

DERIVATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG VON AMMONIUMPHOSPHATNIEDERSCHLÄGEN

Von

L. ERDEY, G. LIPTAY, S. GÁL und F. PAULIK

Lehrstuhl für Allgemeine Chemie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 19. Januar, 1961)

In der chemischen Analyse, bei der Bestimmung der Berillium-, Zink-, Kadmium-, Kobalt-, Magnesium- und Manganionen wird als Fällungsform häufig das entsprechende Ammoniumphosphat gewählt. Der Vorteil dieser Bestimmungsverfahren liegt darin, daß sie gut filtrierbare kristalline Niederschläge stöchiometrischer Zusammensetzung liefern, die nach entsprechender Wärmebehandlung als Pyrophosphate gewogen werden können. Wir wünschten mit Hilfe des Derivatographen die in den Niederschlägen verlaufenden thermischen Umsetzungen näher zu untersuchen.

Über die Struktur des Derivatographen wurde in einer früheren Veröffentlichung bereits berichtet [1]. Die Vorrichtung mißt bzw. registriert zeitabhängig die Temperatur der Probe (T), deren Gewichtsänderung (TG), die Geschwindigkeit der Gewichtsänderung (DTG) und die Wärmegehaltsänderung (DTA), u. zw. gleichzeitig und automatisch. Der Übersichtlichkeit halber wurden in unseren Abbildungen die letzten drei Kurven als Funktionen der Proben-Temperatur umgezeichnet. Die Ofentemperatur wurde in unseren Untersuchungen mit einer Geschwindigkeit von 10° C/min erhöht. Vor den Experimenten wurden die Niederschläge bei 40° C getrocknet. Die Einwaagen betragen etwa 1 g, die auf 1,000 g umrechnet wurden.

Magnesiumammoniumphosphat

Der Magnesiumammoniumphosphatniederschlag wurde aus heißer, Ammoniumchlorid und Ammoniumhydroxyd enthaltender Lösung nach WINKLER [2] mit Diammoniumhydrogenphosphat gefällt. Laut DUVAL [3] entweicht aus dem Hexahydrat schon bei 40° C Wasser. Auch unser Niederschlag fiel mutmaßlich als Hexahydrat aus, da er aber einen Tag lang bei 20° C in Vakuumexsikkator getrocknet wurde, enthielt er nur noch 2 Mol Kristallwasser. Wie aus den derivatographisch ermittelten Kurven ersichtlich (Abb. 1), entwich von 50° C ab das mit geringeren koordinativen Kräften gebundene Wasser, und nach einem beinahe horizontalen Abschnitt verlor der Nieder-

schlag erst bei 150° C sein stärker gebundenes Anionenwasser. Aus den DTG- und DTA-Kurven läßt sich gut erkennen, daß der unter Entstehen von Ammoniak verlaufende Zerfall des Magnesiumammoniumphosphats schon während des Entweichens des Anionenwassers, also noch vor der Beendigung dieses Vorganges seinen Anfang nahm. Die auf der TG-Kurve bei etwa 440° C sich abzeichnende Stufe, sowie das entsprechende, auf der DTG-Kurve sichtbare

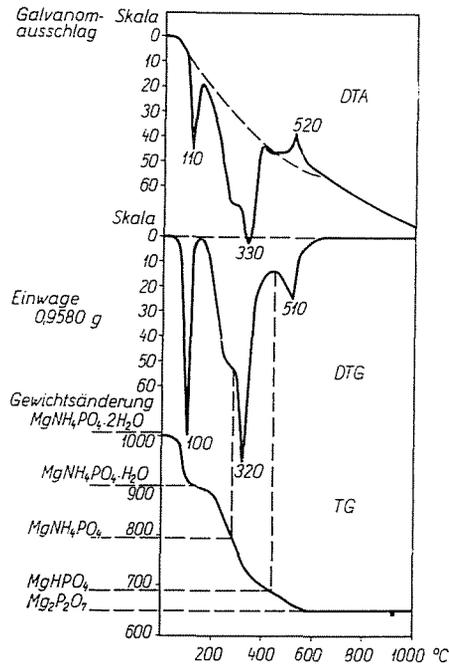


Abb. 1

Minimum weisen auf die vorübergehende Bildung von Magnesiumhydrogenphosphat hin. Mit steigender Temperatur entwich auch das Konstitutionswasser und über 600° C setzte sich der Rückstand zum gewichtsbeständigen Magnesiumpyrophosphat um. Gleichzeitig mit der Freisetzung des Konstitutionswassers zeigte sich eine exotherme Spitze auf der DTA-Kurve, die die Kristallstrukturausbildung des Pyrophosphats anzeigt. Durch Superponierung der endothermen Spitze des Wasserverlustes auf die exotherme Spitze der Umkristallisation erhielten wir als Resultante der beiden Vorgänge die auf der Abbildung ersichtliche Kurve.

Manganammoniumphosphat

Der Niederschlag wurde aus der gegen Methylorange eben noch sauren, Manganionen und Ammoniumchlorid enthaltenden heißen Lösung nach WINKLER [4] mit Diammoniumhydrogenphosphat gefällt. Der Niederschlag fiel den Literaturangaben gemäß in amorpher Form aus, kristallisierte sich aber während der Nacht um. Nach den thermoanalytischen Kurven (Abb. 2)

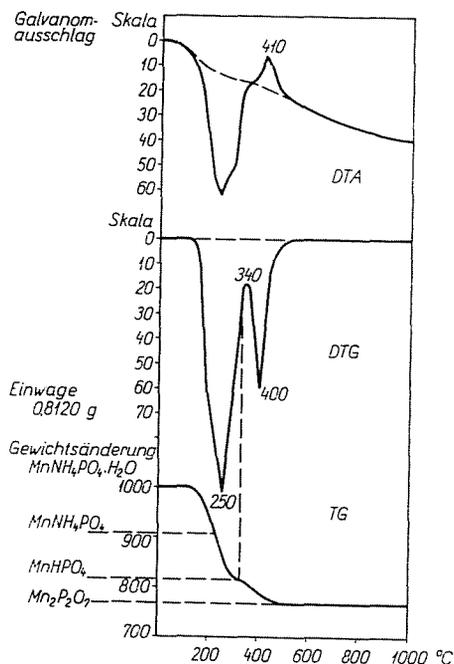
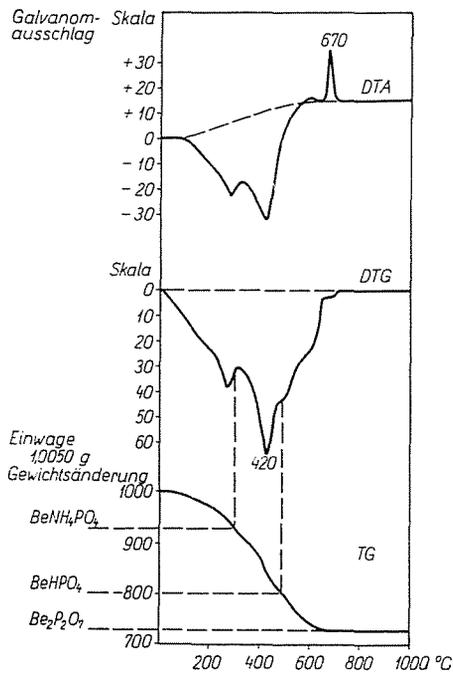


Abb. 2

ist das Manganammoniumphosphatmonohydrat bis 120° C gewichtsbeständig, es läßt sich daher unter diesen Temperaturen ohne Zersetzungsgefahr trocknen. Bei Temperaturen über 120° C zersetzte sich der Niederschlag unter gleichzeitiger Abgabe von Wasser und Ammoniak und setzte sich bei 340° C übergänglich zu Manganhydrogenphosphat um. Die weitere Temperatursteigerung bewirkte das Entweichen des Konstitutionswassers. Über 500° C wandelte sich der Niederschlag in gewichtsbeständiges Manganpyrophosphat um. Auf der DTA-Kurve läßt sich auch hier gleichzeitig mit dem Wasserverlust eine exotherme Spitze beobachten, die auf die Ausbildung der Kristallstruktur der Pyrophosphate hinweist und die endotherme Spitze des Wasserverlustes überdeckt.

Berilliumammoniumphosphat

Der Niederschlag wurde nach MOSER und SINGER [5] aus neutralem Medium in Anwesenheit von Ammoniumsalzen gefällt. Wie aus den thermischen Kurven hervorgeht (Abb. 3), zersetzte sich der Niederschlag zum Teil bereits im Laufe des bei 40° C erfolgten Trocknens, womit bewiesen erscheint, daß das Monohydrat als Wägungsform ungeeignet ist. Allmählich entwich



das restliche Kristallwasser mit zunehmender Geschwindigkeit bis 320° C. Über dieser Temperatur begann aus dem Niederschlag Ammoniak zu entweichen. Der bei etwa 480° C sichtbare Inflexionspunkt der DTG-Kurve zeigt, daß vor Beendigung der Ammoniakentweichung auch das Entweichen des Konstitutionswassers einsetzte und daß sich der Rückstand erst bei 700° C in gewichtsbeständiges Berilliumpyrophosphat umwandelte. Auf der DTA-Kurve läßt sich nach dem Entweichen des Konstitutionswassers bei 670° C eine scharfe exotherme Spitze beobachten, die ebenfalls auf eine Umkristallisation hinweist.

Kadmiumammoniumphosphat

Aus der neutralen oder schwach alkalischen, Ammoniumchlorid enthaltenden Kadmiumsalszlösung wurde der Niederschlag nach der von WINKLER [6] modifizierten CARNOTSchen [7] Methode gefällt. Laut Literaturangaben kristallisiert sich der Niederschlag in einer Stunde um. Auf Einwirkung von Hitze verlor das Monohydrat (Abb. 4) über 110° C Wasser und gleichzeitig setzte

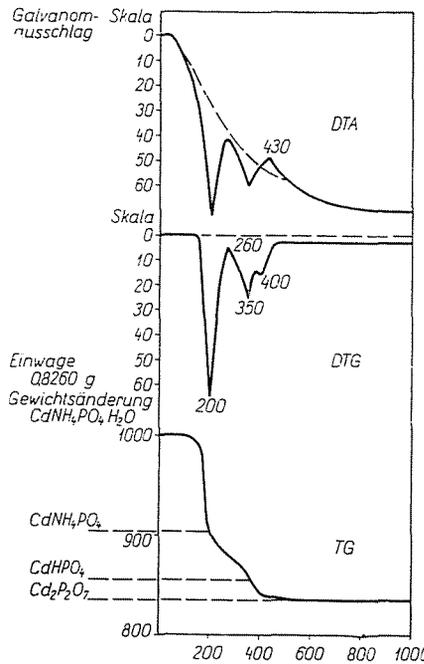


Abb. 4

auch das Entweichen von Ammoniak ein. Der Niederschlag läßt sich dementsprechend bis 110° C trocknen. Der Gewichtsverlust erreichte nach unseren derivatographisch ermittelten Ergebnissen bei 200° C die höchste Geschwindigkeit, doch beobachteten wir nach dem Minimum von 260° C noch zwei weitere Maxima. Der Rückstand setzte sich von 460° C ab in gewichtsbeständiges Kadmiumpyrophosphat um. Wir stellten fest, daß die Minima der derivativthermogravimetrischen Kurve bzw. die entsprechenden Inflexionspunkte der TG-Kurve weder der Zusammensetzung von CdNH_4PO_4 noch der von CdHPO_4 entsprechen. Der Grund hiefür liegt darin, daß die Zersetzung des Niederschlages nicht auf die von den Magnesium-, Mangan- und Berilliumphosphaten her bereits bekannte Weise verlief. Das Kristallwasser, das Ammoniak und das Konstitutionswasser entweichen in diesem Falle nicht getrennt voneinander,

vielmehr spielten sich die Zerfallsvorgänge einander zum Teil überdeckend ab. Auf der DTA-Kurve zeigte sich auch ein in zwei Stufen verlaufender Gewichtsverlust mit zwei endothermen Maxima, die für die Umkristallisation der übrigen Ammoniumphosphate charakteristische exotherme Spitze meldete sich hingegen hier zufolge Kurvenaddition kaum.

Zinkammoniumphosphat

Der Niederschlag wurde aus der Zink- und Ammoniumionen enthaltenden schwach sauren Lösung ($p_H = 5-7$) nach WINKLER [8] mit Diammoniumhydrogenphosphat gefällt. Laut Literaturangaben enthält die bei Zimmer-

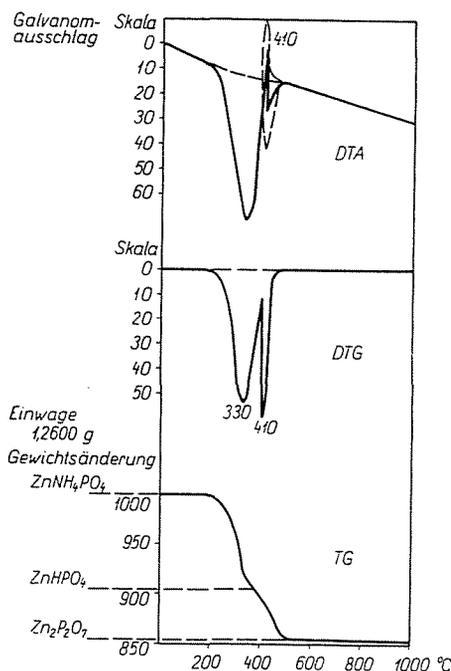


Abb. 5

temperatur gefällte Substanz 1 Mol Wasser, während der aus heißer Lösung gefällte Niederschlag kristallwasserfrei ist. Wie aus den derivatographischen Kurven des Zinkammoniumphosphatanhydrids ersichtlich (Abb. 5), ist der Niederschlag bis 190° C gewichtsbeständig, läßt sich daher bis zu dieser Temperatur ohne Zersetzungsfahr trocknen. Über 190° C entweichen in zwei Stufen Ammoniak und Konstitutionswasser, wobei Zinkpyrophosphat entstand. Die beiden Zerfallsvorgänge verliefen auch hier sehr eng nebeneinander,

zum Teil einander überdeckend, so daß das Minimum der Geschwindigkeit der Gewichtsänderung auch hier mit dem stöchiometrischen Wert des ZnHPO_4 nicht genau übereinstimmte. Die DTG-Kurve zeigt die beiden Zerfallsvorgänge mit zwei endothermen Spitzen an. Gleichzeitig mit dem Entweichen des Konstitutionswassers spielte sich bei 410°C eine der Pyrophosphatbildung entsprechende exotherme Umkristallisation ab. Diese DTA-Kurve zeigt besonders deutlich, daß der endotherme Vorgang des ZnHPO_4 -Zerfalls und die die Ausbildung der Kristallstruktur des $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ begleitende Wärmeentwicklung beinahe gleichzeitig verliefen und daß die DTA-Kurve als Resultante dieser beiden einander entgegengesetzten Wärmeeffekte zustande kam. Der Rückstand setzte sich bei 460°C in gewichtsbeständiges Zinkpyrophosphat um.

Kobaltammoniumphosphat

Aus der neutralen, ammoniumsalfreien, Kobaltionen enthaltenden Lösung wurde der Niederschlag bei 90°C nach DAKIN [9] mit Diammonium-

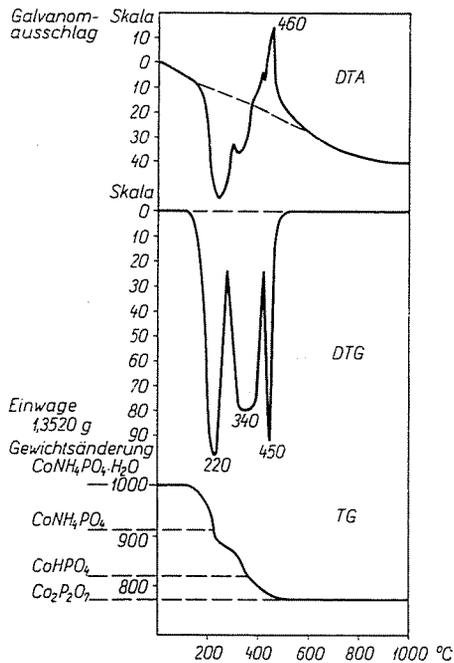


Abb. 6

hydrogenphosphat gefällt. Der Niederschlag enthielt 1 Mol Kristallwasser. Wie aus den thermoanalytischen Kurven ersichtlich (Abb. 6), ist das Kobaltammoniumphosphatmonohydrat bis 120°C gewichtsbeständig, läßt sich

daher bis zu dieser Temperatur ohne Zersetzungsgefahr trocknen. Im Laufe des Zersetzungs Vorganges entwich zuerst hauptsächlich das Kristallwasser, sodann das Ammoniak und schließlich das Konstitutionswasser (Max: 220, 340, 450° C). Wir beobachteten, daß die Inflexionspunkte der TG-Kurve, wenn man die Minima der Zersetzungsgeschwindigkeiten auf die TG-Kurve projiziert, auch hier keiner der bekannten Verbindung stöchiometrischer Zusammensetzung entsprechen. Gleichzeitig mit dem Verlust an Konstitutionswasser, während sich die Struktur des Kobaltpyrophosphats ausbildete, meldete sich eine exotherme Spitze auf der DTA-Kurve, die in diesem Fall die endotherme Spitze des Wasserverlustes überdeckte. Der Rückstand wurde über 500° C zum gewichtsbeständigen Kobaltpyrophosphat.

Die thermoanalytischen Kurven der untersuchten Me(II)-ammoniumphosphate beweisen, daß sich außer dem Pyrophosphat (mit Ausnahme des Berilliums) auch das entsprechende Ammoniumphosphathydrat oder das Anhydrid als Wägungsform bewähren. Während der Wärmebehandlung konnten im Falle von Magnesium, Mangan und Berillium annähernd stöchiometrische intermediäre Stufen beobachtet werden. Bei den übrigen drei Niederschlägen entwichen das Wasser und das Ammoniak nicht getrennt voneinander, vielmehr verliefen die beiden Vorgänge zum Teil gleichzeitig mit verschiedener Geschwindigkeit in zwei bzw. drei Stufen. Die Minima der Zerfallsgeschwindigkeiten entsprechen nämlich keinen Verbindungen von bekannter Zusammensetzung. Die Zerfallsvorgänge meldeten sich auf den DTA-Kurven mit endothermen Spitzen. Die bei höheren Temperaturen erfolgende Umkristallisation der Pyrophosphate ist ein charakteristischer exothermer Vorgang. Dieser Effekt fällt zwar nicht immer ins Auge, weil der endotherme Vorgang des gleichzeitigen Wasserverlustes die exotherme Spitze durch Kurvenaddition zum Teil oder beinahe völlig kompensiert.

Unsere derivatographischen Untersuchungen können nicht nur vom analytischen Gesichtspunkt aus, sondern auch hinsichtlich der Theorie der Hochtemperatursysteme von Bedeutung sein [10]. Aus den erwähnten Verbindungen entwich das Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen und die Maxima der Zerfallstemperaturen geben die Säurestärke der betreffenden Metallionen an. In den Hochtemperatursystemen können die Kationen als Säuren, die Ammoniumphosphationen dagegen als Basen betrachtet werden. Die koordinative kovalente Bindung zwischen den beiden Ionen löst sich auf, wenn die Basenstärke des Phosphations bzw. seine Protonenaffinität erreicht ist, bzw. wenn diese die Basenstärke des Ammoniaks übertrifft. Das Phosphation reißt demgemäß das Proton von den Ammoniumionen an sich. Dies müßte in den sechs Fällen identisch ablaufen, wenn die Kationensäure die Basenstärke des Phosphations nicht beeinträchtigen würde. Der Zerfall erfolgte somit erst, sobald die Basenstärke des von der fraglichen Kationensäure abgetönten Phosphations die Basenstärke bzw. Protonenaffinität des Ammo-

niaks erreicht hatte. Dementsprechend können die Zerfallsmaxima als Maßstab für die Säurestärke der Kationen dienen. Als Ergebnis unserer Untersuchungen ergab sich die folgende Reihenfolge für die Säurestärke: $\text{Be} > \text{Co} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Mg} > \text{Mn}$.

Zusammenfassung

Verfasser untersuchten den thermischen Zerfall von Magnesium-, Mangan-, Berillium-, Kadmium-, Zink- und Kobaltammoniumphosphat mit Hilfe des Derivatographen. Sie stellten fest, daß sich als Wägungsform nur die kristallinen Ammoniumphosphathydrate und Pyrophosphate eignen. Das Entweichen von Kristallwasser, Ammoniak und Konstitutionswasser erfolgte im Falle von Kadmium, Zink und Kobalt zum Teil einander überdeckend, während diese Vorgänge in den übrigen Fällen getrennt vor sich gingen. Bei der Ausbildung der Kristallstruktur der Pyrophosphate beobachteten Verfasser eine charakteristische exotherme Spitze. Sie stellten weiterhin fest, daß die dem Entweichen des Ammoniaks entsprechenden Maxima mit der Stärke der Lewis-Säure in Zusammenhang gebracht werden können.

Literatur

1. PAULIK, F., PAULIK, J., ERDEY, L.: Z. anal. Chem. **160**, 243 (1958).
2. WINKLER, L.: Z. angew. Chem. **31**, I, 211 (1918).
3. DUVAL, C.: Inorganic Thermogravimetric Analysis. Elsevier Publ. Amsterdam 1953.
4. WINKLER, L.: Z. angew. Chem. **35**, 234 (1922).
5. MOSER, L., SINGER, J.: Monatshefte Chem. **48**, 673 (1927).
6. WINKLER, L.: Z. angew. Chem. **34**, 466 (1921).
7. CARNOT, A., PROROMONT, P. M.: Compt. rend. **101**, 59 (1885).
8. WINKLER, L.: Z. angew. Chem. **34**, 235 (1921).
9. DAKIN, H. D.: Z. anal. Chem. **39**, 789 (1900).
10. ERDEY, L.: Periodica Polytechnica **1**, 91 (1957).

Prof. L. ERDEY	}	Budapest XI, Gellért tér 4. Ungarn.
G. LIPTAY		
S. GÁL		
F. PAULIK		