

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

František Kašpárek

Die thermische Zersetzung des Ammoniumhydrogenphosphates

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
3 (1962), No. 1, 217--221

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119793>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1962

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>

DIE THERMISCHE ZERSETZUNG
DES AMMONIUMHYDROGENPHOSPHATES

FRANTIŠEK KAŠPÁREK

(Eingelangt am 15. Oktober 1961)

In der Literatur sind im Ganzen drei Ammoniumphosphate beschrieben: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Die thermische Zersetzung dieser Stoffe wurde schon von vielen Autoren verfolgt. Das Ammoniumdihydrogenphosphat ist nach Angaben der Literatur [1] bis zur Temperatur 140°C stabil. Bei dieser Temperatur verläuft die Abspaltung des Konstitutionswassers beim gleichzeitigen Entstehen des Ammoniumpolyphosphats. Bei Temperaturen um 190°C und höher kommt es einerseits zum Zerfall dieser Polyphosphate bei gleichzeitiger Entwicklung von NH_3 und Polyphosphorsäuren, andererseits entsteht schon das durch Tammann [2] beschriebene schlecht lösliche hochmolekulare Ammoniumpolyphosphat.

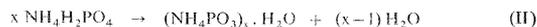
Die thermische Spaltung des $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ wurde schon durch Knorre [3] beobachtet. Dieser Autor meinte, dass es bei 155°C zur Spaltung beim Entstehen von NH_3 , Pyrophosphorsäure und Trimetaphosphorsäure kommt. Später studierte die thermische Spaltung Bassett [4]. Seine nur qualitativen Ergebnisse bestimmte näher Warren [5], der den Ammoniakdampfdruck über $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ bei Temperaturen von 80°C – 125°C gemessen hatte. De Passille [6] bestimmte das Verhältnis zwischen dem Ammoniakdampfdruck und der Temperatur, bei welcher die Spaltung verläuft und identifizierte als Zwischenprodukte der Spaltung von $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ die Salze der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{PO}_4)_2$ und $(\text{NH}_4)_3\text{H}_3(\text{PO}_4)_2$. Später wurde die Existenz dieser Stoffe bestritten [7].

Alle höher zitierten Autoren studierten die Spaltung des $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ nur bis zur Temperatur 130°C wann der Ammoniakdampfdruck auf $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ nur 30 mm ist. Die Aufgabe dieser Arbeit war den Verlauf der Spaltung in der Abhängigkeit auf der Temperatur und auf der Länge der Wirkung dieser Temperatur auch bei höheren Temperaturen zu bestimmen. Bis zur Temperatur von 140°C können

wir annehmen, dass die thermische Spaltung des $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ nur nach dieser Gleichung verläuft:



Bei höheren Temperaturen wird aber auch eine weitere Reaktion verlaufen, nämlich die Spaltung des Konstitutionswassers beim gleichzeitigen entstehen des Dihydrogenpolyphosphates:



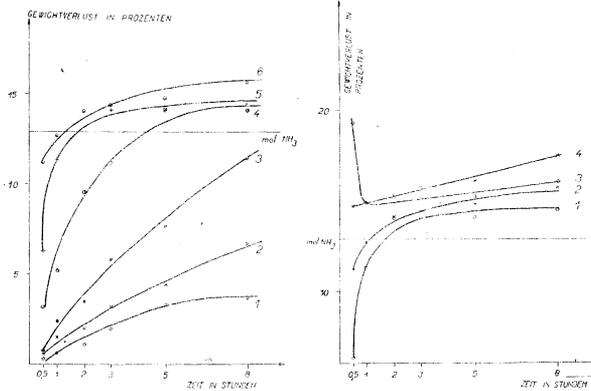
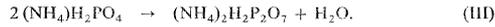
Experimenteller Teil

Es wurde ein Präparat $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ von Lachema p. a., der rekrystallisiert und auf den Phosphorgehalt analysiert wurde, benützt. Die genau abgewogenen, pulverisierten Muster des $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ wurden im Thermostat bei Temperaturen 101°, 113°, 126°, 139°, 154° und 162°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) in der Dauer von $\frac{1}{2}$, 1, 2, 3, 5 und 8 Stunden erhitzt. Nach der erwähnten Zeit wurde der Waageverlust bestimmt. Dann wurde ein Teil des Musters in Wasser gelöst und chromatographisch untersucht um die Zusammensetzung des Reaktionsrestes zu bestimmen. Im zweiten Teil des Musters wurde der Ammoniakgehalt nach Kjeldahl bestimmt. Die Chromatographie wurde nach Grunze und Thilo [8] durchgeführt. Bei aufsteigender Methode wurde das Chromatogramm (Chromatogrammpapier Whatman Nr. 4.) durch die Lösung von 10 ml Wasser, 70 ml isopropanol, 20 ml 20% Trichloressigsäure und 0,3 ml 25% Ammoniak entwickelt. Zum Start wurde 0,01 ml der Lösung des Musters mit dem Gehalt 5–10 γ P aufgetragen. Die getrockneten Chromatogramme wurden nach der Methode von Hanes–Ishewood [9] entwickelt. Sie wurden mit einem Gemisch von 85 ml Wasser, 10 ml 1 N HCl, 5 ml 60% HClO_4 und 4 ml 4% Ammoniummolybdat besprüht. Nach dem Trocknen bei 60°C wurde das Chromatogramm mit UV-Licht bestrahlt. Nach fünf Minuten erschien das Monophosphat als blaugrauer Fleck, die anderen kondensierten Phosphate als blaue Flecke. Die blauen Flecke von Phosphomolybdänblau sind nicht stabil, wir können sie aber durch die Bedampfung des Chromatogramms mit Ammoniak stabilisieren.

Ergebnisse

Wie wir aus dem Graf auf der Abb. 1 entnehmen können, ist der Verlauf der thermischen Spaltung des $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ einerseits von der Temperatur, andererseits von der Zeit abhängig. Bei Temperaturen unter 140°C kommt es bei kürzerer Dauer der Wirkung der Temperatur zu keiner anderen Veränderung als zur Abspaltung eines Teiles des Ammoniaks nach Gleichung Nr. 1. Der Ammoniakgehalt entspricht voll dem Waageverlust des Musters. Erst nach fünfständigem Erhitzen

entsteht die Spaltung nach der Gleichung Nr. 2. Diese Spaltung verläuft aber in so kleinem Masse, dass wir die höheren Polyphosphate chromatographisch in dem Muster nicht bestimmen können. Der Ammoniakgehalt ist aber höher als es dem völligen Zerfall nach der Gleichung Nr. 1 entsprechen sollte, was wir aber durch das Entstehen des Dihydrogendiphosphats erklären können:



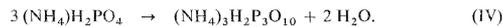
Der Gewichtsverlust in der Abhängigkeit von der Zeit.

Legende: Die Kurve 1—6 = der Gewichtsverlust bei 101°, 113°, 126°, 139°, 154°, 154°, 162 °C.

Der Gewichtsverlust und Ammoniakgehalt in der Abhängigkeit von der Zeit.

Legende: Die Kurve 1,2 = der Gewichtsverlust bei 154° (und 162 °C). 3,4 = der Gehalt des Ammoniak in den Mustern bei 154 °C (und 162 °C).

Bei Temperaturen über 140 °C kommt es zur völligen Abspaltung eines Moleküls des Ammoniak nach 3—5 stündiger thermischer Spaltung. Hier sind aber die Verhältnisse einermassen komplizierter. Chromatographisch können wir das Di- und Triphosphat nachweisen, es verlaufen also parallel Reaktionen (III) und (IV).



Aus dem Waageverlust und Ammoniakgehalt können wir darum die perzentuelle Zusammensetzung der Reaktionsprodukte nicht ausrechnen. Auf Tabelle Nr. 1 und Abb. Nr. 2 ist das Verhältnis zwischen dem Waageverlust und dem Ammoniakgehalt im Muster beschrieben.

Tabelle I

Temperatur	Zeit (Stunden)	Gewichtverlust %	Ammoniakgehalt %
154 °C	0,5	6,28	19,26
	1	11,28	14,87
	2	14,03	15,11
	3	14,08	15,14
	5	14,06	15,52
	8	14,50	16,07
162 °C	0,5	11,15	14,69
	1	12,68	14,78
	2	14,08	15,26
	3	14,38	15,72
	5	14,80	16,13
	8	15,71	17,54

Abschliessung

Es wurde bestimmt, dass bei Temperaturen bis zu 140 °C bei thermischer Spaltung des $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ zu keiner Änderung als zur Abspaltung eines Moleküls des Ammoniak kommt. Beim Zerfall bei Temperaturen, die höher als 140 °C sind, entsteht nicht die weitere Abspaltung des Ammoniak, aber die Abspaltung des Konstitutionwassers beim gleichzeitigen Entstehen niedrigerer kondensierter Phosphate. Der Verlauf des Zerfalls ist nicht nur von der Temperatur, aber auch von der Länge der Zeit, bei welcher die Zersetzung bei beschriebener Temperatur verläuft, abhängig.

LITERATUR

- [1] E. Thilo, H. Grunze: Z. anorg. allg. Chem. 281, 262 (1955).
- [2] G. Tammann: J. prakt. Chem. 45, 417 (1892).
- [3] G. von Knorre: Z. anorg. Chem. 24, 369 (1900).
- [4] J. Bassett: Z. anorg. Chem. 53, 49 (1907).
- [5] T. E. Warren, J. Amer. Chem. Soc. 49, 1904 (1927).
- [6] P. de Passillé, C. r. 199, 356 (1934).
- [7] J. A. A. Ketelaar, H. J. Runderwoort, J. L. Lobatto, F. N. Hooge: Recueil Trav. chim. Pays-Bas. 73, 662 (1954).
- [8] H. Grunze, E. Thilo: Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate, 2. Aufl. Akademie-Verlag, Berlin 1955.
- [9] C. S. Hanes, F. A. Isherwood: Nature 164, 1107 (1949).

Shrnutí

**TEPELNÝ ROZKLAD
STŘEDNÍHO FOSFOREČNANU AMONNÉHO**

FRANTIŠEK KAŠPÁREK

Analyticky, chromatograficky a termogravimetricky byl sledován průběh rozkladu $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Bylo zjištěno, že do teploty 140 °C dochází pouze k odštěpování amoniaku, nad touto teplotou pak též k odštěpování konstituční vody za vzniku nižších kondesovaných fosforečnanů.

Резюме

**ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ
ВТОРИЧНОГО ФОСФОРНОКИСЛОГО АММОНИЯ**

ФРАНТИШЕК КАШПАРЕК

Аналитическим хроматографическим и термогравиметрическим методом было исследовано течение разложения вторичного фосфорнокислого аммония. Оказалось, что при температурах ниже 140 °C происходит только отщепление аммиака, при температурах выше 140 °C происходит тоже отщепление конституционной воды при образовании низших кондензированных фосфатов.