

Beitrag zur Kenntnis der Natriummetaphosphate. I

W. TEICHERT und K. RINMAN

Ängvärmeinstitutet, Ingeniörsvetenskapsakademien, Stockholm, Schweden

Natriumpolymetaphosphat hat während der letzten Jahre bei der Behandlung von Rohwässern für verschiedenartige Zwecke technische Bedeutung gewonnen. Gewöhnlich wird diese polymere, anorganische Verbindung als Grahamsches Salz bezeichnet nach ihrem Entdecker Thomas Graham¹, und hat früher lediglich in der qualitativen, anorganischen Analyse eine gewisse Rolle gespielt auf Grund seiner Fähigkeit, in geschmolzenem Zustand verschiedene Metalloxyde zu lösen unter Entwicklung einer für das betreffende Metalloxyd charakteristischen Färbung, die sog. Perlreaktion.

Grahamsches Salz zeichnet sich jedoch ausserdem durch eine Reihe anderer für phosphorsaure Salze recht ungewöhnliche Eigenschaften aus. Natriumpolymetaphosphat bildet z. B. mit einer Anzahl Schwermetall-Ionen in Wasser leicht lösliche, stabile Komplexverbindungen, besonders mit Erdalkali-Ionen, also denjenigen Kationen, welche die Härte des Wassers bedingen, und ist auf Grund dessen erstmalig von Hall² in die Wasseraufbereitung eingeführt worden. Ausserdem ist dieses Salz im Stande, die Kristallbildung und Ausfällung von unter gewöhnlichen Umständen in Wasser schwer löslichen Salzen teilweise oder ganz zu verhindern, und dies bei so niedrigen Metaphosphat-Konzentrationen, dass eine Komplexbildung praktisch nicht mehr zur Wirkung kommen kann. Grahamsches Salz ist aus diesem Grunde besonders in U. S. A. und Deutschland zur Anwendung gekommen bei der Behandlung von stark Bikarbonat-harten Rohwässern, welche schon weit unterhalb der Siedetemperatur zur Kalkausfällung und Steinbildung z. B. in Kondensatoren u. ä. neigen. Welche Verbesserungen man bei solchen, oft sehr schwierigen betriebstechnischen Problemen durch eine Metaphosphatdosierung erreichen kann, ist u. a. von Döring³ eingehend dargelegt worden.

Die grosse Anzahl der in der letzten Zeit auf dem Gebiet der Alkalimetaphosphate veröffentlichten Arbeiten, welche oft einander widersprechende Aussagen enthalten, hat gezeigt, dass die Chemie dieser in vieler Hinsicht recht

eigenartigen Verbindungen Probleme enthält, welche bisher noch keine zufriedenstellende Lösung gefunden haben. Dies gilt besonders für die Frage der chemischen Konstitution der Metaphosphate, welche dem von den übrigen Alkaliphosphaten abweichenden Verhalten zu Grunde liegen muss.

Karbe und Jander⁴ haben vor einigen Jahren in einem umfassenden Artikel eine Zusammenstellung der bis zu diesem Zeitpunkt in der Fachliteratur über Metaphosphate veröffentlichten Arbeiten gegeben und dabei gleichzeitig eigene Forschungsergebnisse mitgeteilt. Seither sind von verschiedenen Seiten weitere Beiträge zur Lösung der hier interessierenden Fragen geliefert worden.

Die vorliegende Arbeit begrenzt sich auf Untersuchungen an Natriumtrimetaphosphat und Natriumpolymetaphosphat, Grahamsches Salz, einmal deshalb weil Natriumpolymetaphosphat, wie eingangs erwähnt, in der Technologie des Wassers praktische Bedeutung gewonnen hat und gerade betreffs dieses Salzes bei den in der letzten Zeit publizierten Arbeiten widersprechende Angaben zu finden sind, zum anderen weil sich während dieser Untersuchung herausgestellt hat, dass Trimetaphosphat und Polymetaphosphat in naher Beziehung zu einander zu stehen scheinen besonders bezüglich der räumlichen Konfiguration der beiden Verbindungen.

Natriumtrimetaphosphat und Natriumpolymetaphosphat sind reversibel in einander umwandelbar gemäss Gleichung 1



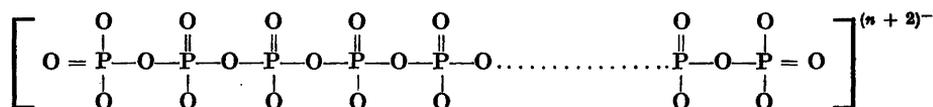
Erhitzt man $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ über die Schmelztemperatur, bildet sich unter Polymerisation Grahamsches Salz, welches seinerseits beim Tempern nahe unterhalb des Schmelzpunktes allmählich in Trimetaphosphat übergeht.

Karbe und Jander wiesen als erste darauf hin, dass Grahamsches Salz nicht als eine definierte salzartige Verbindung anzusprechen ist entsprechend der bis dahin geltenden Auffassung, dass diese Verbindung eine Hexametaphosphat sei. Mit Hilfe der von Brinzinger⁵ entwickelten Dialysen-Methode zur Bestimmung des Ionen- bzw. Molekulargewichts fanden Jander und Mitarbeiter für Präparate, welche auf Temperaturen zwischen 650 und 1200° C erhitzt worden waren, Ionengewichte, welche auf eine Aggregation von 34 bis 88 (PO_3) -Gruppen im Makroion hindeuten schienen.

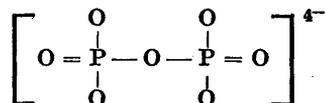
Die absolute Genauigkeit dieser Ionengewichtsbestimmungen ist später von anderen Autoren angezweifelt worden mit der Begründung, dass Trimetaphosphat als Eich-Ion benutzt worden war und Unterschiede der Grösse

der Hydrathülle des Bezugsions und des zu messenden Ions bedeutende Messfehler mit sich führen können.

So hat z. B. Samuelsson⁶ bei der Titration von Polymetaphosphorsäuren welche aus verschieden-hoch erhitzten Grahamschen Salzen durch Ionenaustausch dargestellt worden waren, mit Lauge gegen Phenolphthalein und Methylorange eine geringe und mit der Erhitzungs Temperatur des Ausgangsproduktes variierende Differenz des Laugenverbrauchs festgestellt. Diese Differenz im Laugenverbrauch schreibt Samuelsson schwächer-sauren Endgruppen zu bei einem kettenförmigen Anion von folgendem Typ:



Eine Endgruppierung also, welche dem Pyrophosphat-Anion entsprechen würde.



Samuelsson zieht dabei den Schluss, dass der Unterschied im Laugenverbrauch bei der Titration gegen Phenolphthalein und Methylorange von der Länge der Kette abhängig ist und somit ein Kriterium für die Grösse des Polymetaphosphat-Anions darstellen würde. Wäre diese Annahme richtig, so müsste der Verlauf der pH-Kurve bei einer sorgfältigen potentiometrischen Titration von frisch bereiteter Polymetaphosphorsäure mit Lauge einen Potentialsprung zwischen pH = 10 und pH = 11 andeuten, Phenolphthalein dagegen hat seinen Farbumschlag bei einem pH-Wert von ca 9. Eine solche kettenförmige Formulierung des Polymetaphosphat-Anions gibt keine Erklärung für die bei dem Grahamschen Salz sehr ausgeprägte Fähigkeit, mit Erdalkalimetall-Ionen stabile, in Wasser leicht lösliche Komplexverbindungen zu bilden, und dass bei der Hydratation und Spaltung der Polymetaphosphorsäuren Spaltungsprodukte entstehen, die in einem definierten Mengenverhältnis zu einander stehen. Auch mit dem reversiblen Uebergang von Trimetaphosphat in Polymetaphosphat ist eine solche Formulierung schwer in Einklang zu bringen.

Es hat sich jedoch bei einer über die hier mitgeteilten Versuchsergebnisse hinaus weitergeführten Untersuchung⁷ erwiesen, dass Trimetaphosphat und Grahamsches Salz in stukturreller Hinsicht grosse Ähnlichkeit aufweisen, und es erscheint durchaus wahrscheinlich, dass die mit Hilfe der Dialyse bestimm-

ten Ionengewichte ein richtiges Bild des Polymerisationsgrades der auf verschiedenhohe Temperaturen erhitzten Grahamschen Salz ergeben.

Die für diese Untersuchung verwendeten Präparate wurden erhalten durch allmähliches Erhitzen eines äquimolaren Gemisches von Mononatriumorthophosphat und Ammoniumnitrat auf Temperaturen zwischen 240 und 630° C. Die Erhitzungsdauer erstreckte sich über 18 bis 20 h. Darüberhinaus wurden aus den hierbei erhaltenen kristallinen Produkten verschiedene Schmelzen (Grahamsches Salz) dargestellt durch Erhitzen dieser kristallinen Produkte über die Schmelztemperatur. Die Natriummetaphosphat-Schmelzen wurden 1—2 h auf einer bestimmten Temperatur über dem Schmelzpunkt gehalten und dann rasch abgekühlt durch einsetzen des Schmelzgefäßes, eine flache Nickel- oder Platinschale, in eine Kältemischung von — 20° C. Die Präparate mit einer Darstellungstemperatur unter 630° C bestanden aus einer porösen, kristallinen Masse, welche sich nach dem Zerkleinern meist ohne Rückstand von sogen. Madrell-Salz in Wasser lösten. Durch Umfällung aus der wässrigen Lösung mit Äthylalcohol wurde das Salz gereinigt. Es entstanden hierbei anfänglich immer sehr voluminöse Fällungen, die jedoch bei kräftigen Umrühren und Erhöhung des Alcohol-haltes auf ca 70 % in leicht-filtrierbare gut sedimentierende Niederschläge übergingen. Lediglich bei Präparaten mit einer Erhitzungstemperatur zwischen 240 und 260° C erhielt man beim Versetzen der wässrigen Lösung mit Alcohol zuerst eine Emulsion, aus welcher sich nach einigen Minuten eine schwere, wasserklare, ölartige Flüssigkeit abschied, die bei wiederholter Behandlung mit absoluten Alcohol in ein wasserfreies Kristallpulver überging. Die Schmelzen wurden direkt ohne vorherige Reinigung untersucht. Für sämtliche Präparate wurde ein Atomverhältnis Na : P : O = 1 : 1 : 3 gefunden. Der pH-Wert einer 0,1-N Lösung lag bei den niedrigpolymeren Natriumsalzen bei 6,2, während für die Lösungen von Grahamschen Salz pH-Werte von 5,7—5,8 gefunden wurden.

I. IONENGEWICHTSBESTIMMUNGEN

Die Messgenauigkeit von *Brinzingers* Dialysenmethode zur Bestimmung von Ionengewichten beruht in erster Linie auf der Wahl eines geeigneten Bezugsions. Dieses muss betreffs des Verhältnisses zwischen wahren Ionengewicht und der das Ion in wässriger Lösung umgebenden Hydrathülle ungefähr dem des zu messenden Ions entsprechen. Im Verlaufe dieser Untersuchung erwies es sich, dass eine Eichung der verwendeten Kollodiummembranen im Falle der Metaphosphat-Anionen, auch für die hochpolymeren Verbindungen, das Chlor-Ion am meisten geeignet erschien. Die gefundenen Messresultate beziehen sich daher sämtlich auf Eichwerte, welche durch Dialyse

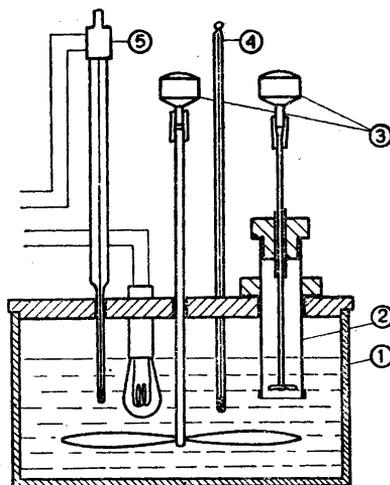


Fig. 1. Apparat zur Ionengewichtsbestimmung.

von 0,1-normaler NaCl-Lösung in 1,0-normaler Ammoniumnitratlösung als Fremdelektrolyt erhalten worden waren.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 wiedergegeben. Sie besteht aus einem cylindrischem Glasgefäss (1) mit ca 10 l Fassungsvermögen, welches den Aussenelektrolyten, Ammoniumnitrat, enthält. Die eigentliche Dialysierzelle besteht aus einem plangeschliffenem, ziemlich weitem Glasrohr (2), welches am unteren Ende durch eine Kollodiummembran verschlossen ist. Die Dialysierzelle kann leicht gehoben oder gesenkt werden zur Einstellung von gleichem Flüssigkeitsniveau zwischen Aussen- und Innenlösung. Die Aussenlösung wurde jeweils nach 5 Dialysen erneuert. Durch 2 Glaspropeller mit Synchronmotoren (3) wurden die Lösungen in gleichmässiger Bewegung gehalten. Das Aussengefäss arbeitete gleichzeitig als Thermostat, dessen Temperatur mit einem geeichten Normalthermometer (4) kontrolliert, und durch ein Kontaktthermometer (5) auf $25 \pm 0,5^\circ \text{C}$ konstant gehalten wurde. Der Konzentrationsunterschied im Innengefäss vor und nach der Dialyse wurde gravimetrisch bestimmt.

Der Dialysenmethode liegt bekanntlich die von Riecke⁸ gefundene Beziehung zwischen Diffusionskoeffizient und Molekulargewicht zu Grunde. Innerhalb gleichartiger Systeme besteht ein enger Zusammenhang zwischen Diffusions- bzw. Dialysenkoeffizient und Molekular- bzw. Ionengewicht gemäss Gleichung (2) und (2) a.

$$D_1 \cdot \sqrt{M_1} = D_2 \cdot \sqrt{M_2} \quad (2)$$

$$\lambda_1 \cdot \sqrt{M_1} = \lambda_2 \cdot \sqrt{M_2} \quad (2a)$$

D = Diffusionskoeffizient.

λ = Dialysenkoeffizient.

M = Molekular- bzw. Ionengewicht.

Dialysenkoeffizient λ wird nach Gleichung (3) berechnet.

$$\lambda = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{c_2}{c_1} \quad (3)$$

c_1 = Konzentration am Anfang des Versuches.

c_2 = » » Ende » »

t = Dialysendauer, min.

Die hierbei erhaltenen Dialysenkoeffizienten können nicht ohne weiteres mit den von Karbe und Jander gefundenen Werten verglichen werden, da man bei diesem Messverfahren lediglich relative Werte erhält, die von der verwendeten Apparatur und den Dialysier-Membranen abhängig sind.

In Tabelle 1 sind die nach dieser Methode bestimmten Ionengewichte derjenigen Präparate zusammengefasst, welche bei Temperaturen von 240 bis 630° C dargestellt worden waren. Aus den Messresultaten geht hervor, dass Natriummetaphosphat im Gegensatz zu bisher geltenden Auffassungen innerhalb eines Temperaturbereichs zwischen 260 und 625° C nur in der *trimeren* Form, $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, vorzuliegen scheint. Bei Temperaturen unter 260° C entspricht das gefundene Ionengewicht der *dimeren* Form, $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_6$. Dies steht in Übereinstimmung mit dem von Travers und Yu Kwong Chu⁹ kryoskopisch gefundenem Wert. Das für Präparat 12 mit einer Erhitzungstemperatur von 630° C gefundene Ionengewicht deutet zwar auf eine 4-fache Aggregation hin, jedoch wäre das Existenzgebiet für dieses Metaphosphat ausserordentlich begrenzt, und der höhere Wert kann ebenso in einer beginnenden Polymerisation zu hochpolymeren Anionen seine Ursache haben.

Die in Tabelle 1 in Klammern aufgeführten Ionengewichte wurden für die entsprechenden Salze vor der Reinigung durch Umfällung erhalten und lassen darauf schliessen, dass eine Depolymerisation hierbei nicht stattgefunden hat. Präparat 20 wurde durch Tempern einer erstarrten Schmelze von Graham'schen Salz bei ca 600° C während 18 h erhalten. Hierbei geht die glasartige Substanz allmählich in eine weisse, undurchsichtige, kristalline Masse über, ohne dass dabei die äussere Form der Bruchstücke verändert wird, wie dies z. B. bei dem sogen. Natriumtripolyphosphat der Fall ist.

Ausser den in Tabelle 1 wiedergegebenen Versuchsergebnissen an niedrigpolymerisierten Metaphosphaten wurde das Ionengewicht für eine Anzahl bei

Tabelle 1. Ionengewichte der niedrig-polymeren Natriummetaphosphate.

Präparat Nr	Erhitzungs- temperatur ° C	Ionengewicht (PO ₃) ⁻	Molekulargewicht NaPO ₃
17	245	161	205
9	250	169 (154)	216
8	265	232	296
7	275	256	327
6	305	232	296
5	320	236 (233)	301
13	325	236	301
4	350	247 (249)	315
10	405	248 (241)	316
11	530	221	282
20	600	257 (236)	328
18	625	260	332
12	630	314	397

verschiedenen Temperaturen dargestellten Grahamschen Salzen auf die gleiche Weise bestimmt. Die aus den Dialysenkoeffizienten berechneten Ionengewichte sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2. Ionengewichte der hoch-polymeren Natriummetaphosphate.

Präparat Nr	Erhitzungs- temperatur ° C	Ionengewicht (PO ₃) _n ⁻	Molekulargewicht [NaPO ₃] _n
14	650	1250	1592
15	710	1460	1860
16	750	1809	2304
19	790	2592	3306
techn. sogen. Hexametaphosphat		2941	3750

Die für Grahamsches Salz in dem in Tabelle 2 wiedergegebenen Temperaturbereich gefundenen Ionengewichte liegen durchweg niedriger als die von Karbe und Jander seinerzeit mitgeteilten Werte. Der Verlauf der Molekulargewichts-Temperatur-Kurve in Fig. 2 deutet darauf hin, dass der Polymerisationsgrad nicht eine nahezu lineare Funktion der Erhitzungstemperatur ist, wie aus den experimentellen Befunden sowohl bei Karbe und Jander als auch aus dem in Samuelssons Artikel wiedergegebenen Diagramm zu schliessen war. Tabelle 3 enthält eine Uebersicht über die Anzahl (PO₃)- bzw. (P₃O₉)³⁻ Gruppen, welche in Abhängigkeit von der Darstellungstemperatur am Aufbau des Makro-Ions beteiligt zu sein scheinen.

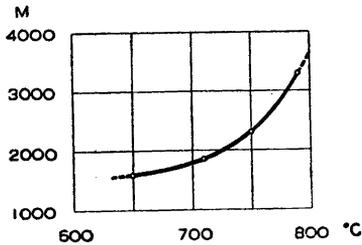


Fig. 2. Molekulargewicht des Grahamschen Salzes in Abhängigkeit von der Darstellungstemperatur.

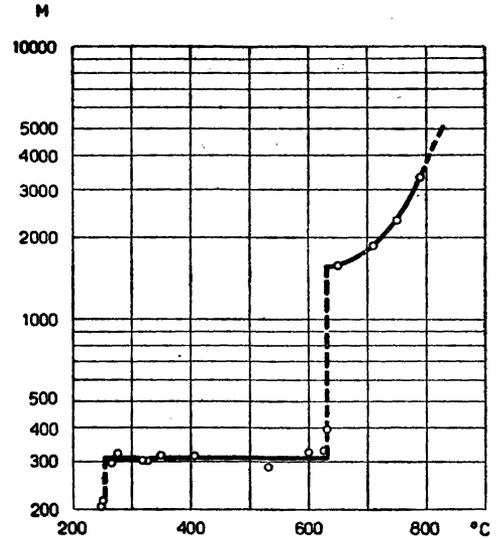


Fig. 3. Molekulargewichte der Natriummetaphosphate bei Darstellungstemperaturen zwischen 200° C und 800° C.

Tabelle 3. Polymerisation der Natriummetaphosphate in Abhängigkeit von der Darstellungstemperatur.

Darstellungs- Temperatur °C	Anzahl $(\text{PO}_3)^-$ im Makro-Ion	$(\text{P}_3\text{O}_9)^{3-}$
230—260	2	—
265—625	3	1
630	(4)	—
650	15—16	5
710	18	6
750	23	8
790	32—33	11

Fig. 3 gibt einen Ueberblick über die durch Bestimmung des Ionengewichts für Natriumdimeta- und Natriumtrimetaphosphat gefundenen Stabilitätsbereiche und den Uebergang in Natriumpolymetaphosphat mit einer von der Erhitzungstemperatur in starkem Masse abhängigen Polymerisation, welche als Molekulargewicht in logarithmischer Skala wiedergegeben ist. Der Kurvenzug von 650° C aufwärts zeigt deutlich, dass die Polymerisation keine lineare Funktion der Temperatur ist. Es ist anzunehmen, dass der Verlauf der Polymerisation in der Hauptsache durch zwei sich überlagernden und einan-

der entgegengesetzt wirkende Faktoren beeinflusst wird. In positiver Richtung wirkt die sicherlich exotherme Polymerisationswärme bei der Zusammenlagerung der Elementargruppen, während in entgegengesetzter Richtung die mit zunehmender Temperatur steigende Schwingungsenergie zwischen den Elementargruppen und die intramolekularen Schwingungen wirken und bei genügend hoher Temperatur die Verknüpfungen zwischen den einzelnen Gruppen zum Zerreißen bringen. Es erscheint unwahrscheinlich, dass sich hieraus eine lineare Temperaturfunktion ergibt.

Der Uebergang von Natriumtrimetaphosphat in die hochpolymere Form verläuft möglicherweise über Zwischenstufen, eine Existenz eines Hexametaphosphats hat bei diesen Versuchen jedoch nicht festgestellt werden können.

Auf die gleiche Weise wurden die Anionengewichte einer Anzahl freier Metaphosphorsäuren bestimmt. Die Säuren wurden durch Umsetzung von in Wasser suspendierten Bleimetaphosphat mit Schwefelwasserstoff erhalten. Der Ueberschuss an H_2S wurde durch einen lebhaften Stickstoff-Strom entfernt, und das gebildete Bleisulfid von der Säure abfiltriert. Aus Tabelle 4 ergibt sich, dass die für die Säuren erhaltenen Anionengewichte denen der Natriumsalze, welche als Ausgangsstoffe verwendet worden waren, grössenordnungsmässig entsprechen. Der für ein hoch-polymeres Anion gefundene Wert liegt zwar etwas niedriger als das Anionengewicht des entsprechenden Grahamschen Salzes, jedoch ist der Unterschied grundsätzlich unbedeutend und erklärlich, da die Metaphosphorsäuren äusserst instabile Gebilde sind, wie weitere Untersuchungen erwiesen haben, und bei der oben beschriebenen langwierigen Darstellungsmethode kann eine teilweise Spaltung sehr wohl statt gefunden haben. Auch ein geringer Anteil niedrig-molekularer Spaltungsprodukte hat bei dieser hoch-polymeren Säure eine stärkere Einwirkung auf den durch Dialyse bestimmten Wert als beispielsweise bei Trimetaphosphorsäure wegen des grösseren Unterschiedes der Anionengewichte zwischen Makro-Ion und den Anionen der Spaltungsprodukte.

Tabelle 4. Ionengewichte der Metaphosphorsäuren und der den Säuren entsprechenden Natriumsalze.

Präparat Nr	Darstellungs- temperatur C°	Ionengewicht	
		Natriumsalz	Säure
7	275	256	259
6	305	232	247
11	530	221	237
16	750	1808	1546

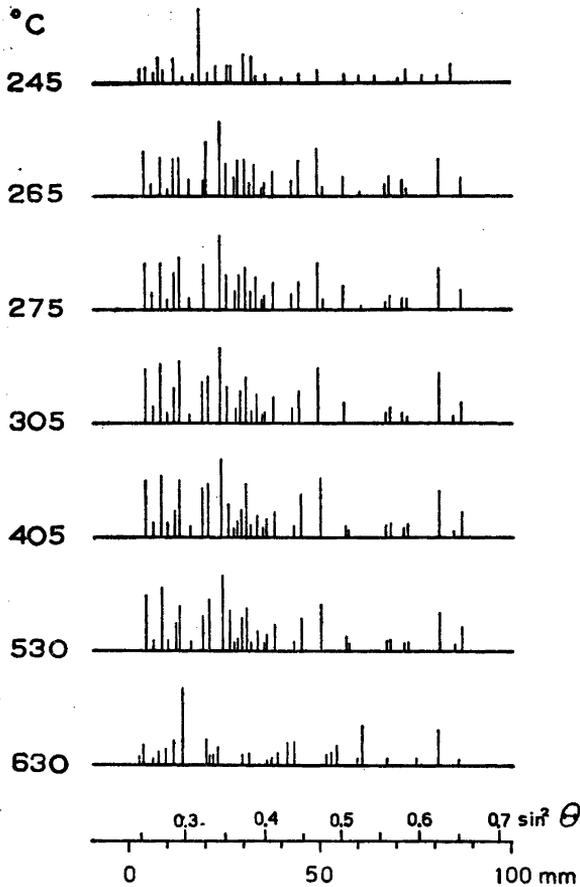


Fig. 4. Pulverdiagramme der niedrig-polymere Natriummetaphosphate.

II. PULVERDIAGRAMME

Parallel mit den Dialysenversuchen wurden von einer Anzahl Präparate mit verschiedenen Darstellungstemperaturen Röntgendiagramme aufgenommen. Auch hierbei zeigte es sich, dass die erhaltenen Diagramme für Natriummetaphosphate, welche bei Temperaturen zwischen 265 und 530°C dargestellt worden waren, mit einander identisch sind, während das bei 245°C dargestellte Präparat in einem anderen Gittertyp kristallisiert. Die Pulverdiagramme sind in Fig. 4 und Fig. 5 schematisch wiedergegeben. Für rekristallisiertes Grahamsches Salz (Präparat Nr. 20) wurde ein Diagramm erhalten, welches sich von den Diagrammen der Präparate mit Darstellungstemperaturen zwischen 265 und 530°C deutlich unterscheidet und möglicherweise einer Hochtemperaturform des Natriumtrimetaphosphates zuzuschreiben ist.

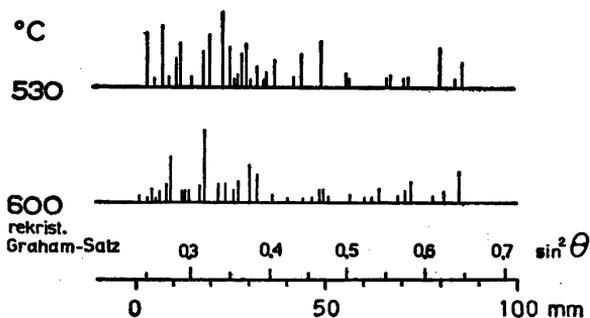


Fig. 5. Pulverdiagramm von rekristallisiertem Grahamschen Salz und Natriumtrimetaphosphat (530°C).

III. TEMPERATURVERLAUF BEI ERHITZUNG VON NATRIUMMETAPHOSPHAT

Der Temperaturverlauf bei der allmählichen Erhitzung von Natriummetaphosphat, welches durch Dehydratation eines äquimolaren Salzgemisches von $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und NH_4NO_3 bei 235°C während 15 h dargestellt worden war, zeigt gemäss dem in Fig. 6 wiedergegebenen Temperatur-Zeit-Diagramm drei Haltepunkte. Bei 260°C scheint das primär gebildete Dimetaphosphat in Trimetaphosphat überzugehen, dies steht in Uebereinstimmung mit den durch Dialyse bestimmten Anionengewichten und den erhaltenen Röntgendiagrammen. Bei ca 550°C findet anscheinend eine Umwandlung statt in eine bei niedrigerer Temperatur instabile Hochtemperaturform des Trimetaphosphats. Eine Aufnahme von Hochtemperaturdiagrammen und Bestimmung der Lösungswärmen in einem Temperaturbereich zwischen 400 und 600°C könnte hierüber Klarheit bringen. Der dritte Haltepunkt bei ca 645°C entspricht der Schmelztemperatur, bei welcher gleichzeitig der Uebergang in die hochpolymere Form stattfindet. Nach der verhältnismässig geringen Haltezeit zu urteilen, ist die Polymerisation ein exothermer Vorgang, durch welchen die Schmelzwärme herabgesetzt wird.

Auf Grund von Ionengewichtsbestimmungen, Pulverdiagrammen und einer einfacheren thermischen Analyse dürfte folgendes Umwandlungsschema aufgestellt werden können für die bei Zimmertemperatur stabilen bzw. metastabilen Modifikationen des Natriummetaphosphats, welches durch Dehydratation von Mononatriumorthosphosphat dargestellt wird.

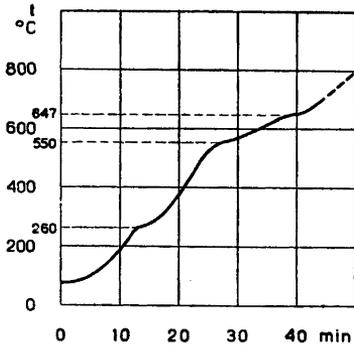


Fig. 6. Zeit-Temperatur-Diagramm bei der Erhitzung von Natriummetaphosphat.

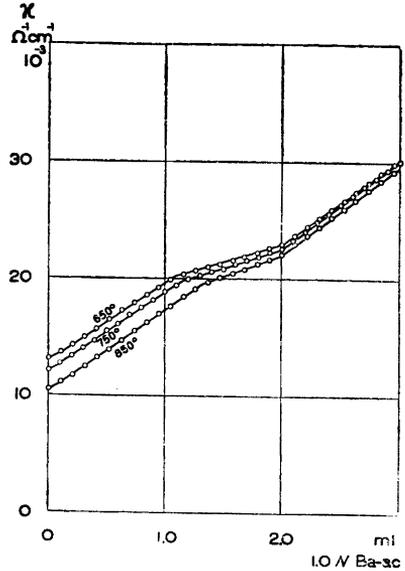
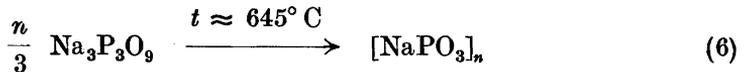
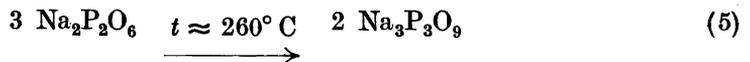
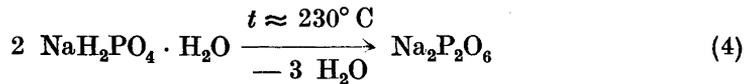


Fig. 7. Konduktometrische Titration von Grahamschen Salzen mit Bariumacetat. 20 ml 0,1 N $[\text{NaPO}_3]_n$ titriert mit 1,0 N Ba-Ac.



IV. KOMPLEXBILDUNG DES GRAHAMSCHEIN SALZES MIT ERDALKALI-IONEN

Wässrige Lösungen von Grahamschen Salzen besitzen bekanntlich die Fähigkeit, Erdalkali- und andere Schwermetall-Ionen in Form von leicht löslichen, stabilen komplexen Ionen zu binden. Die Aussagen darüber, wie viele Äquivalente Natrium hierbei beispielsweise durch Erdalkali-Ionen ersetzt werden können, ohne dass eine Fällung von schwerlöslichen Erdalkalipolymetaphosphat entsteht, stimmen nicht mit einander überein. Verschiedenartige Bruttoformeln sind für den löslichen Komplex vorgeschlagen

worden, und die Angaben variieren zwischen 1/3, 1/2 und 2/3 der Natrium-Äquivalente, welche z. B. durch Ca^{2+} oder Ba^{2+} ersetzt werden könnten gemäss Formel I, II und III



Rudy, Schloesser und Watzel¹⁰ haben gefunden, dass I der richtigen Zusammensetzung entsprechen müsste, während Jahr und Wendland¹¹ auf Grund von konduktometrischen Titrationen der Auffassung sind, dass die Hälfte der Na^+ -Äquivalente durch Erdalkali ersetzt werden kann, ohne dass eine Fällung entsteht. Andress und Wüst¹² schliesslich bestimmten das Calcium-Bindevermögen von hochpolymeren Natriummetaphosphat durch nephelometrische Titration mit CaCl_2 -Lösung zu maximal 2/3 des ionogen gebundenen Natriums gemäss Formel III.

Konduktometrische Titrationen von 0,1 *N* Lösungen bei verschiedenen Temperaturen hergestellter Grahamscher Salze mit 1,0 *N* Bariumacetat-Lösung haben dagegen gezeigt, dass keine der Formeln I—III allein ein richtiges Bild der chemischen Bruttozusammensetzung von derartigen Komplexverbindungen zu geben im Stande ist. Auch die Fähigkeit des Grahamschen Salzes zur Bildung leichtlöslicher Komplexverbindungen mit Erdalkalitionen scheint sich mit der Darstellungstemperatur zu ändern, d. h. das Komplexbindungsvermögen ist abhängig von der Grösse des Polymetaphosphat-Anions. Die bei der Titration für verschiedene Grahamsche Salze erhaltenen Konduktivitätskurven sind in Fig. 7 wiedergegeben und zeigen, wie dies früher schon von Jahr und Wendland gefunden worden war, zwei deutlich hervortretende Knickpunkte, welche durch nahezu gerade Linien verbunden werden. Der erste geradlinige Anstieg der Kurven gibt das Komplexbindungsvermögen des betreffenden Grahamschen Salzes wieder. Während dieser Phase entsteht beim Zufliessenlassen von Bariumacetat-Lösung keine beständige Fällung, sondern sämtliches zugeführte Erdalkali wird zur Bildung des löslichen Komplexes verbraucht. Der erste Knickpunkt bei allen Titrationenkurven liegt jenseits des halben Äquivalenzpunktes. Bei Ueberschreiten des ersten Knickpunktes entsteht eine bleibende Trübung, welche allmählich in eine voluminöse Fällung von Erdalkalipolymetaphosphat übergeht. Während dieser Fällungsperiode zeigt die Leitfähigkeitskurve ebenfalls einen geradlinigen Verlauf jedoch mit bedeutend geringeren Neigungswinkel. Im Äquivalenzpunkt schliesslich ändert sich die Richtung wiederum gemeinsam für alle untersuchten Salzlösungen, und nimmt einem steileren Verlauf.

Der erste Knickpunkt der Konduktivitätskurven verschiebt sich mit steigender Darstellungstemperatur des Natriumpolyphosphats immer weiter nach rechts, und es scheint hieraus hervorzugehen, dass das Komplexbindungsvermögen in einem bestimmten Zusammenhang mit der Grösse des Anions steht. Das Äquivalenzverhältnis Na : Ba in dem löslichen Komplex kann demnach nicht durch eine Formel gemäss I—III wiedergegeben werden.

Der Quotient $\frac{\text{Ba}^{2+}/2}{\text{Na}^+}$ war bei allen untersuchten Grahamschen Salzen grösser als 1,0 und steigt mit zunehmender Darstellungstemperatur des Salzes. Eine Formulierung nach I erscheint demnach nicht richtig, wenn es sich darum handelt, durch eine Bruttoformel das maximale Komplexbindungsvermögen des Grahamschen Salzes zum Ausdruck zu bringen. Die Formeln II und III stellen augenscheinlich zwei Grenzfälle dar, zwischen welchen das Komplexbindungsvermögen variieren kann. Es ergibt sich hieraus weiterhin, dass diese Titrationsmethode für eine analytische Bestimmung des Grahamschen Salzes ungeeignet ist. Treadwell und Leutwyler¹³ haben die Calcium-Titration als Bestimmungsmethode angewandt bei einer Untersuchung an sogen. Hexametaphosphat.

V. ÄQUIVALENTLEITFÄHIGKEIT VON NATRIUMTRIMETAPHOSPHAT UND NATRIUMPOLYMETAPHOSPHAT

Bei Versuchen, die Anionengrösse, d. h. den Polymerisationsgrad verschiedener Metaphosphate zu bestimmen, ist bei früheren Arbeiten öfters die sogen. *Ostwald-Waldensche* Regel herangezogen worden. Diese Regel sagt in etwas vereinfachter Form aus, dass der Quotient

$$\frac{\Lambda_{1024} - \Lambda_{32}}{10} \approx \text{der Valenz des Anions.}$$

Für eine grosse Anzahl in wässriger Lösung stark dissociierter Elektrolyte dürfte diese Regel Gültigkeit haben, eine Bedingung hierfür scheint jedoch die von Kohlrausch gefundene lineare Beziehung zwischen Λ und \sqrt{c} bzw. $\sqrt[3]{c}$ zu sein.

v. Knorre und Wielser¹⁴ zogen betreffs der Ionengrösse eines Natriummetaphosphats den Schluss, dass es sich bei dem betreffenden Salz um ein Trimetaphosphat handelte, da die Differenz $\Lambda_{1024} - \Lambda_{32}$ einen Wert von 32,9 ergab, und es sich somit um ein dreibasisches Anion handeln müsse. Die Messresultate v. Knorre's zeigen jedoch, dass der Verlauf der Kurve des Äquivalentleitvermögens dieses Salzes in wässriger Lösung bei grösseren Ver-

dünnungen gegen Λ_{∞} keinen linearen Verlauf zeigt. In einer Anzahl anderer Veröffentlichungen über Metaphosphate ist diese Messmethode in weitem Ausmasse zur Anwendung gekommen, und die erhaltenen Resultate werden als Argumente für die vertretenen Anschauungen bezüglich der Polymerisation der untersuchten Metaphosphate herangezogen.

Da es nunmehr doch als gesichert angesehen werden kann, dass Grahamsches Salz nicht ein chemisches Individuum ist, welches einer Formulierung als Hexametaphosphat, $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, entspricht, sondern ein Polymetaphosphat ist, dessen Anion eine bedeutend grössere Anzahl (PO_3) -Gruppen in sich einschliesst, erschien es daher in Anschluss an die Ionengewichtsbestimmungen dieser Verbindungen von Interesse, die Äquivalentleitfähigkeit von auf verschieden hohe Temperatur erhitzten Natriumpolymetaphosphaten und von Natriumtrimetaphosphat in wässriger Lösung zu studieren, zumal schon Wiesler¹⁵ an verschiedenen Präparaten deutliche Unterschiede in der Äquivalentleitfähigkeit gefunden hatte, dies aber auf eine beginnende Hydratation zurückführte.

An wässrigen Lösungen von Grahamschen Salzen und Natriumtrimetaphosphat wurde Λ bei verschiedenen Verdünnungen bestimmt. Gleichzeitig wurden Parallelversuche an NaCl-Lösungen durchgeführt, um eine Auffassung über die Genauigkeit der Messresultate zu erhalten. Die bei diesen Messungen erhaltenen Werte für $[\text{NaPO}_3]_n$, $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ und für NaCl sind in Tabelle 5 und 6 zusammengefasst. Tabelle 5 enthält darüber hinaus die für 20° C umgerechneten Werte für NaCl nach Lorenz und Michael¹⁶. Aus den Kurvenzügen in Figur 8 geht hervor, dass der Gang der Äquivalentleitfähigkeit gegen \sqrt{c} für NaCl und $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ zwischen den Verdünnungen 8 und 256 einen nahezu linearen Verlauf hat, bei grösseren Verdünnungen dagegen zeigen sämtliche Metaphosphate plötzlich einen steilen Anstieg, ähnlich den Salzen schwacher Säuren, trotzdem es sich bei diesen Verbindungen um Salze stark dissociierter Säuren handelt. Λ_{∞} für $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ scheint sogar den entsprechenden Wert für NaCl zu übersteigen. Die Äquivalentleitfähigkeitskurven der verschiedenen Grahamschen Salze sind einander ähnlich. Λ sinkt mit steigender Darstellungstemperatur und von einer Proportionalität zu \sqrt{c} kann nicht mehr gesprochen werden. Aus dem Verlauf der Kurven gegen grosse Verdünnungen hin zu schliessen liegen die Werte für Λ_{∞} bei sämtlichen untersuchten Metaphosphaten ziemlich nahe bei einander. Die von v. Knorre für Natriumtrimetaphosphat gefundenen Werte sind etwas höher als die bei diesen Versuchen ermittelten Leitfähigkeiten, jedoch ist der Verlauf der Kurve von Λ gegen \sqrt{c} ein ähnlicher. v. Knorre's Werte gelten wahrscheinlich für 25° C.

Aus den Versuchsergebnissen geht hervor, dass man mit Hilfe der *Ostwald-Waldenschen* Regel im Falle der Metaphosphate nicht im Stande ist, irgend-

welche Schlüsse betreffs des Polymerisationsgrades dieser Verbindungen zu ziehen. Dass man für Trimetaphosphat einen annehmbaren Wert von 32,7, also den Wert für ein dreibasisches Anion, erhält, dürfte hier mehr ein Zufall sein.

Tabelle 5. Äquivalentleitfähigkeit von $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ und NaCl .

Verdünnung $\frac{1}{c}$	Λ		Λ ber. f. 20°	
	Λ 20° $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$	$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ nach v. Knorre	Λ 20° NaCl	NaCl nach Lorenz-Michael
8	67,8	73,9	90,3	94,8
16	76,2	83,6	96,4	98,9
32	84,5	89,5	100,9	100,5
64	93,5	97,9	105,6	105,5
128	96,8	105,9	106,9	107,8
256	100,5	109,5	109,4	109,6
512	109,4	118,7	110,6	111,1
1024	117,2	123,4	112,4	112,1
2048	123,6	—	113,2	112,9
4096	128,8	—	—	—

Tabelle 6. Äquivalentleitfähigkeit von bei verschiedenen Temperaturen dargestellten Grahamschen Salzen.

Verdünnung $\frac{1}{c}$	Λ 20°				
	Darstellungstemperatur° C				
	650	710	750	790	1000
10	46,5	37,0	31,6	26,6	—
20	49,2	39,2	34,3	29,4	—
40	54,2	43,5	36,2	31,6	—
80	60,0	49,1	41,4	35,3	—
160	69,5	55,4	47,5	39,4	—
320	81,0	64,0	53,9	45,5	—
640	89,1	73,2	62,9	52,8	—
1280	98,8	84,2	71,9	62,7	—
64	—	—	—	—	32,6
2048	—	—	—	—	67,4

Es dürfte schwierig sein, zu entscheiden, was diesem von den Eigenschaften der Salze stark-dissociierter Säuren abweichenden Verhalten der Metaphosphate zu Grunde liegt. Es wäre jedoch denkbar, dass die Beweglichkeit der Ionen trotz weitestgehender Dissociation durch den sterischen Bau der Makro-Ionen beeinflusst wird, und dass dieser Effekt bei grösseren Verdünnungen aufgehoben wird. pH-Bestimmungen an einer wässrigen Lösung eines Gra-

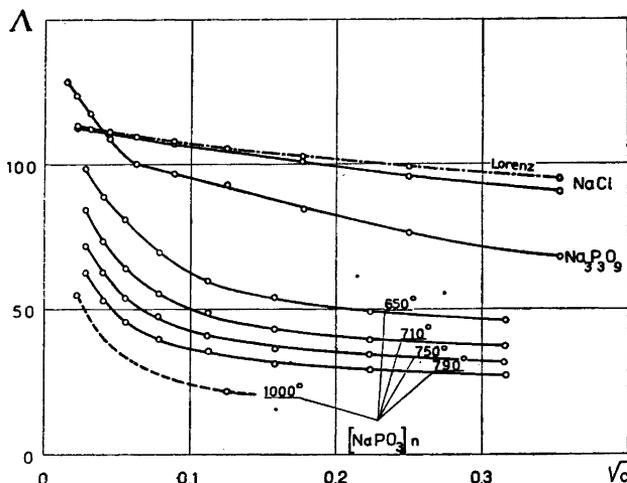


Fig. 8. Äquivalentleitfähigkeit von Natriumtrimetaphosphat und Grahamschen Salzen in Abhängigkeit von \sqrt{c} .

hamschen Salzes (800°C) bei verschiedenen Konzentrationen zeigen eine ähnliche Erscheinung. Tabelle 7 gibt eine Zusammenstellung von pH-Werten wieder, welche bei 32—2084 facher Verdünnung bestimmt wurden. Es zeigte sich hierbei, dass der pH-Wert der Lösungen eine auffällige Erhöhung um 0,4 Einheiten innerhalb des gleichen Konzentrationsgebietes erfährt, bei welchem die Kurven für die Äquivalentleitfähigkeit der verschiedenen Polymetaphosphate einen steileren nach oben gerichteten Verlauf nehmen. Eine andere Erscheinung, welche möglicherweise hiermit in Zusammenhang gebracht werden kann, ist die Trägheit der Austauschreaktion $\text{Na}^+ \text{---} \text{H}^+$ in einem mit Wasserstoff-Ionen gesättigten Ionenaustauscher, welche bei wässrigen Lösungen von Grahamschen Salzen verglichen mit Natriumtrimetaphosphat besonders ausgeprägt ist.

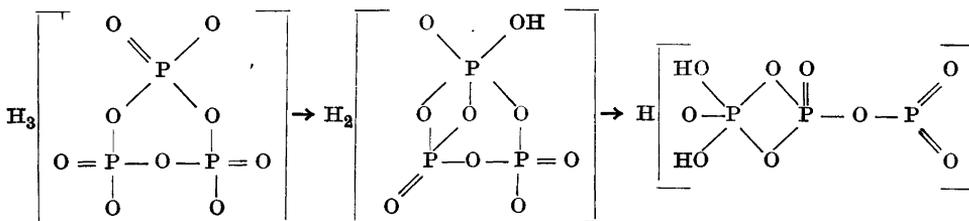
Tabelle 7. pH-Wert einer wässrigen Lösung von Grahamschen Salz (800°C) bei verschiedenen Verdünnungen.

$\frac{1}{c}$	\sqrt{c}	pH bei 20°C
32	0,177	5,7
64	0,125	5,7
128	0,0878	5,7
256	0,0626	5,7
512	0,0442	5,9
1024	0,0313	6,0
2048	0,0221	6,1

VI. TRIMETAPHOSPHORSÄURE UND POLYMETAPHOSPHORSÄUREN

Der Unterschied in dem gefundenem Anionengewicht für ein Grahamsches Salz und der daraus über das Bleisalz dargestellten freien Polymetaphosphorsäure (Tabelle 4) deutet darauf hin, dass die Metaphosphorsäuren äusserst instabile Gebilde sind. Es ist anzunehmen, dass die fortschreitende Hydratation parallel mit einer Spaltung in niedrig-molekulare, beständige Hydratationsprodukte geht, und die sich teilweise widersprechenden Anschauungen über der Eigenschaften dieser Säuren dürften ihre Erklärung gerade in der Instabilität der Metaphosphorsäuren haben.

Ueber das Verhalten der Trimetaphosphorsäure stimmen die während der letzten Zeit vertretenen Anschauungen darin überein, dass diese Säure sich wie eine starke Mineralsäure verhalten muss, bei welcher sämtliche 3H^+ -Ionen die gleiche Dissociationskonstante besitzen. Diese Säure hat keine Pufferwirkung wie beispielsweise Ortho- und Pyrophosphorsäure. Dies ist von Rudy und Schloesser¹⁷ und von Treadwell und Leutwyler¹³ durch Verdrängungstitrationen an Natriumtrimetaphosphat mit Säure bzw. Lauge eindeutig erwiesen worden. Es wurden hierbei Titrationskurven erhalten, welche charakteristisch für die Salze einbasischer, stark-dissociierter Säuren sind. Jander und Mitarbeiter sind bei der Titration einer über das Bleisalz hergestellten Trimetaphosphorsäure mit Lauge zu dem gleichen Ergebnis gekommen, haben jedoch bei dem Altern einer solchen Säure eine Verschiebung des für *alle* Phosphorsäuren gemeinsamen Potentialsprunges bei einem Verhältnis $\text{Na} : \text{P} = 1 : 1$ festgestellt. Dieses Verhalten würde nicht auf eine Spaltung des Anions hindeuten, sondern müsste seine Ursache in einer Art Disproportionierung des ursprünglich auf sämtliche 3 P-Atome gleichmässig verteilten, ionogen gebundenen Wasserstoffs haben etwa gemäss folgendem Umwandlungsschema.



Es ist jedoch wenig wahrscheinlich, dass eine solche Verschiebung von der elektrostatisch neutralen Ausgangsform zu einer stark asymmetrischen Konfiguration stattfinden könnte ohne gleichzeitige Spaltung in die stabileren Ortho- oder Pyrophosphatanionen. Dieser von Jander beobachtete

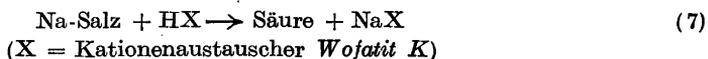
Effekt konnte bei dieser Untersuchung in keinem Falle reproduciert werden, obgleich eine grössere Anzahl Metaphosphorsäuren untersucht wurden.

Ueber das Verhalten der Polymetaphosphorsäuren, also jener Säuren, welche den Grahamschen Salzen entsprechen, sind die in der Litteratur mitgeteilten experimentellen Ergebnisse weniger mit einander übereinstimmend. Allerdings haben Rudy und Schloesser und auch Partidge¹⁸ durch Verdrängungstitrationsen gefunden, dass es sich auch bei diesen Salzen um Salze starker Säuren handeln muss, während dagegen Treadwell und Leutyler¹⁹ auf Grund ähnlichen Titrationsen annehmen, dass eine sogen. Hexametaphosphorsäure zwei deutlich hervortretende Potentialsprünge aufweisen muss. Salih²⁰ kommt auf Grund konduktometrischer Titrationsen an einer über das Bleisalz aus Grahamschen Salz hergestellten Metaphosphorsäure zu dem Schluss, dass diese Säure 4 stark-dissociierte und 2 schwächere H⁺-Ionen auf 6 P-Atome haben muss. Für diese Auffassung spricht z. B. die Fähigkeit der Grahamschen Salze zur Bildung von Komplexverbindungen mit Erdalkali-Ionen.

Es ergibt sich also, dass betreffs dieser Metaphosphorsäuren noch keine völlige Klarheit besteht, was jedoch, wie schon eingangs erwähnt, damit zu erklären ist, dass diese Säuren äusserst instabil sind, zu ihrer Darstellung ungeeignete Methoden angewandt worden sind, und dass es sich bei dem Versuchsmaterial teilweise nicht um reine Metaphosphate mit einem Atomverhältnis Na : P : O = 1 : 1 : 3 gehandelt haben kann.

Um irgendwelche exakten Aussagen über das Verhalten dieser Säuren machen zu können, ist es einmal unerlässlich, dass das Ausgangsmaterialien reines Metaphosphat ist, d. h. frei ist von Salzen mehr hydratisierter Phosphorsäuren, und dass die Herstellung schnell genug erfolgt, damit eine Hydratation und Spaltung nach Möglichkeit ausgeschlossen werden kann.

Samuelsson²¹ hat während der letzten Jahre eine Anzahl neue Arbeitsmethoden besonders auf dem Gebiet der analytischen Chemie entwickelt, welche sich auf Austauschreaktionen mit Hilfe von organischen Ionenaustauschern gründen und welche sich vor allem durch eine operative Schnelligkeit und Einfachheit auszeichnen. Es war deshalb zu erwarten, dass eine solche Methode mit grösserer Aussicht auf Erfolg bei der Darstellung dieser instabilen Säuren angewendet werden konnte. Die für die im Folgenden beschriebenen titrimetrischen Untersuchungen verwendeten Metaphosphorsäuren wurden ausschliesslich durch eine solche Austauschreaktion gemäss Gleichung (7) dargestellt.



Die Austauschreaktion wurde in einer Bürette, gemäss Figur 9, vorgenommen. Der Ionenaustauscher wurde vor jeder Austauschreaktion mit H^+ -Ionen gesättigt dadurch, dass ca 250 ml 6 *N* HCl die Austauscherschicht passierten, darauf wurde mit dest. Wasser chlorfrei gewaschen. Die Darstellung der Metaphosphorsäure geschah auf folgende Weise: 300 ml 0,1 *N* Natriummetaphosphat-Lösung wurden durch die Austauscherschicht geschickt. Die ersten 50—75 ml Säure wurden verworfen, da die Säure im Anfang etwas schwächer war, weil der Ionenaustauscher in der Bürette unter Wasser aufbewahrt wurde. Von der danach ab rinnenden Lösung wurden 200 ml aufgefangen und zur Untersuchung verwendet. 20 ml der so erhaltenen Säure wurden unmittelbar darauf und bei verschiedenen Zeitpunkten nach der Darstellung potentiometrisch und konduktometrisch mit 1,0 *N* KOH titriert. Hierbei wurden die pH-Werte mittels einer Glaselektrode, gekoppelt mit einem Röhrenpotentiometer, bestimmt. Die verwendete Glaselektrode wurde innerhalb eines Messbereichs zwischen $pH = 1,0$ und $pH = 13,0$ durch Vergleich mit Pufferlösungen nach Clark-Sörensen geeicht. Für die konduktometrischen Bestimmungen wurde die sogen. Ausschlagsmethode angewendet. Die zweite Decimale der pH-Werte ist visuell geschätzt.

POTENTIOMETRISCHE UND KONDUKTOMETRISCHE TITRATION VON FRISCH BEREITETER TRIMETAPHOSPHORSÄURE UND POLY-METAPHOSPHORSÄURE

Bei der potentiometrischen Titration beider Säuren wurden Kurven erhalten, welche zweifelsfrei erweisen, dass sich beide Säuren wie starke Mineralsäuren verhalten. Es wurde nur *ein* Potentialsprung im Äquivalenzpunkt bei $Na : P = 1 : 1$ gefunden. Sämtliche 3 oder n H^+ -Ionen haben die gleiche Dissociationskonstante, wie aus Tabelle 8 resp. 9 und den pH-Kurven in Figur 10 und 11 eindeutig hervorgeht. Der pH-Wert von 0,1 *N* $H_3P_3O_9$ liegt bei 1,10—1,15, während die Polymetaphosphorsäuren etwas schwächer sind mit einem pH-Wert = 1,23—1,28 für eine 0,1 *N* Säure. Der Potentialverlauf sowohl bei Trimetaphosphorsäure als auch bei Polymetaphosphorsäuren ist identisch mit den von Rudy und Schloesser durch Verdrängungstitrations an den Natriumsalzen dieser Säuren mit Säure bzw. Lauge mitgeteilten Titrationskurven.

Eine sprungweise Potentialänderung ausser im Neutralpunkt bei einem Verhältnis $Na : P = 1 : 1$ hat hierbei nicht beobachtet werden können. Dasselbe gilt für den Gang der Leitfähigkeit bei der konduktometrischen Titration. Trimetaphosphorsäure ergibt hierbei einen scharfen Wendepunkt, wie

aus Figur 12 hervorgeht, während sich das Konduktivitätsminimum bei den Polymetaphosphorsäuren über ein etwas grösseres Intervall ausdehnt, doch mit ausgeprägtem Minimum bei $\text{Na} : \text{P} = 1 : 1$.

Tabelle 8. Potentiometrische Titration von $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$, 20 ml 0,1 N.

ml 1,0 N KOH	pH	ml 1,0 N KOH	pH
0	1,10	1,95	2,85
0,20	1,12	1,97	3,30
0,40	1,17	2,00	8,60
0,60	1,22	2,05	11,35
0,80	1,30	2,10	11,73
1,00	1,38	2,20	12,20
1,20	1,49	2,30	12,50
1,40	1,60	2,40	12,70
1,60	1,80	2,60	13,00
1,80	2,10	2,80	13,10
1,90	2,48	3,00	13,16

Tabelle 9. Potentiometrische Titration von $[\text{HPO}_3]_n$, 20 ml 0,1 N.

ml 1,0 N KOH	pH	ml 1,0 N KOH	pH
0	1,28	1,80	2,78
0,20	1,32	1,90	3,28
0,40	1,38	1,95	3,91
0,60	1,47	2,00	7,18
0,80	1,55	2,05	11,00
1,00	1,68	2,10	11,78
1,20	1,85	2,20	12,31
1,40	2,03	2,40	12,90
1,60	2,31	2,60	13,25
1,70	2,50	2,80	13,41

Der Verlauf der beiden pH-Kurven für Trimeta- und Polymetaphosphorsäure weist keine principiellen Unterschiede auf. Die beiden Kurven unterscheiden sich lediglich dadurch, dass die Neigung der pH-Kurve der Polymetaphosphorsäuren in sauren und alkalischen Gebiet etwas stärker ist als bei Trimetaphosphorsäure.

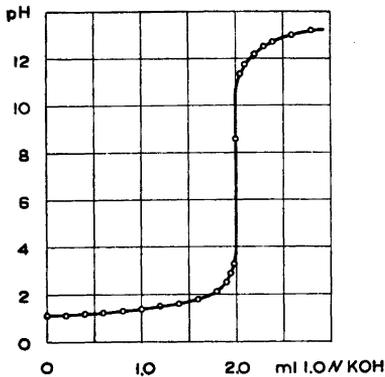


Fig. 10. Potentiometrische Titration von 20 ml 0,1 N Trimetaphosphorsäure mit 1,0 N KOH.

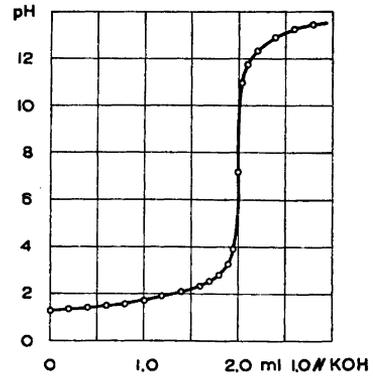


Fig. 11. Potentiometrische Titration von 20 ml 0,1 N Polymetaphosphorsäure mit 1,0 N KOH.

HYDRATATION DER METAPHOSPHORSÄUREN

Kürzlich hat Bell ²³ Untersuchungsergebnisse veröffentlicht über den Verlauf und die Bildung von Spaltungsprodukten bei der Hydratation einiger phosphorsaurer Natriumsalze, welche für die technische Wasseraufbereitung Bedeutung gewonnen haben. Es interessieren hier in diesem Zusammenhang besonders die dabei an Grahamschen Salz und Natriumtrimetaphosphat beschriebenen Versuchsergebnisse, welche zeigen, dass der Verlauf der Spaltungsreaktion in starkem Masse von den Versuchsbedingungen abhängig ist.

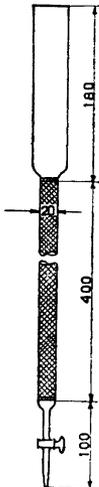


Fig. 9. Reaktionsbürette zur Darstellung der Metaphosphorsäuren durch Ionenaustausch.

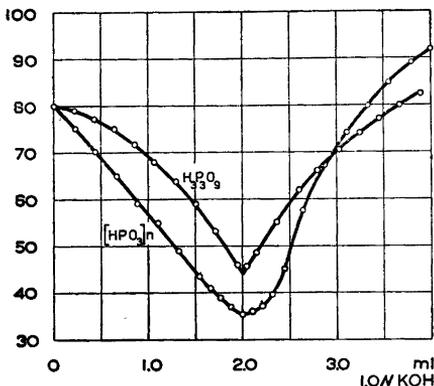


Fig. 12. Konduktometrische Titration von 20 ml 0,1 N Trimetaphosphorsäure und 20 ml 0,1 N Polymetaphosphorsäure mit 1,0 N KOH.

Die Stabilität sowohl der Metaphosphat-Anionen als auch der bei der Spaltung eventuell auftretenden Zwischenstufen, z. B. das sogen. Tripolyphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, wechselt ausserordentlich stark mit der Wasserstoff-Ionenkonzentration des Systems. Im Verlauf der vorliegenden Untersuchung hat es sich gezeigt, dass 0,1 N Metaphosphorsäure schon nach ca 240 h bei 18° C vollständig in beständigere Phosphorsäuren gespalten ist, während die Natriummetaphosphate in wässriger Lösung sich unter den gleichen Bedingungen wochenlang unverändert halten.

Um den Verlauf der Hydratation dieser Säuren verfolgen zu können, wurden die durch Ionenaustausch dargestellten Metaphosphorsäuren bei verschiedenen Zeitpunkten nach der Darstellung potentiometrisch und konduktometrisch titriert. Hierbei wurden schon nach wenigen Stunden Kurven erhalten, welche sich deutlich von den für frisch-bereitete Säuren erhaltenen Titrationskurven unterschieden. Gleichzeitig mit einem langsamen Ansteigen des pH-Wertes entwickelte sich ein zweiter Potentialsprung bei $\text{pH} \approx 10$, welcher sich anfänglich rasch verschiebt hinsichtlich des Laugenverbrauchs, wie aus Figur 13 hervorgeht. Allmählich nähert sich dieser Potentialsprung jedoch einem konstanten Wert bei einem Laugenverbrauch, welcher einem Atomverhältnis $\text{Na} : \text{P} = 2 : 1$ entspricht, was auf eine vollständige Hydratation in Ortho- resp. Pyrophosphorsäure hindeutet.

Bei den hierbei erhaltenen konduktometrischen Titrationskurven kommt die oben beschriebene Veränderung dadurch zum Ausdruck, dass sich das Konduktivitätsminimum bei $\text{Na} : \text{P} = 1 : 1$ immer mehr verbreitert und dass im alkalischen Gebiet zwei Knickpunkte auftreten von welchen derjenige, welcher am weitesten nach rechts liegt, dem zweiten Potentialsprung bei der potentiometrischen Titration entspricht gemäss Fig. 14.

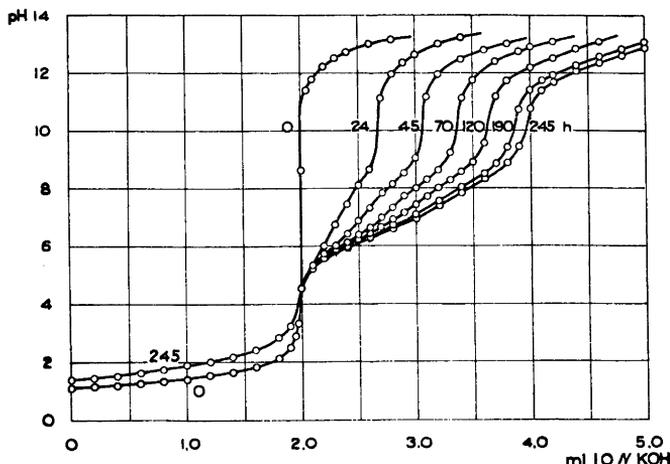


Fig. 13. Potentiometrische Titration von 20 ml 0,1 N Trimetaphosphorsäure mit 1,0 N KOH bei verschiedenen Zeitpunkten nach der Darstellung.

Vergleicht man die von Treadwell durch Verdrängungstitration an einem Grahamschen Salz gefundene Kurve und den Verlauf der von Salih beschriebenen konduktometrischen Titration einer sogen. Hexametaphosphorsäure mit den in Fig. 13 und Fig. 14 wiedergegebenen Kurven für verschiedene Zwischenstufen zwischen reiner Metaphosphorsäure und den Hydratationsprodukten, so liegt die Annahme nahe, dass es sich in beiden Fällen nicht um reine Metaphosphate bzw. Metaphosphorsäure gehandelt haben kann sondern um Präparate, welche auf Grund ungeeigneter Darstellungsmethoden schon mit Hydratationsprodukten vermischt waren.

Auch an Hand von Ionengewichtsbestimmungen konnte festgestellt werden, dass sowohl Trimetaphosphorsäure als auch die den Grahamschen Salzen entsprechenden Polymetaphosphorsäuren nach ca 10 Tagen Lagerung bei Zimmertemperatur vollständig in niedrig-molekulare Hydratationsprodukte gespalten waren.

Um Aufschluss darüber zu gewinnen, ob die oben beschriebene Veränderung der Titrationskurven allein eine Folge der Bildung von Orthophosphorsäure ist, und um durch Identifizierung der Spaltungsprodukte eventuelle Rückschlüsse auf die Konstitution der Metaphosphat-Anionen ziehen zu können, wurde die gebildete Orthophosphorsäure bei verschiedenen Zeitpunkten nach der Darstellung der Säuren analytisch bestimmt nach einem an anderer Stelle beschriebenen kolorimetrischem Verfahren²³. Die hierbei erhaltenen Analysenwerte sind in Tabelle 10 zusammengefasst und als % 0,1 M $H_3P O_4$ auf den totalen Phosphorhalt der Lösungen berechnet.

Fig. 14. Konduktometrische Titration von 20 ml 0,1 N Polymetaphosphorsäure mit 1,0 N KOH bei verschiedenen Zeitpunkten nach der Darstellung.

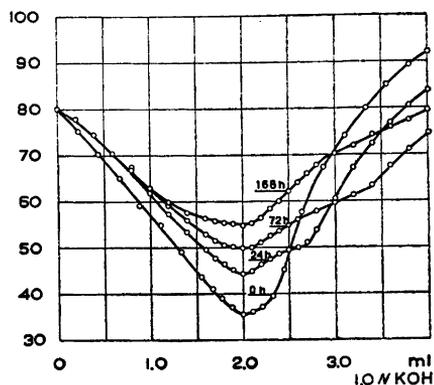


Tabelle 10. Bildung von Orthophosphorsäure bei der Hydratation der Metaphosphorsäuren.

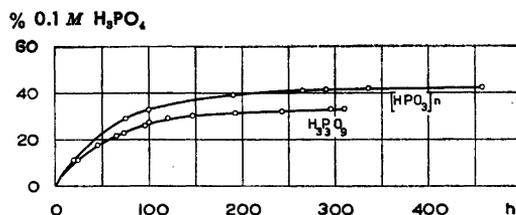
0,1 N $H_3P_3O_9$ Alter der Säure h	% 0,1 M H_3PO_4	0,1 N $[HPO_3]_n$ Alter der Säure h	% 0,1 M H_3PO_4
0	0	0	0
24	11,1	20	10,8
45	17,8	74	29,2
65	21,7	99	32,3
72	22,7	190	38,8
96	26,2	264	41,1
100	27,3	289	41,5
120	29,0	336	42,0
147	30,1	458	42,2
192	31,0		
243	32,1		
295	33,3		
312	33,7		

Aus diesen Analysenergebnissen geht hervor, dass sich bei der Hydratation und Spaltung der Metaphosphorsäuren nicht ausschliesslich Orthophosphorsäure bildet, sondern dass, wie über diese Untersuchung hinaus weitergeführte Versuche ergeben haben, der grössere Anteil des in der Lösung enthaltenen Phosphors in Pyrophosphorsäure umgewandelt wird.

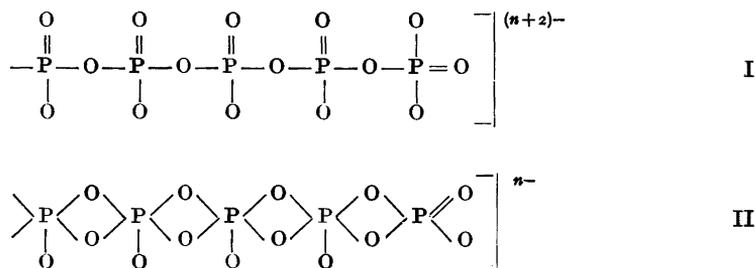
Dies konnte durch potentiometrische Modellversuche bestätigt werden und wird Gegenstand einer weiteren Mitteilung sein.

Eine Erklärung für die Bildung von Spaltprodukten, welche in einem definierten Mengenverhältnis zu einander stehen, ist mit einer einfachen kettenförmigen Konstitutionsformel nach I oder II schwer in Einklang zu bringen,

Fig. 15. Bildungsgeschwindigkeit von Orthophosphorsäure bei der Hydratation von Trimetaphosphorsäure und Polymetaphosphorsäure.



und es muss hiernach als wahrscheinlich angesehen werden, dass die Konstitution der Polymetaphosphat-Anionen wesentlich von diesen Formeln abweicht.



ZUSAMMENFASSUNG

Die Anionengewichte von Natriummetaphosphaten wurden bestimmt, welche durch thermische Dehydratation von Mononatriumorthophosphat bei verschiedenen Temperaturen dargestellt worden waren. Aus den hierbei erhaltenen Versuchsergebnissen ist zu schliessen, dass sich nach diesem Darstellungsverfahren nur drei verschiedene Modifikationen bilden, nämlich Dimetaphosphat, Trimetaphosphat und die unter der Bezeichnung »Grahamsches Salz« bekannten Natriumpolymetaphosphate mit einem von der Darstellungstemperatur in starkem Masse abhängigen Polymerisationsgrad. Dieses Ergebnis wurde durch Aufnahme von Pulverdiagrammen und durch eine einfachere thermische Analyse bestätigt. Weiterhin hat diese Untersuchung gezeigt, dass die sogen. Ostwald-Waldensche Regel zur Bestimmung der Valenz der verschiedenen Metaphosphat-Anionen nicht herangezogen werden kann. Die Fähigkeit des Grahamschen Salzes zur Bildung von Komplexverbindungen mit Erdalkali-Ionen wurde untersucht, und dabei festgestellt, dass das Komplexbindungsvermögen der Polymetaphosphate abhängig ist von der Darstellungstemperatur und damit von der Grösse der Polymetaphosphat-Anionen.

Aus Natriumtrimetaphosphat und aus Grahamschen Salz wurden durch Ionenaustausch die entsprechenden Metaphosphorsäuren dargestellt. Aus an diesen Säuren durchgeführten potentiometrischen und konduktometrischen Titrationsen hat sich ergeben, dass sowohl Trimetaphosphorsäure als auch Polymetaphosphorsäuren sich wie starkdissociierte Mineralsäuren verhalten, bei welchen sämtliche Wasserstoff-Ionen die gleiche Dissociationskonstante haben. Die Metaphosphorsäuren sind äusserst instabile Gebilde und werden schon bei Zimmertemperatur unter Spaltung hydratisiert.

LITTERATUR

1. Graham, Th. *Pogg. Ann.* **32** (1834) 33.
2. U. S. patent 1956515 (1934).
3. Döring, R. *Die Wärme* **67** (1944) 91.
4. Karbe, K., und Jander, G. *Kolloid-Beihefte* **54** (1944) 1.
5. Brinzinger, H. *Naturwissenschaften* **18** (1930) 354.
6. Samuelsson, O. *Svensk Kem. Tid.* **56** (1944) 343.
7. In Kürze werden weitere Versuchsergebnisse mitgeteilt werden, aus welchen hervorzugehen scheint, dass der Trimetaphosphat-Ring die Elementargruppe darstellt, aus welcher die Anionen des Grahamschen Salzes aufgebaut sind.
8. Riecke, E. *Z. physik. Chem.* **6** (1890) 564.
9. Travers, A., und Yu Kwong Chu. *Compt. rend.* **198** (1934) 2100.
10. Rudy, H., Schloesser, H., und Watzel, R. *Z. angew. Chem.* **53** (1940) 531.
11. Jahr, F., und Wendland. Zitiert bei Karbe und Jander (*l. c.*).
12. Andress, K. R., und Wüst, K. *Z. anorg. u. allg. Chem.* **237** (1938) 121.
13. Treadwell, W. D., und Leutwyler, F. *Helv. Chim. Acta* **21** (1938) 1450.
14. v. Knorre, G. *Z. anorg. Chem.* **24** (1900) 369.
15. Wiesler, A. *Z. anorg. Chem.* **28** (1901) 207.
16. Lorenz, R., und Michael, W. *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **116** (1921) 161.
17. Rudy, H., und Schloesser, H. *Ber.* **73** (1940) 484.
18. Partridge, E. P. *Dual Service News, Hall Lab.* Pittsburgh (1937).
19. Treadwell, W. D., und Leutwyler, F. *Helv. Chim. Acta* **20** (1937) 931.
20. Salih, R. *Bull. soc. Chim. France* [5] **3** (1936) 1391.
21. Samuelsson, O. *Svensk Kem. Tid.* **54** (1942) 124; **57** (1945) 91, 158, 250.
22. Bell, R. N. *Ind. Eng. Chem.* **39** (1947) 136.
23. Teichert, W. *Iva* **17** (1946) 135.

Eingegangen am 7. Februar 1948.