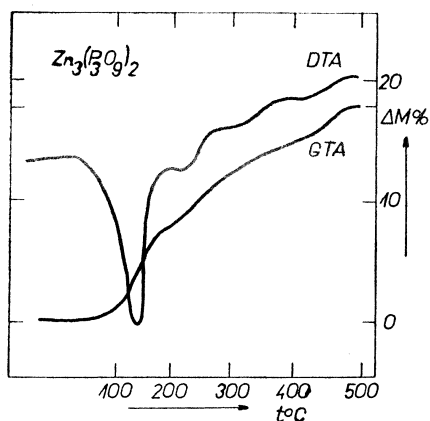
Je velmi málo stálý. Již při pokojové teplotě, snáze zahřátím na 90°C dochází k částečnému štěpení cyklu za vzniku mono, dvoj a částečně i trojfosforečnanu. Malou stabilitu trimetafosforečnanového cyklu za přítomnosti Pb a Cd v tavenině zjistil též *Klement* [19]. Při teplotě 160°C obsahuje reakční produkt pouze mono a dvojfosforečnan. Postupný úbytek váhy zahříváního

vzorku svědčí o plynulé kondensaci mono a dvojfosforečnanu na vyšší polyfosforečnany. Dvojfosforečnan kondensuje na tetrafosforečnan, který se objevuje poprvé při teplotách nad 200 °C (maximum na DTA křivce při 230 °C), tetrafosforečnan kondensuje na oktafosforečnan (poprvé 300 °C) a posléze (nad 450 °C) resultuje vysokomolekulární polyfosforečnan. Tento zjištěný průběh je plně ve shodě s výsledky *Schulze* [20], *Osterhelda* [21] a *Thila* [12]. Reakční schéma je následující:

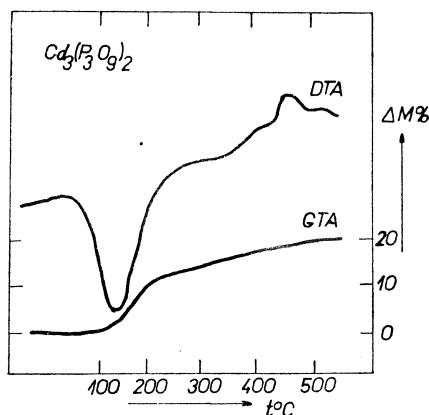


Trimetafosforečnan zinečnatý a kademnatý

Jsou velmi málo stálé. Při teplotách kolem 50 °C dochází k rozštěpení cyklu za vzniku mono a dvojfosforečnanu. U trimetafosforečnanu zinečnatého lze sice zachytit chromatograficky jako meziprodukt trojfosforečnan, jeho ther-

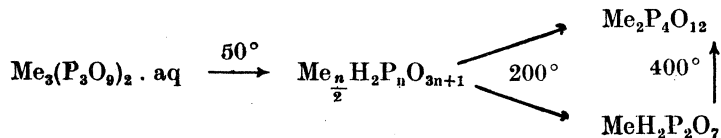


Obr. 3.



Obr. 4.

mická stabilita je však malá. Hydrolytické štěpení je úplné při 130 °C. Při teplotách nad 200 °C dochází k další kondensaci orthofosforečnanu na dvojfosforečnan a dvojfosforečnanu na tetrametafosforečnan. Nad 400 °C je získání cyklického tetrametafosforečnanu téměř kvantitativní. Výsledky plně potvrzují zjištění již zmíněných autorů [19], [20], týkající se změny systému $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 - \text{CdO}$, příp. termického rozkladu $\text{Me}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Reakční schéma:



Vznikající trojfosforečnan není však stabilní látkou, dochází opět k dalšímu jeho rozkladu za vzniku mono a dvojfosforečnanu. Vznikající směs podléhá pak se zvyšující se teplotou kondenzačním reakcím, popsaným již dříve řadou autorů [12, 19, 22].

Konečnými zplodinami termického rozkladu trimetafosforečnanů těžkých kovů do 500 °C jsou v případě

Ag — vysokomolekulární polyfosforečnan

Pb — směs tetrafosforečnanu a vysokomolekulárního polyfosforečnanu

Zn, Cd, Co, Mn — tetrametafosforečnany.

LITERATURA

- [1] Van Wazer, J. R.—Karl—Kroupa, E.: J. Am. Chem. Soc. 79, 1772 (1956).
- [2] Thilo, E.—Grunze, I.—Grunze, H.: Mber. dtsh. Akad. Wiss. 1, 42 (1959).
- [3] Kašpárek, F.—Lasovský, J.: Acta Univ. Palackiana Olomucensis 12, 139 (1963).
- [4] Grunze, I.—Dostál, K.—Thilo, E.: Z. anorg. allg. Chem. 302, 221 (1959).
- [5] Grunze, I.—Thilo, E.—Grunze, H.: Chem. Ber. 93, 263 (1960).
- [6] Kašpárek, F.: Mh. Chemie 92, 1023 (1961).
- [7] Kašpárek, F.: Mh. Chemie 93, 822 (1962).
- [8] Karbe, K.—Jander, G.: Koll. Beih. 54, 35 (1942).
- [9] Jamieson, A.: Ann. Pharm. 59, 350 (1842).
von Knorre, G.: Z. anorg. Chem. 24, 381 (1900).
- [10] Grunze, H.—Thilo, E.: Z. anorg. allg. Chem. 281, 262 (1955).
- [11] ibid. 281, 284 (1955).
- [12] Thilo, E.—Grunze, I.: Z. anorg. allg. Chem. 290, 223 (1957).
- [13] Fleitmann, T.—Henneberg, W.: Ann. Chem. 65, 304 (1848).
- [14] von Knorre, G.: Z. anorg. Chem. 24, 381 (1900).
- [15] Lindbom, C. G.: Chem. Ber. 8, 122 (1875).
- [16] Tamman, G.: Z. phys. Chem. 6, 122 (1890); J. prakt. Chem. 45, 417 (1892).
- [17] Grunze, H.—Thilo, E.: Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate. 2. Aufl. Akademie-Verlag, Berlin 1955.
- [18] Hanes, C. S.—Ishewood, F. A.: Nature 164, 1107 (1949).
- [19] Klement, R.: Naturwissenschaften 49, 512 (1962).
- [20] Schulz, I.: Z. anorg. allg. Chem. 287, 106 (1956).
- [21] Osterheld, R. K.—Langguth, R. P.: J. physic. Chem. 59, 76 (1955).
- [22] Thilo, E.—Grunze, I.: Z. anorg. allg. Chem. 290, 209 (1957).

РЕЗЮМЕ

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ТРИМЕТАФОСФАТОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

ФРАНТИШЕК КАШПАРЕК и МИЛАН ДРЕСЛЕР

Термографическим и хроматографическим методом было исследовано течение термического разложения триметафосфатов серебра, свинца, цинка, кадмия, марганца и кобальта. Оказалось, что вокруг температуры 100 °C происходит отщепление кристаллической воды с современным гидролитическим разщеплением триметафосфатового цикла. Дальнейшее течение дегидратации совпадает с термическим разложением кислых фосфатов этих металлов.

SUMMARY

THE THERMICAL DISSOCIATION OF TRIMETAPHOSPHATES OF HEAVY METALS

FRANTIŠEK KAŠPÁREK and MILAN DRESSLER

The course of the thermal dissociation of trimetaphosphates of Ag, Pb, Zn, Cd, Mn, Co was investigated by the thermogravimetric and chromatographic method. It was determined that the splitting of the crystallographic water off occurs at about 100 °C and at the same point the hydrolyse of the trimetaphosphate cycle was observed. The other course of the dehydration is similar to the dehydration of the primary phosphate of these metals.