

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

František Kašpárek; Jan Lasovský

Cyklisace trojfosforečnanů alkalických kovů acetanhydridem

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
4 (1963), No. 1, 139-143

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119798>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1963

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: Prof. RNDr. Mečislav Kuraš*

CYKLISACE TROJFOSFOREČNANŮ ALKALICKÝCH KOVŮ ACETANHYDRIDEM

FRANTIŠEK KAŠPÁREK, JAN LASOVSKÝ

(Předloženo dne 1. října 1962)

Acetanhydridu jako kondensačního a cyklizačního činidla použilo při dehydrataci a cyklisaci fosforečnanů několik autorů. GRUNZEOVÁ a spol. [1] použili acetanhydridu při dehydrataci KH_2PO_4 a zjistili, že reakce probíhá za vzniku dvoj- a trojfosořečnanu jako meziprojektu na trimetafosforečnan $\beta\text{-K}_3\text{P}_3\text{O}_9$. Další autoři [2], [3] zkoumali dehydratační a kondensační zplodiny H_3PO_4 a dihydrofosforečnanů ostatních alkalických kovů. Bylo zjištěno, že kondensace probíhá obvykle za vzniku lineárních polyfosforečnanů (v případě H_3PO_4 a NH_4), nebo za vzniku lineárních a cyklických fosforečnanů (Li, Na, K, Rb, Cs). Obdobně probíhá i kondensace dvojfosforečnanů alkalických kovů [4]. Acetanhydridu jako dehydratačního a cyklizačního činidla použil THILO a spol. [5] při cyklisaci $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ na $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Tato práce si vzala za úkol pokusit se o cyklisaci trojfosořečnanů ostatních alkalických kovů.

Experimentální část

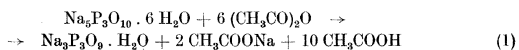
Trojfosforečnany alkalických kovů byly připraveny podle běžné v literatuře citovaných metod. $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ byl připraven alkalickou hydrolysou trimetafosforečnanu sodného dle THILO a RÄTZKE [6]. $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ byl připraven temperováním taveniny $\text{KH}_2\text{PO}_4 + 2 \text{K}_2\text{HPO}_4$ při 300°C a rekrystalisací vzniklého $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ze studené vody podle MORINA a BOULLÉHO [7]. Dosud nepopsané trojfosořečnany $\text{Li}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ a $(\text{NH}_4)_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ byly připraveny neutralisací volné kyseliny $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ příslušným hydroxydem a vysrážením roztoku alkoholem. Kyselinu trojfosořečnou lze snadno získat ze sodné soli pomocí katexu Dowex 50 W při nízké teplotě (snadná hydrolysa). Kontrola čistoty látek byla provedena analysou na obsah fosforu, příp. vody a chromatograficky.

Pro $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (m. v. 476, 02)	vypočteno 19,58% P	22,74% H_2O
	nalezeno 19,37%	22,50%
Pro $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (m. v. 484, 45)	vypočteno 19,18% P	7,44% H_2O
	nalezeno 19,32%	7,29%
Pro $\text{Li}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (m. v. 377,72)	vypočteno 24,61% P	23,85% H_2O
	nalezeno 24,96%	23,12%
Pro $(\text{NH}_4)_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (m. v. 343, 14)	vypočteno 27,08% P	
	nalezeno 26,84%	

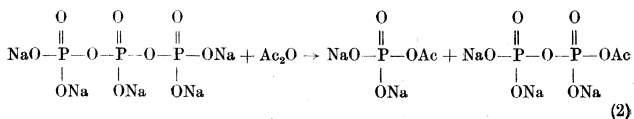
Vzorky jednotlivých trojfosforečnanů byly smíchány s dvojnásobkem teoretického množství acetanhydridu a podrobeny reakci při teplotách 20°, 50°, 80°, 100 °C a teplotě bodu varu acetanhydridu. V intervalech 1, 3, 5, 10 a 20 dní byly odebrány vzorky, které po promytí alkoholem a po vysušení byly podrobeny chromatografickému průzkumu. Chromatografie byla prováděna dle GRUNZE a THILO [8]. Při vzestupném uspořádání (chromatografický papír Whatman č. 4) bylo použito jednak kyselého rozpouštědla (280 ml isopropanolu, 40 ml vody, 80 ml kys. trichloroctové (20%) a 1,2 ml 25% amoniaku), jednak alkalického rozpouštědla (150 ml isobutanolu, 190 ml ethanolu (96%), 225 ml vody a 3 ml 25% amoniaku). Detekce skvrn byla prováděna metodou HANES—ISHERWOODOVOU [9]. Uschlý chromatogram byl postříkán směsí 2,5 g molybdenanu amonného, 25 ml 30% kys. chloristé, 25 ml 1 N kys. chlorovodíkové a 200 ml vody. Po usušení při 60 °C vystoupí působením UV světla modré skvrny fosfomolybdenových modří.

Výsledky a diskuse

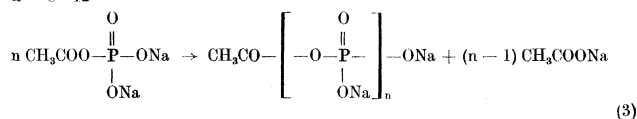
Cykлизace $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ probíhá v plné shodě s výše citovanými autory. Trimetafosforečnan se objevuje v reakčních zplodinách již po třech dnech působení acetanhydridu při teplotě místnosti. Se zvyšující se teplotou se cykлизace reakce urychluje. Při 80 °C je cykлизace kvantitativní již po pěti dnech. Reakční průběh naznačil THILO a spol.⁵⁾ touto rovnicí:



Paralelně s touto reakcí probíhá však, i když v nepatrné míře, reakce jiná. Na chromatogramech reakčních zplodin při nižších reakčních teplotách se totiž objevují nepatrné skvrny mono a dvojfosforečnanu. Dochází tedy k štěpení trojfosforečnanového řetězce pravděpodobně za vzniku acetylovaných fosforečnanů podle rovnice:

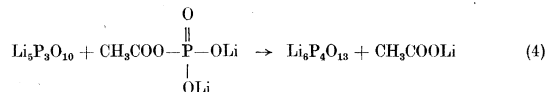


kde Ac vyjadřuje acetylovou skupinu $\text{CH}_3\text{CO}-$. Obě skvrny, mono a dvojfosořečnanová, jsou přibližně stejně velké a intenzivní. Acetylované fosforečnany nelze z reakční směsi oddělit pro snadnou hydrolysu vazby $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ ve vodném roztoku [10] a pro velmi omezenou rozpustnost fosforečnanů v nepolárních rozpouštědlech. Při teplotách nad 80°C probíhá reakce téměř kvantitativně za vzniku trimetafosforečnanu, pouze malé množství trojfosořečnanu, příp. nižších acetylovaných fosforečnanů kondensuje na vyšší lineární polyfosforečnany s kondenzačním stupněm $n = 8-12$



Obdobně jako v případě sodné soli probíhá i cyklisace $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ za vzniku trimetafosforečnanu. I zde dochází částečně k štěpení trojfosořečnanového řetězce i když v menší míře než u sodné soli. Cyklisační reakce probíhá ochotněji a s větším výtěžkem. $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ cyklisuje na $\beta\text{-K}_3\text{P}_3\text{O}_9$ z více než 95%, což lze snadno prokázat srážením lineárních fosforečnanů v neutrálním prostředí Zn^{2+} ionty. Se zvyšující se teplotou probíhá reakce rychleji, při 80°C proběhne cyklisace za jeden den téměř kvantitativně. Reakční zplodiny obsahují též nepatrné množství oligofosforečnanů s kondenzačním stupněm $n=8-12$.

Poněkud jinak probíhá kondenzační reakce v případě lithné soli. Poměrně snadno dochází k štěpení řetězce na mono a dvojfosořečnan ve smyslu rovnice (2), reakce probíhá již při teplotě místnosti. Zároveň probíhá i další reakce, totiž cyklisace trojfosořečnanu na trimetafosforečnan. Se vzrůstající reakční dobou ubývá zřetelně trojfosořečnanu a přibývá mono, dvojfosořečnanu a trimetafosforečnanu. Tyto látky jsou zřejmě stálejší než samotný trojfosořečnan, posouvá se tedy reakční rovnováha ve směru vzniku těchto látek. Se stoupající teplotou přibývá v reakčních zplodinách trimetafosforečnanu a objevují se i stopy čtyřfosforečnanu, vznikajícího pravděpodobně reakcí:



Tento čtyřfosforečnan však nikdy necyklisoval na tetrametafosforečnan. Vyšší oligofosforečnany se v reakční směsi neobjevily, se stoupajícím kondenzačním stupněm zřejmě rychle ubývá jejich stability. Při reakcích při 50°C a výše se však objevuje s reakční dobou stoupajícím množstvím vysokomolekulárního nerozpustného polyfosforečnanu lithného. Působením roztoku NaCl nebo KCl lze nerozpustný

$(\text{LiPO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ převést částečně do roztoku. Jeho skvrna pak zůstává při chromatografii na startu [11]. Vznik této látky lze vysvětlit obdobně jako v případě sodné a draselné soli rovnici (3). Při teplotách nad 100°C neobsahuje reakční produkt nikdy trimetafosforečnan, což lze vysvětlit jeho malou termickou stabilitou [12]. Na chromatogramech se objevují pouze skvrny fosforečnanu, dvojfosforečnanu a menšího množství vysokomolekulárního LiPO_3 .

Trojfosforečnan amonný poskytuje reakci s acetanhydridem pouze lineární polyfosforečnany. Štěpení trojfosforečnanu probíhá již při teplotě místnosti snadno. Stupeň kondensace závisí jednak na reakční době, jednak na teplotě. Rovnováha se posouvá ve smyslu rovnice (3) úměrně se stoupající teplotou i reakční dobou napravo. Nerozpuštěný vysokomolekulární polyfosforečnan amonný v reakčních zplodinách nalezen nebyl.

Závěr

Jak vyplývá z experimentálních výsledků neprobíhá cyklisace trojfosforečnanů alkalických kovů acetanhydridem jednoznačně za vzniku trimetafosforečnanu. Paralelně s cyklisací probíhá i štěpení trojfosforečnanového řetězce a další kondensace vedoucí ke vzniku vyšších lineárních polyfosforečnanů. Reakční zplodiny obsahují vždy směs látek. V případě sodné a draselné soli tvoří převážnou část trimetafosforečnan, složení kondensačních zplodin v případě lithné soli závisí značně na reakční době a teplotě, směs však obsahuje vždy trimetafosforečnan a nejnižší oligofosforečnany. Trojfosforečnan amonný kondensuje výhradně za vzniku lineárních polyfosforečnanů. Cyklisací rychlost vzrůstá úměrně se zvyšující se teplotou a se stoupající atomovou vahou alkalického kovu.

LITERATURA

- [1] I. Grunze, K. Dostál, E. Thilo: Z. anorg. allg. Chem. **302**, 221 (1959).
- [2] I. Grunze, E. Thilo, H. Grunze: Chem. Ber. **93**, 2631 (1960).
- [3] F. Kašpárek: Mh. Chemie **92**, 1023 (1961).
- [4] F. Kašpárek: Mh. Chemie **93**, 822 (1962).
- [5] E. Thilo, J. Grunze, H. Grunze: Mber. dtsh. Akad. Wiss. **1**, 42 (1959).
- [6] E. Thilo, R. Rätz: Z. anorg. allg. Chem. **258**, 33 (1949).
- [7] C. Morin, A. Boullé: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **251**, 1013 (1960).
- [8] H. Grunze, E. Thilo: Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate. 2. Aufl. Akademie-Verlag, Berlin 1955.
- [9] C. S. Hanes, F. A. Iserwood: Nature **164**, 1107 (1949).
- [10] D. E. Koshland: J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2286 (1952).
- [11] E. Thilo, H. Grunze: Z. anorg. allg. Chem. **281**, 262 (1955).
- [12] H. Grunze, E. Thilo: Z. anorg. allg. Chem. **281**, 284 (1955).

Резюме

**ЦИКЛИСАЦИЯ ТРИФОСФАТОВ АЛКАЛИЧЕСКИХ
МЕТАЛЛОВ УКСУСНЫМ АНГИДРИДОМ**

ФРАНТИШЕК КАШПАРЕК И ЯН ЛАСОВСКИ

В этой работе была исследована реакция между трифосфатами щелочных металлов и уксусным ангидридом. Реакция доставляет в случае соли натрия и калия преимущественно трифосфатам, в случае соли лития на триметафосфат и полифосфаты различной конденсационной степени. Трифосфат аммония конденсирует только на линейных полифосфатов.

Zusammenfassung

**DIE CYKLISATION DES ALKALITRIPHOSPHATES
DURCH ESSIGSÄUREANHYDRID**

FRANTIŠEK KAŠPÁREK UND JAN LASOVSKÝ

Zwischen den Alkalitriphosphaten und Essigsäureanhydrid wurde die Kondensationsreaktion durchgeführt. Bei dieser Reaktion entsteht bei Kalium und Natriumsalzen grösstenteils Trimetaphosphat, im Falle des Lithiumsalzes ein Gemisch des Trimetaphosphates und Polyphosphates in verschiedenen Kondensationsstufen. Ammoniumtriphosphat kondensiert ausschliesslich zu linearen Polyphosphaten.