

Beitrag zur Kenntnis der Natriummetaphosphate. III

W. TEICHERT und M. BONNEVIE-SVENDSEN

Ängvärmeinstitutet, Ingeniörsvetenskapsakademien, Stockholm, Schweden

Es ist in den beiden vorhergehenden Aufsätzen¹ gezeigt worden, dass man mit dem Ionenaustauschverfahren eine experimentell einfache und schnelle Methode zur Verfügung hat zur Darstellung der Metaphosphorsäuren aus ihren Salzen. Diese Methode ermöglicht es, das chemische Verhalten dieser an sich instabilen Verbindungen an reinen Präparaten zu studieren. Im Anschluss an Untersuchungen der den Grahamschen Salzen entsprechenden Polymetaphosphorsäuren erschien es von Interesse, auf ähnliche Weise die primären Hydratationsprodukte des Phosphor-V-oxyds zu studieren, da hierüber bisher ebenfalls nur widersprechende Angaben vorliegen.

Nach Travers und Yu² soll beim Auflösen von Phosphor-V-oxyd in Wasser Dimetaphosphorsäure, $H_2P_2O_6$, entstehen, während Pascal³ für den durch Erhitzen von Phosphor-V-oxyd mit Äthyläther dargestellten Metaphosphorsäure-Äthylester durch Schmelzpunktserniedrigung in Naphthalin ein Molekulargewicht von 657 fand, welches also einer sechsfachen Aggregation entsprechen würde. Von anderen Autoren wurde durch Messung der Siedepunkterhöhung in Chloroform ein Wert erhalten, welcher auf die dimere Form dieses Esters hindeutet.

Um festzustellen, ob es überhaupt möglich ist, bei der Auflösung von Phosphor-V-oxyd in Wasser zu einem einheitlich zusammengesetzten Produkt zu gelangen, wurde versucht, die bei der Hydratation unter verschiedenen Versuchsbedingungen gebildeten Phosphorsäuren analytisch zu erfassen. Die Analysen wurden nach dem von Wurtzschmidt und Schuhknecht⁴ beschriebenen Verfahren durchgeführt, nach welchem in Bezug auf Ortho- und Pyrophosphat zuverlässige Werte zu erhalten sind.

Nach diesem Verfahren wird Orthophosphat durch Extraktion der mit Molybdat gebildeten und in organischen Lösungsmitteln löslichen Phosphor-Molybdänsäure mit Essigester abgetrennt, während Pyrophosphat durch Titration der bei der Fällung von saurem Natriumpyrophosphat mit Zinkjodid-Lösung freigemachten Jodwasserstoffsäure

mit Lauge bestimmt wird. Die Differenz zu dem gesamten in der Analysenlösung vorhandenen Phosphor wurde als Metaphosphat angenommen, was sich im Verlauf der Untersuchung auch als richtig erwies.

Für die Reaktion $P_2O_5 + aq \rightarrow$ Säure wurden zwei extreme Fälle gewählt, um Einblick zu gewinnen, welchen Einfluss die Versuchsbedingungen auf die Zusammensetzung der entstehenden Produkte haben. Als Ausgangsprodukt wurde im Sauerstoffstrom bei ca 280° C sublimiertes Phosphor-V-oxyd verwendet.

Versuch 1. Phosphor-V-oxyd wurde der Einwirkung feuchter Luft ausgesetzt, bis sich eine nahezu klare, sirupöse Masse gebildet hatte, welche sodann in dest. Wasser gelöst wurde.

Versuch 2. In einen grossen Überschuss eisgekühlten dest. Wassers wurde unter Umrühren Phosphor-V-oxyd portionsweise eingetragen.

Tabelle 1 gibt die in den beiden Lösungen analytisch bestimmten Werte für Ortho- und Pyrophosphat auf den totalen Phosphorgehalt der Lösung bezogen wieder. Der Rest wurde als Metaphosphat unbekannter Anionengrösse berechnet.

Tabelle 1. Zusammensetzung der nach Versuch 1 und 2 erhaltenen Phosphorsäuregemische.

Versuch Nr.	$(PO_4)^{3-}$ %	$(P_2O_7)^{4-}$ %	$(PO_3)^-$ %
1	85	10	5
2	5	5	92

Die in Tabelle 1 wiedergegebenen Werte sind auf ganze Zahlen abgerundet, da das angewendete Analysenverfahren eine genauere Bestimmung kaum zulässt. Aus den Analysenwerten ergibt sich, dass es ganz von den Versuchsbedingungen abhängig ist, bis zu welcher Stufe die Hydratation fortschreitet.

Zur Reindarstellung der nach Versuch 2 hauptsächlich entstehenden Metaphosphorsäure wurde, um die Bildung von Ortho- und Pyrophosphorsäure nach Möglichkeit auszuschalten, folgender massen verfahren: Phosphor-V-oxyd wurde unter kräftigem Umrühren portionsweise in 0,1 N Natronlauge unter Kühlung eingetragen bis zur neutralen Reaktion gegen Phenolphthalein. Es ergab sich hierbei eine anfänglich trübe Lösung, welche sich nach wenigen Minuten klärte und aus welcher das gebildete Salz durch Zugabe von Äthylalkohol gefällt werden konnte. Es wurde hierbei ein kristalliner, bisweilen seidenglänzender, fiberartiger Niederschlag erhalten, welcher abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und schliesslich bei Raumtemperatur im Vacuum getrocknet wurde.

Die Analyse dieses Salzes ergab das für Metaphosphate charakteristische Atomverhältnis $\text{Na} : \text{P} : \text{O} = 1 : 1 : 3$. Der Phosphorgehalt auf P_2O_5 berechnet ergab einen Wert von 56,5%, was auf einen Kristallwassergehalt entsprechend der Formel $\text{NaPO}_3 \cdot \frac{4}{3} \text{H}_2\text{O}$ schliessen liess und mit dem Glühverlust übereinstimmte.

IONENGEWICHTSBESTIMMUNGEN DURCH DIALYSE

Sowohl an der nach Versuch 2 dargestellten wässrigen Lösung von Phosphor-V-oxyd wie auch an 0,1 N Lösungen des Natriumsalzes und der durch Ionenaustausch daraus dargestellten Säure wurde das Anionengewicht durch Dialyse bestimmt, wie dies schon früher¹ beschrieben worden ist. Die hierbei erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Für das Anion der Lösung von Phosphor-V-oxyd in Wasser wurde ein etwas niedrigerer Wert gefunden, als einer sechsfachen Aggregation entspricht, was sicher auf Spuren von Ortho- resp. Pyrophosphat zurückzuführen ist. Die Werte für das Natrium Salz und für die aus diesem durch Ionenaustausch dargestellte Säure weisen jedoch eine gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert auf, welcher bei sechsfacher Aggregation für das Natrium Salz 612 beträgt. Für das Natrium Salz wurden hierbei auch bei verschiedener Dialysendauer nahezu konstante Dialysenkoeffizienten gefunden, woraus hervorgeht, dass nur *eine* Art von Metaphosphationen in der Lösung enthalten war.

Tabelle 2. Anionen- und Molekulargewicht dieser Metaphosphorsäure.

Präparat	Anionengewicht	Molekulargewicht
P_2O_5 -Lösung (Vers. 2)	465	471
$[\text{NaPO}_3]_n$	480	618
$[\text{HPO}_3]_n$	475	481

DIE ÄQUIVALENTLEITFÄHIGKEIT DES NATRIUMSALZES

Der Verlauf der Äquivalentleitfähigkeit dieses Salzes mit steigender Verdünnung liegt, wie aus Fig. 1 hervorgeht, nahe den für Natriumtrimetaphosphat gefundenen Werten, jedoch ist der Kurvenverlauf mehr denen der Polymetaphosphate ähnlich. In Tabelle 3 und Fig. 1 sind die bei 20° C erhaltenen Messresultate wiedergegeben.

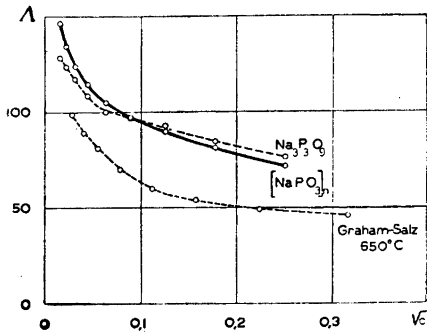


Fig. 1. Äquivalentleitfähigkeit bei 20° C.

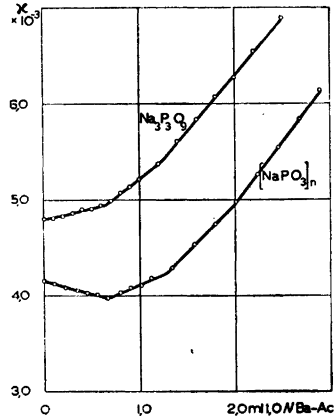


Fig. 2. Konduktometrische Titration von 20 ml 0,1 N. Natriummetaphosphat mit 1,0 N Bariumacetat.

Tabelle 3. Äquivalentleitfähigkeit von $[\text{NaPO}_3]_n$.

Verdünnung	Λ 20°
$\frac{1}{c}$	$[\text{NaPO}_3]_n$
16	71,8
32	81,5
64	89,8
128	97,6
256	105,0
512	114,7
1024	124,0
2048	134,5
4096	146,5

KOMPLEXBILDUNG MIT ERDALKALI-IONEN

Das Komplexbindungsvermögen des Natriumsalzes dieser Metaphosphorsäure wurde durch konduktometrische Titration der wässrigen Lösung mit Bariumacetat studiert. Aus der hierbei erhaltenen Titrationskurve, welche in Fig. 2 wiedergegeben ist, geht hervor, dass dieses Salz zur Bildung eines stabilen Komplexes der Zusammensetzung $\text{Na}_4[\text{Ba}(\text{PO}_3)_6]$ befähigt ist. Bei der Zugabe von Bariumacetat sinkt die Leitfähigkeit zunächst geradlinig ab bis zu einem Punkt bei $\text{Na}^+ : \text{Ba}^{2+}/2 = 3 : 1$, und die Leitfähigkeitskurve durchläuft hier einen scharfen Wendepunkt. Im weiteren Verlauf der Kurve werden zwei Knickpunkte schwach angedeutet, nämlich der eine bei $\text{Na}^+ : \text{Ba}^{2+}/2 =$

3 : 2 und der andere schliesslich im Äquivalenzpunkt. Die erhaltene Titrationskurve unterscheidet sich also deutlich von denen, welche bei der konduktometrischen Titration der Grahamschen Salze erhalten wurden und ist in ihrem Verlauf jenseits des Wendepunktes eher derjenigen des Natriumtrimetaphosphats ähnlich. Die sekundäre Dissociation des komplexen Anions $[\text{Ba}(\text{PO}_3)_6]^{4-}$ ist auch bei höherer Temperatur so niedrig, dass beispielsweise durch Zugabe von Sulfat-Ionen das komplex gebundene Barium nicht gefällt werden kann.

DAS THERMISCHE VERHALTEN DES NATRIUMSALZES

Das thermische Verhalten dieses Natriummetaphosphats wurde mit Hilfe von Le Chatelier's Methode untersucht. Diese Methode ermöglicht eine relative Bestimmung der Wärmemengen, welche bei den während der Erhitzung auftretenden thermischen Effekten aufgenommen oder abgegeben werden. Diese sind durch Aufnehmen von Abkühlungskurven nicht zu erfassen, da es sich hierbei um praktisch irreversible Reaktionen handelt, z. B. Kristallwasserabgabe, Kristallumwandlung und schliesslich Polymerisation.

Zur Feststellung des Schmelzpunktes und anderer thermischer Effekte wurde dieses Salz in einem Stahlblock gemäss Fig. 3 mit wasserfreiem Aluminiumoxyd als Vergleichssubstanz unter nahezu konstanter Temperatursteigerung von $13^\circ\text{C}/\text{min}$ bis über die Schmelztemperatur erhitzt. Zur Messung der Temperatur des Stahlblockes sowie für das verwendete Differentialthermoelement wurden Hoskinsdrähte verwendet. Der Stahlblock wurde in einem elektrischen Ofen erhitzt.

Fig. 4 zeigt die Thermokurven für dieses Natriummetaphosphat sowie für Natriumdimetaphosphat, $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und Natriumtrimetaphosphat $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$. Im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und dem Schmelzpunkt konnten drei deutlich ausgeprägte, endotherme Effekte festgestellt werden, nämlich bei ca. 150 , 330 und 540°C . Bei 150°C wird die Hälfte des Kristallwassers, $4\text{H}_2\text{O}$ auf $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ berechnet, abgegeben. Bei 330°C ist wahrscheinlich eine bei ca. 250°C beginnende Kristallumwandlung beendet, denn es konnte bei dieser Temperatur kein weiterer Gewichtsverlust festgestellt werden. Erst bei ca. 540°C , also nahe der Schmelztemperatur, wird unter starker Kontraktion der anfänglich voluminösen Kristallmasse das restliche Kristallwasser abgegeben. Bei 595°C beginnt dieses Natriummetaphosphat unter Polymerisation zu Grahamschen Salz zu schmelzen zum Unterschied von Natriumtrimetaphosphat, dessen Schmelztemperatur bei 630 — 640°C liegt. Der Übergang zu der hochpolymeren Verbindung scheint durch eine kaum merkbare Schmelzwärme gekennzeichnet zu sein.

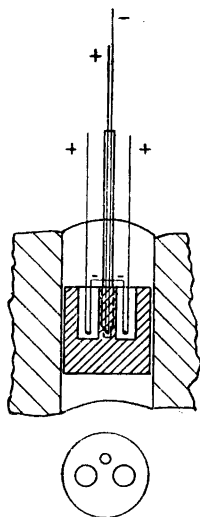


Fig. 3. Messapparatur zur thermischen Analyse.

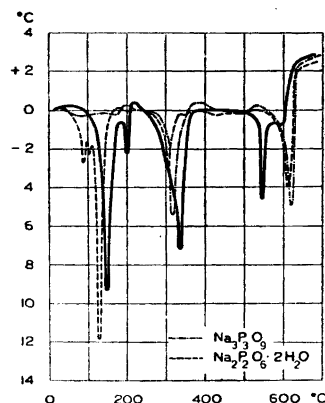


Fig. 4. Thermokurven der Natriummetaphosphate.

POTENTIOMETRISCHE TITRATION UND ZERFALLSGESCHWINDIGKEIT DIESER METAPHOSPHORSÄURE

Durch Ionenaustausch wurde aus dem Natriumsalz die diesem Salz entsprechende freie Metaphosphorsäure dargestellt und unmittelbar danach sowie bei verschiedenen Zeitpunkten nach der Darstellung potentiometrisch mit Kalilauge titriert.

Es ergab sich auch hier wiederum für die frisch bereitete Säure eine Titrationskurve, welche charakteristisch ist für eine starke Mineralsäure in Bezug auf sämtliche Wasserstoff-Ionen. In Analogie zu den früher untersuchten Metaphosphorsäuren bildet sich allmählich ein zweiter Potentialsprung aus, welcher sich langsam verschiebt. Fig. 5 zeigt die Titrationskurve der frisch bereiteten Säure und einige der für die gleiche Säure bei verschiedenen Alterungsgraden erhaltenen Potentialkurven. Der pH-Wert einer unzeretzten 0,1 N Metaphosphorsäure liegt bei 1,10—1,13. Mit zunehmender Alterung steigt dieser Wert und erreicht nach 720 h 1,40.

Die Ausbildung und Verschiebung des zweiten Potentialsprungs, welcher bei $\text{pH} \approx 10$, also etwas niedriger als bei den Kurven der hydratisierten Trimeta- und Polymetaphosphorsäuren, liegt, gibt die Möglichkeit zur Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeit, wie dies schon früher dargelegt worden ist¹. In Fig. 6 ist $\log c [\text{HPO}_3]_n$ gegen die Zeit aufgetragen. Man erhält auch für diese Metaphosphorsäure eine nahezu konstante Halbwertszeit,

und es handelt sich also bei dem Zerfall dieser Säure um eine Reaktion erster Ordnung. Die graphisch ermittelte Halbwertszeit beträgt bei Raumtemperatur ca. 280 h, hieraus ergibt sich die Zerfallskonstante:

$$k = \frac{-2,303 \log \frac{1}{2}}{t \frac{1}{2}}$$

$$k = \frac{0,693}{280} = 0,0025 \text{ h}^{-1}$$

Vergleicht man diesen Wert mit den für Trimetaphosphorsäure und für die Polymetaphosphorsäuren gefundenen Zerfallskonstanten, so zeigt sich, dass diese Metaphosphorsäure wesentlich stabiler ist, die Halbwertszeit beträgt mehr als das Fünffache. Auch betreffs der bei der Hydratation gebildeten Spaltprodukte zeigt sich bei dieser Metaphosphorsäure ein Unterschied zu den früher untersuchten Säuren darin, dass der zweite Potentialsprung um ca. 0,3 pH-Einheiten tiefer liegt, was seinen Grund in einem procentual höheren Anteil an Orthophosphat-Ionen hat.

Parallel mit der potentiometrischen Untersuchung dieser Säure wurde der Spaltungsverlauf analytisch nach dem eingangs beschriebenen Verfahren verfolgt. In Tabelle 4 sind die Analysenwerte der durch Hydratation und Spaltung dieser Säure bei Raumtemperatur gebildeten Ortho- und Pyrophosphat-Ionen in Abhängigkeit von der Zeit in Procent auf den totalen Phosphorgehalt der Ausgangslösung berechnet zusammengefasst. Zum Vergleich sind die mit Hilfe der potentiometrisch bestimmten Zerfallskonstante berechneten Werte für unzersetzte Metaphosphorsäure aufgeführt. Die Übereinstimmung der analytisch gefundenen und aus k berechneten Werte lässt den Schluss zu, dass der Zerfall dieser Säure nicht über irgendwelche Zwischenstufen vorsichgeht.

Tabelle 4. Die Spaltung dieser Metaphosphorsäure in Ortho- und Pyrophosphorsäure bei Raumtemperatur.

Alter der Metaphosphorsäure h	0,1 M H_3PO_4 %	0,05 M $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ %	0,1 N $[\text{HPO}_3]_n$	
			gef.	ber.
24	4,5	2	93,5	94,1
96	13	6	81	78,6
240	28	14	58	54,8

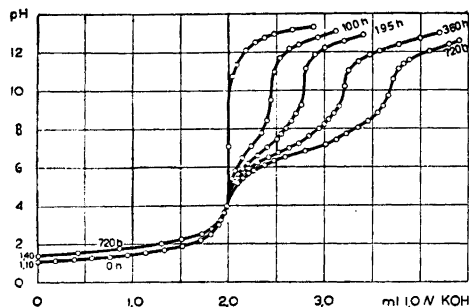


Fig. 5. Potentiometrische Titration von 20 ml 0,1 N Metaphosphorsäure bei verschiedenen Alterungsgraden.

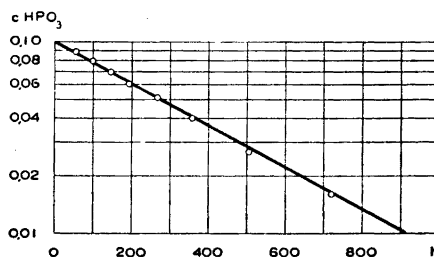


Fig. 6. Zerfallsgeschwindigkeit dieser Metaphosphorsäure bei Raumtemperatur.

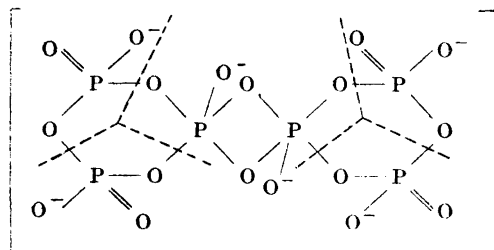
Es zeigt sich auch hier wiederum, dass die Hydratationsprodukte in einem bestimmten Mengenverhältnis zu einander stehen. Potentiometrische Vergleichstitrationen von hydratisierter Metasäure und Modellösungen, deren Zusammensetzung aus der Zerfallskonstanten berechnet wurde unter Zugrundelegung des analytisch ermittelten Verhältnisses Orthophosphat zu Pyrophosphat = 2 : 1, ergaben auch hier, wie dies schon früher bei Trimetaphosphorsäure und den Polymetaphosphorsäuren gezeigt worden ist, mit einander identische Titrationskurven.

Unter der Annahme, dass es sich bei dieser Säure tatsächlich um eine *Hexametaphosphorsäure* handelt, kann die Hydratation und Spaltung durch folgende Gleichung zum Ausdruck gebracht werden:



DIE KONSTITUTION DIESES METAPHOSPHAT-ANIONS

Es erscheint schwierig, an Hand dieser Versuchsergebnisse mit einiger Sicherheit Aussagen über die Struktur dieses Metaphosphat-Anions machen zu können. Jedoch deutet der Verlauf der konduktometrischen Titrationskurve bei der Titration des Natriumsalzes mit Bariumacetat auf eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Trimetaphosphat-Anion hin. Die Fähigkeit dieses Anions zur Komplexbildung mit Erdalkali-Ionen, ferner die Spaltung bei der Hydratation in 4 $(\text{PO}_4)^{3-}$ und 1 $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ kann durch folgende Strukturformel zum Ausdruck gebracht werden.



Wie schon früher dargelegt worden ist¹, sind bei diesem Anion zwei der sechs Valenzen befähigt, ein zweiwertiges Metall-Ion komplex zu binden, während die übrigen vier Valenzen sich bezüglich der Salzbildung ähnlich verhalten sollten wie das Trimetaphosphat-Anion. Auch die Bildung eines kristallisierende Natriumsalzes mit 8 H₂O ist mit dieser Struktur in Einklang zu bringen, und zwar werden bei diesem Salz analog zu Natriumtrimetaphosphat je zwei Kristallwassermoleküle an die äusseren PO₃-Gruppen angelagert, wodurch auch diese Phosphoratome koordinativ sechswertig werden. Ein Hexametaphosphat nach der oben wiedergegebenen Strukturformel würde also den ersten Schritt der Polymerisation des Trimetaphosphats darstellen. Zum Unterschied von Grahamschen Salz ist dieses Metaphosphat jedoch noch zur Bildung kristallisierenden Salze befähigt.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

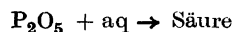
Nach den im Vorstehenden beschriebenen Versuchsergebnissen zu urteilen entsteht bei der Hydratation des Phosphor-V-oxyds als primäres Reaktionsprodukt eine Metaphosphorsäure mit sechsfacher Aggregation. Die Salze dieser Säure sind also tatsächlich als *Hexametaphosphate* zu bezeichnen, eine Benennung, die immer noch fälschlicherweise für das Grahamsche Salz gebraucht wird. Die sechsfache Aggregation dieses Metaphosphats lässt vermuten, dass in dem Aufbau des Ausgangsstoffes eine Verkettung von sechs Phosphoratomen oder ein ganzzahliges Vielfaches davon in einer ähnlichen Konfiguration enthalten sein muss.

Für die Gasphase des Phosphor-V-oxyds haben Hampson und Stosiek⁵ auf Grund von Elektronenrefraktionsdiagrammen eine dem Hexamethylen-Tetramin ähnliche Struktur gefunden, welche vier Phosphoratome im Molekül enthält. Maxwell, Hendricks und Deming⁶ sind jedoch auf Grund gleichartiger Untersuchungen zu dem Schluss gekommen, dass dem Phosphor-V-oxyd im gasförmigen Zustand eine andersartige Struktur zukommen muss. Die niedrige Sublimationstemperatur und der direkte Übergang von fester in gasförmige Phase lässt die Annahme zu, dass bei der Kondensation eine

so durchgreifende Umlagerung der Molekülstruktur kaum statthaben kann. Mit Hilfe von Hampsons Strukturformel ist jedoch eine sechsfache Aggregation des Phosphor-V-oxyds im festen Zustand nicht zu erklären.

ZUSAMMENFASSUNG

Untersuchungen der Hydratationsprodukte des Phosphor-V-oxyds lassen den Schluss zu, dass bei der Reaktion



primär eine Hexametaphosphorsäure gebildet wird. Durch Ionengewichtsbestimmungen wurde eine sechsfache Aggregation sowohl für die gebildete Metaphosphorsäure als auch für das dieser Säure entsprechende Natriumsalz gefunden. Die Äquivalentleitfähigkeit und das Komplexbildungsvermögen des Natriumsalzes in wässriger Lösung deutet auf eine Zwischenstellung in struktureller Hinsicht dieses Metaphosphat-Anions zwischen Trimetaphosphat und den Polymetaphosphaten hin. Der Übergang in die glasartig erstarrende Polymetaphosphatschmelze findet schon bei einer um ca. 30° C niedrigeren Temperatur statt als bei Trimetaphosphat. Die Säure ist eine starke Mineralsäure in Bezug auf sämtliche H⁺-Ionen. Diese Säure wird ebenfalls wie Trimetaphosphorsäure und die Polymetaphosphorsäuren in Ortho- und Pyrophosphorsäure gespalten, jedoch beträgt die Halbwertszeit bei Raumtemperatur ca. das Fünffache derjenigen von Trimetaphosphorsäure.

Der erstgenannte Verfasser möchte an dieser Stelle Herrn Professor A. Ölander, Universität Stockholm, seinen Dank aussprechen für wertvolle Hinweise bei der Durchsicht der Manuskripte der zu diesem Thema veröffentlichten Aufsätze.

Die Untersuchungen wurden mit Mitteln der Königlich Schwedischen Academie der Ingenieurwissenschaften durchgeführt.

LITERATUR

1. Teichert, W. und Rinman, K. *Acta Chem. Scand.* **2** (1948) 225; Teichert, W. *Acta Chem. Scand.* **2** (1948) 414.
2. Travers, A., und Yu Kwong Chu, *Compt. Rend.* **198** (1934) 2169.
3. Pascal, P. *Compt. Rend.* **176** (1923) 1398.
4. Schuhknecht, B., und Wurtzschmidt, W. *Z. angew. Chem.* **52** (1939) 711.
5. Hampson, G. C., und Stosiek, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 1814.
6. Maxwell, L. R., Hendricks, S. B., und Deming, L. S. *J. Chem. Phys.* **5** (1937) 626.

Eingegangen am 22. Dezember 1948.