

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

---

František Kašpárek; Vladimír Dostál  
Chromatografie oxokyselin fosforu

*Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica*, Vol.  
6 (1965), No. 1, 193--(197)

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119819>

**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.*

## CHROMATOGRRAFIE OXOKYSELIN FOSFORU

FRANTIŠEK KAŠPÁREK a VLADIMÍR DOSTÁL

(Předloženo dne 31. května 1964)

*Věnováno památce na prof. RNDr. Mečislava Kuraše*

V oboru oxokyselin fosforu bylo poprvé použito chromatografické metody při identifikaci a dělení kondensovaných fosforečnanů. Díky této metodě došlo při studiu této skupiny látek (a vzhledem k obdobné stavbě silikátů též u těchto sloučenin) k obrovskému skoku kupředu.

První kde použili papírové chromatografie při studiu kondensovaných fosforečnanů byli *Westmann* a *Scott* [1]. Celá řada autorů modifikovala jejich metodu a navrhla řadu rozpouštědlových soustav [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9], [10], [11]. Nejlepších výsledků dosáhli nezávisle na nejdříve citovaných autorech *Ebel* [8], *Grunze* a *Thilo* [5]. *J. P. Ebel* se zabýval též podrobněji vlivem kvantitativního složení rozpouštědla, množství vzorku a druhu papíru na rozdělení iontů [12]. Byla též studována chromatografie thiosloučenin fosforu [13] a amidoderivátů kyseliny fosforečné [14]. *H. Seiler* [15] vypracoval metodu dělení oxokyselin fosforu, *T. Rössel* [16] pak dělení kondensovaných fosforečnanů, na tenkých vrstvách. *B. Sansoni* [17] se pokusil o elektroforetické dělení těchto látek. *J. P. Ebel* dělil fosforečnany i chromatografií na ionexech [18].

Detekce skvrn byla prováděna buď převedením na molybdatofosforečnan a redukcí na molybdatofosforečné modře pomocí sirovodíku či UF světla [19], nebo pomocí značkování isotopem fosforu  $P^{32}$  [20]. Všichni výše citovaní autoři zkoumali chromatografické chování kondensovaných fosforečnanů a z nižších valenčních stupňů pouze nejsnáze přístupné látky. Tato práce si vzala za úkol ověřit chromatografické chování jednak výše zmíněných látek v některých popsanych rozpouštědlových soustavách, jednak zjistit chromatografické chování dosud neprověřovaných nižších oxokyselin fosforu.

### Experimentální část

Pro chromatografii bylo používáno uspořádání podle *Grunze* a *Thila* [5]. Rozpouštědlo bylo nalito do chromatografické vany a chromatografický papír byl zavěšen tak, aby byl do rozpouštědla ponořen asi 0,5 cm. Start byl vzdálen od hladiny 4 cm. Ve všech případech bylo používáno bez ohledu na delší dobu toku vzestupného uspořádání, oddělování je lepší. Rozpouštědlo bylo na start

přiváděno 0,5 cm širokým proužkem papíru, aby vymývání bylo pravidelné. Bylo používáno chromatografického papíru Watman č. 4. Papír nebyl promýván zřed. kyselinou chlorovodíkovou ani roztokem 8-hydroxychinolinu (odstranění vlivu těžkých kovů), protože výsledky nejsou přítomností nepatrného množství znečištění podstatně ovlivňovány. Větší pozornost bylo nutno věnovat vlivu kolísání teploty (20 °C) a vrstevnatosti papíru.

Rozpouštědla používaná při práci byla buď čistoty p. a. (Lachema), nebo 2× destilované obchodní preparáty.

Detekce skvrn byla prováděna metodou *Hanes—Isherwoodovou* [19]. Ušchlý chromatogram byl postříkán roztokem o složení 5 ml HClO<sub>4</sub> (60 %), 10 ml 1N HCl, 60 ml H<sub>2</sub>O a 25 ml 4 % molybdenanu amonného. Po usušení při 60 °C vystoupí po osvětlení UF světlem modré skvrny molybdatofosforečných modří. Fosforečnan je patrný už před vyvoláním jako žlutá skvrna přecházející posléze do modrošedého odstínu. Chromatograficky byly zkoumány tyto látky (pro rychlejší orientaci bude používáno názvosloví podle *Blasera* a *Wormse* [21]):

fosfornan KH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>  $\overset{1}{\text{P}}$  — 2× z alkoholu překryštalizovaný obchodní preparát.

fosforitan NaH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>  $\overset{3}{\text{P}}$  — připravený podle *Amata* [22] neutralizací H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> na methylořanž

fosforičitan Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub> · 6 H<sub>2</sub>O  $\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$  podle *Vogela* [23]

fosforečnan Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12 H<sub>2</sub>O  $\overset{5}{\text{P}}$  preparát fy Lachema p. a.

dvojfosforitan (pyrofosforitan) Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  $\overset{3}{\text{P}}-\text{O}-\overset{3}{\text{P}}$  připravený podle *Amata* [24]

Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>12</sub> · aq  $(-\overset{1}{\text{P}}-)_6$  připravený podle *Blasera* a *Wormse* [25]

Na<sub>3</sub>HP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> · 8 H<sub>2</sub>O  $\overset{3}{\text{P}}-\text{O}-\overset{5}{\text{P}}$  (26)

K<sub>4</sub>P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> · aq  $(-\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}-\text{O}-)_2$  (27)

Na<sub>6</sub>P<sub>4</sub>O<sub>11</sub> · aq  $\overset{4}{\text{P}}-\overset{3}{\text{P}}-\text{O}-\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$  (27)

Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>8</sub> · 14 H<sub>2</sub>O  $\overset{4}{\text{P}}-\overset{3}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$  (28)

Na<sub>4</sub>HP<sub>3</sub>O<sub>8</sub> · aq  $\overset{3}{\text{P}}-\text{O}-\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$  (29)

Všechny uvedené látky byly kontrolovány na obsah nečistot analýsami a chromatograficky. V případě některých oxokyselin se nepodařilo připravit látky v analytické čistotě, přesto však bylo možno identifikovat bezpečně jejich skvrny a tak určit jejich R<sub>F</sub>. Z řady v literatuře popsanych rozpouštědlových soustav byly použity tyto:

1. 75 ml isopropanol, 25 ml voda, 5 g CCl<sub>3</sub>COOH, 0,2 ml 25 % NH<sub>3</sub> (5)

2. 80 ml ethanol, 20 ml voda, 5 g CCl<sub>3</sub>COOH, 0,2 ml 25 % NH<sub>3</sub> (12)

3. 70 ml terc. butanol, 30 ml voda, 4 g kys. pikrová, 0,2 ml 25 % NH<sub>3</sub> (12)

4. 40 ml isopropanol, 20 ml isobutanol, 39 ml voda, 1 ml 25 % NH<sub>3</sub> (5)

5. 30 ml ethanol, 30 ml n-propanol, 39 ml voda, 1 ml 25 % NH<sub>3</sub> (5)

6. 30 ml ethanol, 30 ml isobutanol, 39 ml voda, 1 ml 25 % NH<sub>3</sub> (5)

7. 20 ml methanol, 20 ml dioxan, 20 ml 1N NH<sub>3</sub> (4)

8. 30 ml isopropanol, 15 ml isobutanol, 47,5 ml voda, 7,5 ml 25 % NH<sub>3</sub> (6)

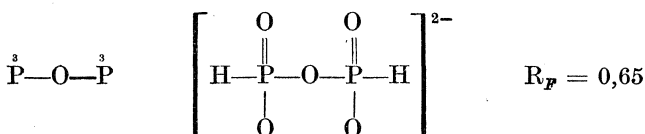
9. 60 ml n-propanol, 10 ml voda, 30 ml 25 % NH<sub>3</sub> (3)  
 10. 90 ml methanol, 40 ml dioxan, 60 ml voda, 10 ml 25 % NH<sub>3</sub> (7)

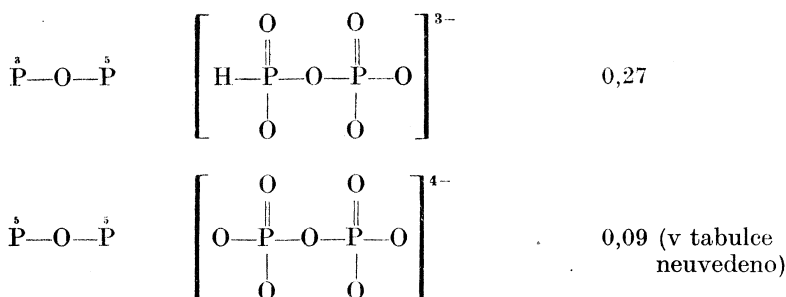
V tabulce č. 1 jsou zachyceny hodnoty pH rozpouštědel a R<sub>F</sub> jednotlivých aniontů oxokyselin:

Tabulka 1

Rozpouštědlo č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH	2,5	1,5	4	7,5	6,5	8	8,5	10	9,5	10
<sup>1</sup> P	0,74	0,89	0,78	0,64	0,83	0,81	0,80	0,88	0,75	0,90
<sup>3</sup> P	0,79	0,92	0,84	0,38	0,60	0,52	0,45	0,73	0,34	0,56
<sup>3</sup> P—O— <sup>3</sup> P	0,79	0,92	0,84	0,43	0,65	0,67	0,79	0,62	0,65	0,69
<sup>3</sup> P—O— <sup>5</sup> P	—	—	—	—	—	—	—	—	0,27	—
<sup>5</sup> P	0,85	0,87	0,76	0,37	0,65	0,45	0,35	0,64	0,22	0,39
<sup>4</sup> P— <sup>4</sup> P	0,37	0,67	0,49	0,23	0,25	0,08	0,09	0,19	0,07	0,06
<sup>3</sup> P—O— <sup>4</sup> P— <sup>4</sup> P	—	—	—	—	—	—	—	—	0,21	0,35
<sup>3</sup> P— <sup>4</sup> P— <sup>4</sup> P	0,10	0,47	0,36	0,17	0,22	0,06	0,04	0,15	0,07	0,05
( <sup>4</sup> P— <sup>4</sup> P—O—) <sub>2</sub>	0,31	0,63	0,51	0,24	0,30	0,28	0,09	0,16	0,08	0,06
<sup>4</sup> P— <sup>4</sup> P—O— <sup>4</sup> P— <sup>4</sup> P <sub>6</sub>	0,30	0,60	0,50	0,26	0,31	0,28	0,08	0,15	0,05	0,07
( <sup>3</sup> P—) <sub>6</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Z uvedeného přehledu je patrné, že hodnota R<sub>F</sub> značně závisí na pH rozpouštědla. Obecně lze říci, že v kyselých rozpouštědlech je rychlost pohybu určována převážně molekulovou vahou. V kyselém prostředí je totiž potlačena disociace méně kyselých OH skupin a většina iontů má stejný nebo velmi blízký náboj (H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup> atd.). Proto lze těžko oddělit fosforan, fosforitan a fosforečnan. V kyselém prostředí dochází též snadno k hydrolyse iontů <sup>3</sup>P—O—<sup>3</sup>P, <sup>3</sup>P—O—<sup>5</sup>P, <sup>3</sup>P—O—<sup>4</sup>P—<sup>4</sup>P, na chromatogramech se objevují pouze skvrny hydrolytických zplodin. Kyselá rozpouštědla však dobře oddělují ionty s vazbami P—P. V neutrálních a alkalických rozpouštědlech se zřetelně projevuje vliv molekulové váhy, náboje a kondensačního stupně iontu. Pořadí skvrn na chromatogramech závisí též na počtu fosfoniových vodíků. Nejrychleji postupuje fosforanový anion, po něm dvojfosforitan, který má stejný počet vazeb P—H avšak větší náboj a molekulovou váhu, potom fosforitan. Vliv počtu fosfoniových vodíků nejlépe vynikne na řadě aniontů stejného kondensačního stupně pro alkalické rozpouštědlo č. 9:





Fosforitan mající oproti P—O—P menší molekulovou váhu při stejném náboji má  $R_F = 0,34$ , tedy menší než dvojfosforitan, protože má pouze jeden fosfoniový vodík.

Jedině v silně zásaditých rozpouštědlech je možno bezpečně identifikovat skvrny iontů  $\overset{3}{\text{P}}-\text{O}-\overset{5}{\text{P}}$  a  $\overset{3}{\text{P}}-\text{O}-\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ .

Cyklický anhydrid kyseliny fosforičité  $(\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}-\text{O}-)_{2}$  se v neutrálních rozpouštědlech chová obdobně jako cyklické metafosforečnany (trimetafosforečnan a tetrametafosforečnan) při chromatografii polyfosforečnanů. Postupuje totiž rychleji než výchozí látka — fosforičitan.

Cyklická kyselina  $(-\overset{3}{\text{P}}-)_{6}$  zůstává vzhledem ke své velké molekulové váze, náboji a kondenzačnímu stupni ve všech rozpouštědlech na startu.

## Souhrn

Bylo prověřeno chromatografické chování různých oxokyselin fosforu v řadě rozpouštědel. Bylo zjištěno, že kyselá rozpouštědla dobře oddělují ionty s vazbami P—P, alkalická jsou vhodná pro dělení iontů s jedním atomem fosforu a s vazbami P—O—P.

## LITERATURA

- [1] Westman, A. E. R.—Scott, A. E.: *Nature* 168, 470 (1951).
- [2] Ando, T.—Ito, J.—Ishii, S. I.—Soda, T.: *Bull. Chem. Soc. Japan* 25, 78 (1952).
- [3] Halmann, M.—Kugel, L.: *Bull. Res. Council Israel* 10A, 124 (1961).
- [4] Cvjetičanin, M.—Obrenovic, I. D.: *Bull. Inst. Nucl. Sci. „Boris Kidrič“ Belgrade* 11, 173 (1961).
- [5] Grunze, H.—Thilo, E.: *Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate*. 2. Aufl. Akademie-Verlag, Berlin 1955.
- [6] Ebert, M.—Varhaníková, A.: *Chem. Průmysl* 12, 192 (1962).
- [7] Baudler, M.—Stuhlmann, F.: *Z. anal. Chem.* 195, 186 (1963).
- [8] Ebel, J. P.—Volmar, Y.: *Compt. rend.* 233, 415 (1951) a řada prací v letech 1951 až 1956 v *Compt. rend.* a *Bull. Soc. Chim. France*.
- [9] Bonnin, A.—Süe, P.: *Compt. rend.* 234, 960 (1952).
- [10] Crowther, J.: *Anal. Chem.* 26, 1383 (1954).
- [11] Van Wazer, J. R.—Karl—Kroupa, E.: *J. Am. Chem. Soc.* 78, 1772 (1956).
- [12] Ebel, J. P.: *Bull. Soc. Chim. France* 20, 991 (1953), *Microchim. Acta* 1954, 679.
- [13] Steger, E.—Seener, U.: *Z. anorg. allg. Chem.* 303, 19 (1960).
- [14] Biberacher, G.: *Z. anorg. allg. Chem.* 285, 86 (1956).

- [15] *Seiler, H.*: *Helv. Chim. Acta* **44**, 1753 (1961).  
 [16] *Rössel, T.*: *Z. anal. Chem.* **197**, 333 (1963).  
 [17] *Sansonì, B.—Klement, R.*: *Angew. Chem.* **65**, 442 (1953).  
 [18] *Ebel, J. P.—Bush, N.*: *Compt. rend.* **242**, 647 (1956).  
 [19] *Hanes, C. S.—Isherwood, F. A.*: *Nature* **164**, 1107 (1949).  
 [20] *Meissner, J.*: *Z. anorg. allg. Chem.* **281**, 293 (1955).  
 [21] *Blaser, B.—Worms, K. H.*: *Z. anorg. allg. Chem.* **300**, 225 (1959).  
 [22] *Amat, L.*: *Compt. rend.* **106**, 1351 (1888); **110**, 191 (1890).  
 [23] *Vogel, F.*: *Angew. Chem.* **42**, 263 (1929).  
 [24] *Amat, L.*: *Compt. rend.* **106**, 1351 (1888); **108**, 1056 (1889); **110**, 191 (1890).  
 [25] *Blaser, B.—Worms, K. H.*: *Z. anorg. allg. Chem.* **300**, 237 (1959).  
 [26] *ibid.* **312**, 160 (1961).  
 [27] *ibid.* **311**, 313 (1961).  
 [28] *ibid.* **300**, 250 (1959).  
 [29] *ibid.* **312**, 146 (1961).

## РЕЗЮМЕ

### ХРОМАТОГРАФИЯ ОКСОКИСЛОТ ФОСФОРА

ФРАНТИШЕК КАШПÁРЕК и ВЛАДИМИР ДОСТАЛ

Были изучены хроматографические свойства различных кислот фосфора в нескольких растворителях. Было обнаружено, что кислые растворители хорошо отделяют ионы со связью P—P, алкалические растворители удобные для отделения ионов с одним атомом фосфора и со связью P—O—P.

## ZUSAMMENFASSUNG

### DIE CHROMATOGRAPHIE DER PHOSPHOROXOSÄUREN

FRANTIŠEK KAŠPÁREK und VLADIMÍR DOSTÁL

Es wurde das chromatographische Verhalten verschiedener Phosphoroxosäuren in verschiedenen Lösungsmitteln überprüft. Die Anionen mit P—P Bindungen trennen gut saure Lösungsmittel, die ammoniakalischen Lösungsmittel sind für Anionen mit einem Phosphor-Atom und für P—O—P Bindungen vorteilhaft.