

und forderte, daß Untersuchungen in dieser Frage Klarstellung bringen müßten. In einer Reihe von Aufsätzen hat *A. Wiegel*¹¹⁾ von feststellbaren Schädigungen durch leuchteter Bilder berichtet, wie sie vor allem bei den in Kassel 1931 geröntgten Rembrandt-Bildern seiner Meinung nach beobachtet werden könnten. Daraufhin haben *S. Götzky* und *P. Günther*¹²⁾ die Frage erörtert, durch welche Röntgenstrahlendosis eine Bildschicht verändert werden könnte, falls man der Bildschicht mit ihren Aufbaustoffen die gleiche Empfindlichkeit gegenüber Röntgenstrahlen zuordnet, wie sie das gut untersuchte, allerdings seiner großen Kettenlängen wegen zu empfindliche Chlorknallgas besitzt¹³⁾. Das Ergebnis dieser Überlegung war, daß die übliche Dosis von 16 r-E/cm², die für eine kunstwissenschaftliche Aufnahme nebst Probeaufnahme benötigt wird, gerade eine merkliche Änderung der Bildschicht hervorbringen müßte. Es kam also darauf an, die tatsächliche Empfindlichkeit der Bildschicht festzustellen, eine Aufgabe, die Gegenstand der ersten experimentellen Arbeit war¹⁴⁾. Zum Versuch wurden die als empfindlich bekannten Bleifarben herangezogen und festgestellt, daß die untersuchten Stoffe etwa 10000mal geringer empfindlich waren als das Chlorknallgas. Von mehr kunstwissenschaftlich-musealen Momenten her hat dann *E. Rinnebach*¹⁵⁾ die Frage besprochen und kam zu dem Ergebnis, daß in keiner Weise von einer Gefährdung der Gemälde gesprochen werden kann, und daß die in Kassel wahr-

¹¹⁾ *A. Wiegel*, *T. M. M.* **52**, 3 [1936] und a. a. O.

¹²⁾ *S. Götzky* u. *P. Günther*, a. a. O.

¹³⁾ *S. Götzky* u. *P. Günther*, *Z. physik. Chem. Abt. B* **26**, 373 [1934].

¹⁴⁾ *F. Müller-Skjold*, a. a. O.

¹⁵⁾ *E. Rinnebach*, *Museumskunde*, Neue Folge **8**, 15 [1936]; *T. M. M.* **52**, 55 [1936] und a. a. O.

genommenen Schäden auf andere Ursachen zurückgeführt werden müssen. Da *A. Wiegel* in einer Erwiderung¹⁶⁾ bei seinen Feststellungen, ohne auf die wohlgegrundeten Gegenbeweise sachlich einzugehen, bestehen blieb, faßte *K. Wehlte*¹⁷⁾ nochmals alle Äußerungen für und gegen Röntgenschäden zusammen, um zu dem Ergebnis zu kommen, daß ein fachgemäßes Röntgen von Gemälden unschädlich sei. Die oben gegebene Arbeit beweist, daß Röntgenstrahlen der Dosis, wie sie bei kunstwissenschaftlichen Untersuchungen zur Anwendung kommt, nicht zu einer Schädigung eines Gemäldes führen können. Die oft angeführte Behauptung, daß im Laufe der Zeit bei einem geröntgten Bilde Veränderungen oder gar Zerstörungen auftreten können, muß ebenfalls als unhaltbar zurückgewiesen werden. Selbst wenn ein Bild mehrmals geröntgt werden sollte, so ist inmer noch in keiner Form von einer Gefahr für das Bild zu sprechen, da es auch beim allerbesten Willen mit den höchsten bei unseren Aufnahmen verwandten Dosen nie geglückt ist und nie glücken wird, einem Gemälde durch Röntgenstrahlen irgendwelchen Schaden zuzufügen.

Herrn Professor Dr. *P. Günther* danke ich, daß ich im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin die Untersuchung ausführen und mich seines steten Interesses und der Hilfe seiner Mitarbeiter erfreuen durfte. Für die Überlassung mehrerer Gemälde aus dem Besitz des Kaiser Friedrich-Museums zu Berlin bin ich Herrn Professor Dr. *Kümmel*, dem Generaldirektor der Staatlichen Museen, zu tiefem Dank verpflichtet. [A. 39.]

¹⁶⁾ *A. Wiegel*, ebenda **52**, 77 [1936].

¹⁷⁾ *K. Wehlte*, ebenda **52**, 175 [1936].

Natriumtripolyphosphat

Von Dr. HANS HUBER

Chemische Werke vorm. H. & E. Albert, Wiesbaden-Biebrich

Eingeg. 19. November 1936

Beim Zusammenschmelzen von Alkaliphosphaten bis zur Erreichung einer von Konstitutionswasser freien Schmelze können sich, wie früheren Arbeiten zu entnehmen ist, die mannigfältigsten Produkte ergeben. Da die Herstellung derartiger Schmelzen in der letzten Zeit technische Bedeutung erlangt hat¹⁾, unternahm es Verfasser, die Verhältnisse bei der Schmelze von Alkaliphosphaten, besonders Natriumphosphaten, näher zu untersuchen, wobei die Bildungsweise der bisher wenig beachteten Polyphosphate, die in ihrer Zusammensetzung zwischen den Meta- und Pyrophosphaten stehen, ermittelt wurde. Aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen über die Polyphosphate von der allgemeinen Formel $Na_{n+2} P_n O_{3n+1}$ soll im folgenden über den Teil berichtet werden, der von der Bildung und den Eigenschaften des Natriumtripolyphosphats $Na_5 P_3 O_{10}$ handelt.

Dieses Natriumsalz der sog. Triphosphorsäure wurde zuerst von *Schwarz*²⁾ dargestellt, *Stange*³⁾ hat die Existenz bestätigt. *Parravano* und *Calcagni*⁴⁾ haben jedoch bei dem Versuch, die Anzahl und die Natur der Produkte, die bei der Vereinigung der Pyrophosphate mit den Metaphosphaten in der Schmelze entstehen, durch das Studium des Schmelzdiagramms zu bestimmen, keine Anzeichen für die Bildung des Triphosphats gefunden, das entstehen müßte nach der Gleichung



Die Arbeit ist aber unvollständig, da eine Untersuchung

¹⁾ Vgl. Brit. Pat. 378345; Amer. Pat. 1956515 u. a.

²⁾ *F. Schwarz*, *Z. anorg. allg. Chem.* **9**, 249 [1895].

³⁾ *M. Stange*, ebenda **12**, 444 [1896].

⁴⁾ *N. Parravano* u. *G. Calcagni*, ebenda **65**, 1 [1910].

der Produkte im festen Zustand fehlt. Es sind im übrigen ebenso viele Zustandsdiagramme des binären Systems $(NaPO_3)_n - Na_4 P_2 O_7$ möglich, wie es Modifikationen von Metaphosphaten gibt, die in der Schmelze stabil sind und nicht ineinander übergehen. *P.* und *C.* haben nur die

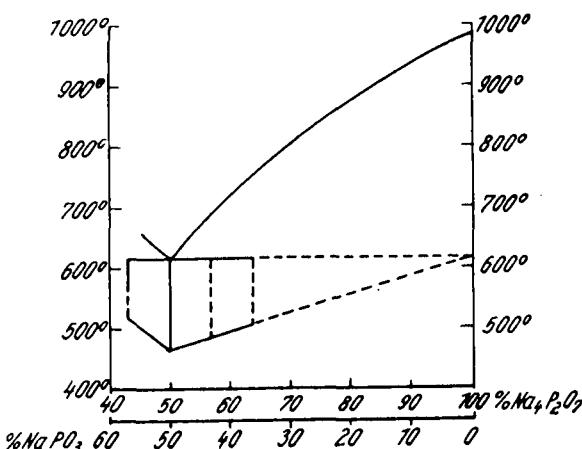


Abb. 1.

Hexametaphosphatmodifikation als die eine Komponente des Schmelzdiagramms gewählt und infolge der amorphen Beschaffenheit dieser Erstarrungsprodukte nur den Teilausschnitt reproduzieren können, in dem das neutrale Pyrophosphat primär erstarrt (Abb. 1).

Nach diesem Diagramm stellt sich die Schmelze der Zusammensetzung $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ dar als ein Gemisch von neutralem Natriumpyrophosphat und einer amorphen Komponente. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Schwarz* und *Stange*, die aus den wäßrigen Lösungen der $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ -Schnelzen die nadelförmigen Pyrophosphatkristalle erhielten und das amorphe Glas der erstarrten Schmelze für Hexametaphosphat ansahen. Um aus der wäßrigen Lösung Tripolyphosphatkristalle zu gewinnen, haben die beiden Forscher eine Schmelze der Zusammensetzung $4,8\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ hergestellt und sie langsam abgekühlt. Nach dieser Arbeitsweise wird ein Salz von der Formel $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ erhalten, das an der Luft zu einem Salz mit nur $6\text{H}_2\text{O}$ verwittert. Es hinterbleibt eine Mutterlauge von „Terpentinkonsistenz“. Die Löslichkeit des Natriumtripolyphosphats ist jedoch nur 1 Teil (auf Trockensubstanz berechnet) in 5,5 Teilen Wasser von Zimmertemperatur. Der in der Mutterlauge zurückbleibende Anteil des Schmelzprodukts ist also mit dem verhältnismäßig schwer löslichen Natriumtripolyphosphat nicht identisch. Die Vermutung liegt nahe, daß der leicht lösliche Anteil der Schmelze mit demjenigen Schmelzprodukt identisch ist, das man durch schnelles Abkühlen erhält. Diese Vermutung wird weiterhin dadurch bestärkt, daß auch das durch schnelles Abkühlen hergestellte amorphe Hexametaphosphat viel leichter löslich ist als das durch langsames Abkühlen gewonnene, kristalline Trimetaphosphat⁵⁾. Mit anderen Worten: die von *Schwarz* und *Stange* geschmolzenen Produkte sind immer noch nicht so langsam abgekühlt, daß sich die anorphe (metastabile) Form in die kristalline (stabile) umwandeln kann.

Nun lassen sich die Veränderungen der Schnelzen in Abhängigkeit von der Abkühlungsgeschwindigkeit durch Anwendung der Aussalzmethode studieren: aus den konzentrierten Lösungen können die kristallinen Produkte Pyrophosphat und Tripolyphosphat durch Zusatz starker Elektrolyte praktisch vollständig ausgesalzen werden, während der amorphe Bestandteil der Schmelzprodukte in Lösung bleibt. Damit ist zunächst auch ein Unterscheidungsmerkmal gegeben, da sich die amorphen Hexametaphosphate aus ihren Lösungen als terpentinartige Flüssigkeiten aussalzen lassen; die Aussalzbarkeit ist allen bekannten Metaphosphatmodifikationen gemeinsam. Die chemisch-analytische Untersuchung der verschiedenartigen Phosphationen bleibt aber infolge des Versagens der quantitativen Bestimmungsmethoden sehr schwierig.

Die Veränderungen der $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ -Schnelze beim Abkühlen lassen sich auf einfacherem Wege nur durch die Beobachtung der Eigenschaften des Schmelzproduktes verfolgen. Sowohl das schnell als auch das langsam abgekühlte Material hat die Eigenschaft, die Niederschläge, die in wäßriger Lösung mit anderen Metallsalzen entstehen, wieder aufzulösen. Auch dem neutralen Pyrophosphat sind diese komplexbildenden Eigenschaften in beschränktem Maße eigen; das Trimetaphosphat besitzt sie jedoch gar nicht. Das reine Natriumtripolyphosphat, das bei der langsamen Abkühlung der $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ -Schnelze entsteht, weist einen Höchstwert der Komplexbildung auf, so daß die Vollständigkeit der Umwandlung einer $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ -Schnelze in die chemische Verbindung $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ aus der Erreichung dieses Höchstwertes erkannt werden kann. Nach *Kuckertz*⁶⁾ kann diese Komplexbildung in besonders einfacher Weise, die auch ein Maß für die technische Verwertung ist, als Kalkseifendispersiervermögen gemessen werden. Die wäßrige Lösung der schnell oder langsam abgekühlten Phosphatschmelze führt den

Kalkseifenniederschlag in ein wasserlösliches Komplexsalz unter gleichzeitiger Regenerierung der Alkaliseife über. *Kuckertz* mißt die Änderung der Lichtdurchlässigkeit, die bei Zusatz eines solchen Dispergiermittels zu einer trüben Kalkseifensuspension eintritt, mit Hilfe einer optischen Einrichtung bei 40° . Die Methode liefert aber auch dann hinreichend genaue Ergebnisse, wenn man die Mindestmenge des pyrogenen Phosphatproduktes ermittelt, nach deren Zusatz die wasserklare Aufhellung der ursprünglich trüben Kalkseifensuspension mit dem bloßen Auge gerade noch bei 85° beobachtet werden kann. Die Methode ist von den Versuchsbedingungen sehr abhängig, z. B. von Konzentration, Temperatur usw. Insbes. beträgt die notwendige Mindestmenge bei niederen Temperaturen ein mehrfaches derjenigen bei höheren Temperaturen. Im folgenden wurde in der Weise verfahren, daß eine bestimmte Menge einer 2%igen Natriumtripolyphosphatlösung mit einer Seifenlösung nach *Boutron* und *Boude* und mit 50 cm^3 Chlorcalciumlösung von 400° dH zur Erzeugung einer Kalkseifensuspension vermischt und dann mit heißem Wasser auf 1000 cm^3 aufgefüllt wurde. So vermögen $2,28 \text{ g}$ reines, wasserfreies Natriumtripolyphosphat (berechnet aus $2,88 \text{ g} \text{ Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) eine Kalkseifensuspension aus 1 g reiner Kaliseife in 1 l Wasser von 20° dH bei 85° völlig wasserklar aufzuhellen.

Mißt man diesen Kalkseifenwert des Schmelzprodukts in Abhängigkeit von der Abkühlungsgeschwindigkeit, so findet man für das abgeschreckte Produkt der Zusammensetzung $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ die zur Aufhellung notwendige Mindestmenge $3,86 \text{ g}$. Dieser Kalkseifenwert nähert sich mit der Dauer des Abkühlens dem Wert des reinen $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, ohne ihn jedoch zu erreichen. Die Mindestmenge, die auch die langsam abgekühlte Schmelze zur Auflösung der Kalkseife benötigt, beträgt immer noch $2,55 \text{ g}$.

Aus diesen Vergleichen geht zunächst hervor, daß sich die Schnelze nach dem Erstarren noch verändert; wahrscheinlich ist die Bildung von Tripolyphosphat eine Reaktion im festen Zustand. Dazu kommt jedoch ein zweiter Faktor, der durch die langsame Abkühlung im schmelzflüssigen Zustand bedingt wird: infolge der primären Abscheidung von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ aus der Schmelze werden durch langsame Abkühlung große Pyrophosphatkristalle ausgebildet, die eine teilweise Entmischung des Schmelzgutes und damit eine Konzentrationsänderung hinsichtlich Na_2O und P_2O_5 herbeiführen. Die Schmelze ist nach der vollständigen Erstarrung nicht mehr homogen und entspricht nicht an jeder Stelle dem Verhältnis $5\text{Na}_2\text{O} : 3\text{P}_2\text{O}_5$. Die Reaktion des Pyrophosphats mit den anderen Bestandteilen des Erstarrungsproduktes kann im festen Zustand nicht mehr eintreten, weil sich die Reaktionsteilnehmer nicht berühren.

Die Reindarstellung des Tripolyphosphats auf dem Schmelzwege kann also nur in der Weise leicht bewerkstelligt werden, daß man zunächst die homogen geschmolzene Masse abschreckt und dann bei Temperaturen unterhalb des Erweichungspunktes einige Zeit erhitzt. Durch das äußerst rasche Abkühlen der $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ -Schnelze bekommt man ein trübes bis durchsichtiges Glas, welches Pyrophosphat in feinster Verteilung enthält, und erst durch das Wiedererhitzen auf Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes treten die Bestandteile zu $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ zusammen. Die Vollständigkeit der Umwandlung ist aus dem Kalkseifenwert zu erkennen, der mit $2,28$ den auf Trockensubstanz berechneten Wert des aus der wäßrigen Lösung reinst kristallisierten Triphosphats $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erreicht.

Die Methode des Abschreckens und Temperns gestattet, den Temperaturbereich zu bestimmen, in dem

⁵⁾ *Gmelin*: Handbuch der anorgan. Chemie, 8. Aufl., Band Natrium, S. 920.

⁶⁾ Diese Ztschr. **40**, 273 [1936].

sich Tripolyphosphat bildet und als solches beständig ist. Die niedrigste Temperatur, bei der die Umwandlung der abgeschreckten $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ -Schmelze in $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ vor sich geht, liegt bei 250° . Die Vollständigkeit der Umwandlung ist auch auf folgende Weise nachgewiesen worden. Das der Wärmebehandlung unterzogene Produkt wurde in Wasser gelöst und dann über Schwefelsäure zum Ein-dunsten gebracht. 10 g der Schmelze mit 57,90% P_2O_5 ergaben so 12,91 g eines kristallinen Salzes, das auch beim längeren Trocknen über P_2O_5 und bei Zimmertemperatur gewichtskonstant blieb. Dieses Verhalten stimmt mit demjenigen des kristallisierten Natriumtripolyphosphats von der Formel $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ überein, das auch über P_2O_5 nur bis zu dem Salz mit $6\text{H}_2\text{O}$ entwässert werden kann, während das neutrale Pyrophosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_{10} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ unter diesen Bedingungen vollständig verwittert. Nach der Berechnung hätten sich aus 10 g wasserfreiem $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (statt 12,91 g) 12,99 g $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ergeben müssen.

Analyse:

Gef.: 44,58% P_2O_5 ; 22,61% H_2O (Glühverlust)
Ber.: 44,74% P_2O_5 ; 22,70% H_2O ..

Eigentümlich ist, daß auch bei der vorsichtigsten Entwässerung des Natriumtripolyphosphats $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eine Zersetzung eintritt: der Kalkseifenwert von 2,88 nimmt mit fortschreitender Wasserabgabe zu statt ab. Es ist also unmöglich, aus dem reinen mit Wasser kristallisierten Salz das wasserfreie auf einfachem Wege zurückzugewinnen.

Der Beweis für die ausschließliche Zusammensetzung des pyrogenen Produkts aus $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ konnte ferner dadurch geführt werden, daß die Umsetzungen, die *Schwarz* und *Stange* mit dem kristallisierten Salz $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 8$ (oder 6) H_2O vornahmen, direkt mit dem getemperten Schmelzprodukt $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ durchgeführt werden konnten. Als besonders geeignet erwies sich die Fällung als $\text{Zn}_2\text{Na}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 9,5\text{H}_2\text{O}$. Dieses prismatisch kristallisierende Doppelsalz ist freilich nicht zur quantitativen Bestimmung der Triphosphorsäure zu gebrauchen; seine Löslichkeit in Essigsäure beträgt etwa 0,3%, so daß etwa 0,1 Vol.-% P_2O_5 in Lösung bleiben. Die Abscheidung des Polyphosphats aus einer 10—15%igen Lösung des pyrogenen Produkts als Zinkdoppelsalz ist aber für den Handversuch vollständig genug, um den Anteil an Tripolyphosphat mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen. 10 g der getemperten $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ -Schmelze werden in 100 cm³ Wasser gelöst und mit 160 cm³ einer 0,5-molaren Zinkacetatlösung versetzt— deren pH -Wert mit Essigsäure auf 3,2 eingestellt ist. Nach 16 h wurde das in wohl ausgebildeten Kristallen ausgeschiedene Zinknatriumtripolyphosphat abgenutscht und zweimal mit je 50 cm³ Wasser gewaschen. Das lufttrockene Doppelsalz wog 15,15 g und hatte die Zusammensetzung

Gef.	Ber.
ZnO 27,76%	28,16%
P_2O_5 36,41%	36,87%
H_2O 29,25%	29,61%

Von dem reinen Salz der Formel $\text{Zn}_2\text{Na}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 9,5\text{H}_2\text{O}$ hätten sich theoretisch 15,67 g ergeben müssen. Damit ist die ausschließliche Beschaffenheit der wärmebehandelten Schmelze, die Na_2O und P_2O_5 im Verhältnis 5:3 enthält, aus der chemischen Verbindung des Natriumtripolyphosphats $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ genügend sichergestellt..

Genaue Messungen über die zur Umwandlung von $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ in $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ notwendigen Zeiten wurden nicht gemacht. Allgemein läßt sich sagen, daß die Um-

wandlungsgeschwindigkeit mit sinkender Temperatur abnimmt. Außerdem ist sie von der Korngröße der in der abgeschreckten Schmelze enthaltenen Kristalle abhängig; es ist also fast unmöglich, ein langsam abgekühltes Schmelzprodukt durch Temperi zwischen 250 und 300° vollständig in Tripolyphosphat überzuführen. Infolge dieser Abhängigkeit der Umwandlung von der Abschreckgeschwindigkeit wurden keine reproduzierbaren Zeiten gefunden, so daß auf die Wiedergabe dieser Zahlen hier verzichtet wird.

Eine merkwürdige Beobachtung wurde jedoch in bezug auf den vollständigen Zerfall des Schmelzproduktes in ein feines Pulver gemacht, eine Erscheinung, die bereits von *Schwarz* beobachtet, jedoch nicht näher untersucht wurde. Das abgeschreckte und bei niedrigen Temperaturen getemperte Material bleibt in der ursprünglichen, durch das Abschrecken erhaltenen Form bestehen, während das bei höheren Temperaturen getemperte Material in Pulver zerfällt. Die kritische Temperatur, oberhalb derer dieses gegensätzliche Verhalten eintritt, liegt um 400° ; doch scheint auch die Zeitdauer des Tempers und wahrscheinlich auch die Korngröße des abgeschreckten kristallinen Materials einen Einfluß auszuüben. Ein Unterschied in der chemischen Zusammensetzung des zerfallenen und unzerfallenen Produkts konnte nicht nachgewiesen werden; beide bestehen restlos aus $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Die Zerfallstemperatur selbst liegt zwischen 100 und 120° und legt die Vermutung nahe, daß es sich um eine Umwandlungstemperatur zweier verschiedener Tripolyphosphatmodifikationen handeln könnte. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß der beim Schmelzen eintretende Zerfall des reinen $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ in $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und in eine amorphe Komponente unbekannter Zusammensetzung ein Zwischenstadium durchschreitet, das durch die Gleichung gekennzeichnet ist



Es ist jedoch bis jetzt noch nicht gelungen, für das dabei entstehende Natriumtetrapolyphosphat, das bereits von *Fleitmann* und *Henneberg*⁷⁾ dargestellt wurde, einen einwandfreien, chemisch-analytischen Nachweis zu bringen.

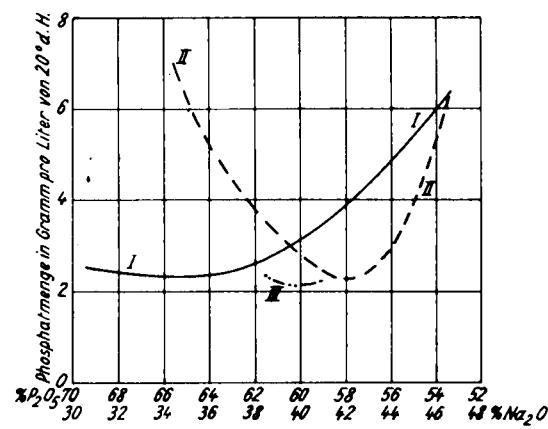


Abb. 2.

In der vorstehenden Figur (Abb. 2) sind lediglich alle Kalkseifenwerte graphisch aufgetragen, die sich für die Schmelzen zwischen primärem und sekundärem Natriumorthophosphat bzw. zwischen $(\text{NaPO}_3)_n$ und $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung ergeben. Es können also daraus die Mindestmengen abgelesen werden, die notwendig sind, um eine trübe Kalk-

⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. 65, 325 (1848).

seifensuspension von 1 g reiner Kaliseife in 1000 cm³ Wasser von 20° dH wasserklar aufzuhellen; die Werte gelten dabei für eine Temperatur von 85°.

Die Vergleiche der verschiedenen Natriumphosphatschmelzen sollen jedoch kein allgemein gültiges Maß für ihre technische Verwertbarkeit sein. Wesentlich ist, daß sich aus Problemen der angewandten Chemie Anzeichen für die Existenz von Polyphosphaten gewinnen lassen. Auf die unterschiedliche Fähigkeit der Natriumphosphatschmelzen, wasserlösliche Komplexsalze zu bilden, soll in einem anderen Zusammenhang eingegangen werden.

Für das aus dem schmelzflüssigen Zustand abgeschreckte Material ergibt sich eine zuerst fast horizontal verlaufende und dann allmählich stärker ansteigende Linie I. Von der abgeschreckten Hexametaphosphatschmelze beträgt also die Mindestmenge zur Auflösung der Kalkseife 2,50 g, vom neutralen Pyrophosphat 6,35 g.

Bei 64,7 % P₂O₅ ist ein Minimum angedeutet. Die zur Auflösung der Kalkseife notwendige Menge von 2,35 g gibt also die größte Neigung zur Komplexbildung bei der Zusammensetzung Na₁₀P₈O₂₁ an. Es ist bemerkenswert, daß ein Gemisch von 69,7 % NaPO₃ und 30,3 % Na₄P₂O₇, das dieser Zusammensetzung entspricht, bei 530° den niedrigsten Schmelzpunkt des Metaphosphat-Pyrophosphat-Systems aufweist.

Für das abgeschreckte und dann unter dem Schmelzpunkt getemperte Material ergibt sich eine Kurve II, die dadurch gekennzeichnet ist, daß durch die vollständige Umwandlung in Na₅P₃O₁₀ bei der rechnerischen Zusammensetzung von 72,3 % NaPO₃ und 27,7 % Na₄P₂O₇, das optimale Minimum des Kalkseifenwertes 2,28 erreicht wird. Da die unter dem Schmelzpunkt getemperte Natriummetaphosphatschmelze nach den Untersuchungen *Pascals*⁶⁾ ebenso wie die langsam abgekühlte Metaphosphatschmelze in das kristalline Trimetaphosphat übergeht, also in ein Produkt, das überhaupt keine Kalkseife aufzulösen vermag, so kommt die Kurve der Kalkseifenwerte auf der Metaphosphatsseite aus dem Unendlichen, erreicht das Optimum bei Na₅P₃O₁₀ (57,89 % P₂O₅), um dann wieder zum Werte des Pyrophosphats anzusteigen, das von einer Wärmebehandlung nicht beeinflußt wird.

Als Kurve III sind in der Figur noch einige Werte eingetragen, die sich aus der Verwendung solchen Materials ergeben haben, das zuerst aus dem schmelzflüssigen Zustand abgeschreckt, dann bei Temperaturen unmittelbar unter dem Erstarrungspunkt getempert und zum zweitenmal von dieser Temperatur des Tempers möglichst rasch abgekühlt wurde. Es ist dies eine Wärmebehandlung, die bereits *Pascal*⁸⁾ angewandt hat, um zwischen dem 3fach und dem 6fach polymerisierten Natriummetaphosphat das Zwischenstadium des Tetrametaphosphats zu isolieren. Das optimale Minimum der Kalkseifenwerte liegt bei dieser Wärmebehandlung bei 56,6 % NaPO₃ und 43,4 % Na₄P₂O₇, d. h. bei der Zusammensetzung 6Na₂O·4P₂O₅. Da dies der Verbindung Na₆P₄O₁₃ entspricht und der Kalkseifenwert sowohl nach der Metaphosphatsseite als auch nach der Pyrophosphatsseite hin die Abnahme der komplexbildenden Eigenschaften deutlich erkennen läßt, ist es wahrscheinlich, daß durch Abschrecken der unmittelbar unter der Erstarrungstemperatur getemperten 6Na₂O·4P₂O₅-Schmelze das Natriumsalz der 4fach kondensierten Phosphorsäure gebildet wird. Von der Schmelze der rechnerischen Zusammensetzung 50 % NaPO₃ und 50 % Na₄P₂O₇ (61,4 % P₂O₅) sind nach der genannten Wärmebehandlung 2,29 g,

von der Schmelze mit 60 % NaPO₃ und 40 % Na₄P₂O₇ (59,6 % P₂O₅) 2,20 g erforderlich, um die Kalkseifensuspension von 1 g Kaliseife in 1 l Wasser von 20° dH aufzuhellen, während das optimale Minimum zu 2,08 g gefunden wurde.

Streng genommen gilt also Kurve II der Na₅P₃O₁₀-Kalkseifenwerte für das unmittelbar unter der Erstarrungstemperatur getemperte Material nur unter der Bedingung, daß dieses nach der Wärmebehandlung langsam abgekühlt wird, da sonst die Möglichkeit besteht, daß das gebildete Natriumtripolyphosphat Na₅P₃O₁₀ nicht frei von Natriumtetrapolyphosphat Na₆P₄O₁₃ oder dessen Zerfallsprodukten ist. Das unmittelbar unter dem Erweichungspunkt getemperte und dann abgeschreckte Schmelzprodukt der Zusammensetzung 6Na₂O·4P₂O₅, das den optimalen Kalkseifenwert von 2,08 aufweist, verwandelt sich erst durch Tempern bei niedrigeren Temperaturen (etwa 500°) in das Produkt mit dem Kalkseifenwert 2,85 der Kurve II.

Dieselbe Kurve II der Kalkseifenwerte erhält man, wenn man solche Produkte anwendet, die man durch Calcinieren von Gemischen primärer und sekundärer Natriumorthophosphate oder von Natriummeta- und Natriumpyrophosphat hergestellt hat. Die Reaktion beginnt ebenfalls schon bei 250°. Das Ende der Reaktion läßt sich jedoch bei 250—350° trotz innigster Mischung auch nach tagelangem Erhitzen nicht erreichen. 102 g NaPO₃ und 266 g Na₄P₂O₇ setzen sich bei 450—500° in etwa 3 h zu 90 % in Na₅P₃O₁₀ um, wenn die Ausgangsmaterialien in feingepulverter Form ständig bewegt werden. Werden dieselben Ausgangsmaterialien in innigster Mischung zu Tabletten von je 2—3 g gepreßt, so genügen 3 h bei 500—525°, um die vollständige Umsetzung zu Na₅P₃O₁₀ zu bewirken.

Damit ist der Nachweis geführt, daß die Bildung von Na₅P₃O₁₀ aus Metaphosphat und Pyrophosphat eine Reaktion in festem Zustand ist. Durch die verschiedenartigen Wärmebehandlungen der Schmelzen wird es aber auch wahrscheinlich gemacht, daß die Umwandlungs- und Zersetzungerscheinungen des Natriumtripolyphosphats beim Erhitzen zum Erweichen und zum Schmelzen nach einer ähnlichen Gesetzmäßigkeit verlaufen, die *Pascal* (l. c.) für die entsprechenden Umwandlungerscheinungen des Natriumtrimetaphosphats gefunden hat. Der Unterschied zwischen der amorphen Polymerisation des schmelzenden Metaphosphats und der amorphen Kondensation des beim Schmelzen sich zersetzen Na₅P₃O₁₀ besteht in der gleichzeitigen Nebenbildung von Na₄P₂O₇. Die Zersetzung des Na₅P₃O₁₀ in ein amorphes Polyphosphat von einem höheren Kondensationsgrad neben Pyrophosphat könnte aber aus der möglichen Stufenreihe der Polyphosphate von der allgemeinen Formel Na_{n+2}P_nO_{3n+1} verständlich werden, die sich von den Metaphosphaten (NaPO₃)_n der entsprechenden Polymerisationsgrade nur durch den Mehrgehalt eines Na₂O unterscheiden.

Zusammenfassung.

1. Das wasserfreie Natriumtripolyphosphat Na₅P₃O₁₀ wurde durch Schmelzen und durch Calcinieren von Natriumphosphatgemischen rein dargestellt.

2. Aus der Fähigkeit der Natriummeta-Natriumpyrophosphat-Schmelzen, wasserlösliche Komplexe zu bilden (Kalkseifenlösevermögen), und aus deren Abhängigkeit von der Wärmebehandlung der Schmelzen wird auf die Existenz höher kondensierter Polyphosphate von der allgemeinen Formel Na_{n+2}P_nO_{3n+1} geschlossen.

[A. 34.]

⁶⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 35, 1131 (1924); vgl. ⁵⁾, S. 921.