

Zur Strukturchemie der kondensierten anorganischen Phosphate [*]

VON PROF. DR. E. THILO

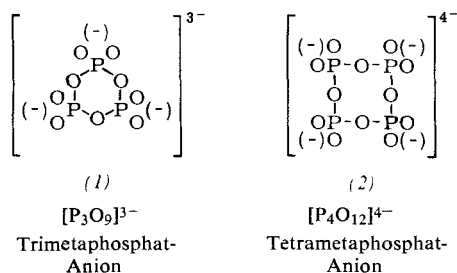
INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE DER DEUTSCHEN AKADEMIE
DER WISSENSCHAFTEN ZU BERLIN, BERLIN-ADLERSHOF

Nachdem es feststand, daß es drei Typen kondensierter anorganischer Phosphate – Metaphosphate, Polyphosphate und vernetzte Phosphate – gibt, wurde versucht, ihre Bildungswege und gegenseitigen Beziehungen aufzuklären und ihre bemerkenswerten Eigenschaften verständlich zu machen. – Meta- und Polyphosphate mit bis zu acht bzw. zehn Monomereinheiten lassen sich chromatographisch trennen. In den Schmelzen liegen Gleichgewichtsverteilungen für die verschiedenen Phosphat-Anionen vor. Ein Tempern der Gläser führt zu kristallinen Produkten, zum Teil mit einheitlichem Anion. Die Umordnung Glas → Kristall verläuft dabei über monomere XO_3 -Anionen. Dies läßt sich an Polyarsenatophosphaten zeigen: in den Gläsern sind die As-Atome statistisch über die Ketten verteilt, in den Kristallen an bevorzugten Stellen der Ketten eingebaut. Polyphosphate und Polyphosphorsäuren sind in Wasser maximal zu 30 % dissoziiert. Daraus erklären sich Ionenaustausch- und Chelatisierungseffekte. Der durch Kationen katalysierbare Abbau der Polyphosphate erfolgt auf zwei Wegen: einerseits durch hydrolytischen Abbau vom Ende der Ketten her, andererseits durch Umlagerung innerhalb der Ketten unter Bildung von Metaphosphaten.

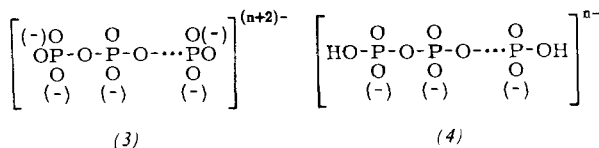
Einleitung

Seit etwa 1955 weiß man zuverlässig [1a, 1b], daß ihrer Struktur nach drei Typen kondensierter Phosphate zu unterscheiden sind.

1. Die Metaphosphate $M_n^I(PO_3)_n$, z. B. (1) und (2), mit ringförmigen Anionen:



2. Die Polyphosphate M_n^I oder $M_n^I H_2$ (P_nO_{3n+1}) mit kettenförmigen Anionen (3) bzw. (4),

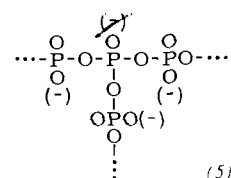


in denen n PO_4 -Tetraeder (abgesehen von den beiden endständigen) über je zwei O-Atome (4) miteinander verknüpft sind:

3. Die vernetzten oder Ultra-Phosphate (5), die eine mehr oder weniger große Zahl von P-Atomen (sogenannte tertiäre P-Atome) enthalten, die über drei O-Atome aneinander gebunden sind.

[*] Erweiterte Fassung von Vorträgen, die 1964 gehalten wurden.
[1a] E. Thilo, Angew. Chem. 67, 141, 408 (1955).

[1b] J. R. Van Wazer: Phosphorus and its Compounds. Vol. 1, Interscience, New York 1958, S. 757.



Seitdem sind besonders die beiden ersten Phosphat-typen nach zwei Richtungen hin untersucht worden: Präparativ und analytisch mit dem Ziel, ihre gegenseitigen Beziehungen und ihre chemischen Eigenschaften aufzuklären [2a, 2b], physikalisch-chemisch mit dem Ziel, die Eigenschaften ihrer Lösungen und ihr Komplexbildungsvermögen zu deuten [2b, 3]. Im folgenden wird im wesentlichen über Arbeiten zum ersten Thema berichtet, ohne daß die Literatur vollständig berücksichtigt werden konnte. Wenn Kationen der Salze nicht ausdrücklich benannt werden, sind stets die Natriumsalze gemeint.

A. Metaphosphate

Die Metaphosphate sind ständige Begleiter des Grahamschen Salzes $Na_nH_2P_nO_{3n+1}$ [4a, 4b], das erhalten wird, wenn man NaH_2PO_4 auf etwas oberhalb 620 °C erhitzt und die entstandene Schmelze schnell abkühlt.

[2a] E. Thilo, Naturwissenschaften 46, 367 (1959).

[2b] E. Thilo, Advances inorg. Chem. Radiochem. 4, 1–75 (1962).

[3] U. P. Strauss et al., J. Amer. chem. Soc. 77, 1473 (1955); 78, 3553 (1956); 80, 2366, 6494, 6498 (1958); 81, 5292, 5295, 5299 (1959); 82, 1311 (1960). J. phys. Chem. 66, 2235 (1962); 67, 2683 (1963); G. Feitelson, J. phys. Chem. 66, 1295 (1962), dort weitere Literatur; E. J. Griffith, Analytic. Chem. 28, 525 (1956); T. R. Meadowcroft u. F. D. Richardson, Trans. Faraday Soc. 59, 1564 (1963).

[4a] H. Grunze u. E. Thilo, S.-B. dtsh. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Math. allg. Naturwiss., 1953, Nr. 5.

[4b] H. Grunze, E. Thilo u. W. Wieker, 2. Aufl. von [4a], Akademie-Verlag Berlin 1955.

Dabei erstarrt die Schmelze zu einem Glas, das zu etwa 90% aus einem Gemisch hochmolekularer Polyphosphate und zu etwa 10% aus Metaphosphaten mit ringförmigen Anionen verschiedenen Polymerisationsgrads besteht. Beim Tempern bei 400 bis 550 °C wandelt sich dieses Glas in reines Trimetaphosphat um.

Durch Entwässern von Kalium-, Rubidium- und Cäsiumdihydrogenphosphat in der Schmelze des entsprechenden Nitrats können sich auch K-, Rb- und Cs-Trimetaphosphat bilden [5]. Reine Tetrametaphosphate entstehen, wenn man die Dihydrogenphosphate des Al^{3+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} oder Cd^{2+} thermisch bei 400 bis 500 °C entwässert, oder die nach Schmelzen beim Abkühlen entstehenden Gläser bei 400 bis 500 °C tempert [6a, 6b]. Aus dem Cu-Salz läßt sich durch Umsetzen mit Na_2S , aus dem Zn- und Cd-Salz durch Umsetzen mit Na_2CO_3 , Tetrametaphosphat $\text{Na}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})$ darstellen, das man auch durch alkalische Hydrolyse der flüchtigen Phosphor(V)oxyd-Modifikation mit guten Ausbeuten erhält [7].

Die ersten Anzeichen für die Existenz auch höherer Metaphosphate $\text{Na}_n(\text{P}_n\text{O}_{3n})$, mit $n \geq 5$, fanden Van Wazer und Karl-Kroupa [8a] in Chromatogrammen von Hydrolysaten des Grahamschen Salzes, was von Rudy und Ruf [8b] bestätigt wurde. Werden aus Lösungen von Grahamschem Salz durch portionsweises Zusetzen von Aceton zunächst die hochmolekularen Polyphosphate gefällt und die Restlösungen mit viel Aceton behandelt, dann erhält man ölige Fällungen, in denen die Metaphosphate so weit angereichert sind, daß sie sich durch zweidimensionale Chromatographie bis zum Oktameren leicht identifizieren und quantitativ bestimmen lassen (siehe Abb. 1) [9a, 9b].

Der Gehalt des Grahamschen Salzes an den einzelnen Metaphosphaten nimmt mit wachsender Gliederzahl des ringförmigen

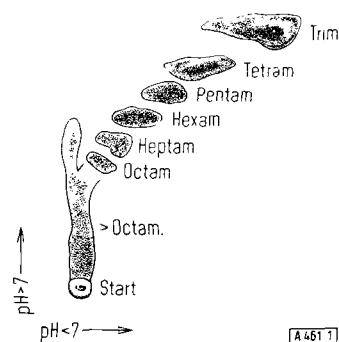


Abb. 1. Zweidimensionales Papierchromatogramm einer Metaphosphat-Fraktion von Grahamschem Salz in Wasser von 16 °C. (Papier: Schleicher u. Schüll 2043b mgf; Laufmittel alkalisch nach Biberacher [46f], sauer nach Pfeigle [46g]).

[5] M. Porthault u. I. C. Merlin, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 250, 3332 (1960).

[6a] E. Thilo u. I. Grunze, Z. anorg. allg. Chem. 290, 209, 223 (1957).

[6b] F. d'Yvoire, Bull. Soc. chim. France 1962, 1224, 1237, 1243.

[7] R. N. Bell, L. F. Audrieth u. O. F. Hill, Ind. Engng. Chem. 44, 568 (1952); E. Thilo u. W. Wieker, Z. anorg. allg. Chem. 277, 27 (1954).

[8a] J. R. Van Wazer u. E. Karl-Kroupa, J. Amer. chem. Soc. 78, 1772 (1956).

[8b] H. Rudy u. F. Ruf, persönliche Mitteilung.

[9a] E. Thilo u. U. Schülke, Angew. Chem. 75, 1175 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 742 (1963).

[9b] U. Schülke, Dissertation, Humboldt-Universität Berlin, 1965; Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

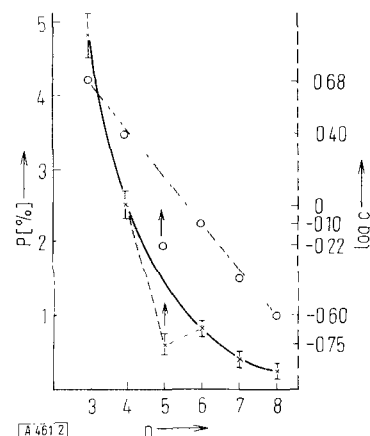


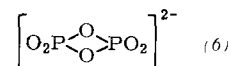
Abb. 2. Mengenmäßige Anteile der einzelnen Metaphosphate im Grahamschen Salz (siehe auch Abb. 1).

Abszisse: n = Zahl der P-Atome pro Ring.

Linke Ordinate: $P [\%]$ = prozentuale Phosphormenge in einem Metaphosphat, bezogen auf den gesamten vorhandenen Phosphor.

Rechte Ordinate: $\log c$ = Logarithmus der Metaphosphat-Konzentrationen (in g/1000g Grahamsches Salz).

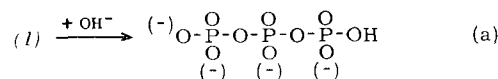
gen Anions exponentiell ab (vgl. Abb. 2) — ein Zeichen dafür, daß es sich um eine Gleichgewichtsverteilung handeln dürfte. Nur das Pentamere ist seltener als bei Gültigkeit der exponentiellen Verteilung (Abb. 2) zu erwarten wäre. Das mono- und das dimere Metaphosphat treten nicht auf; sie sind offenbar zumindest bei Zimmertemperatur nicht existenzfähig. Über die Folgen davon, daß monomeres Metaphosphat $[\text{PO}_3]^{1-}$ mit einer Elektronenlücke am P-Atom isoelektronisch mit dem Schwefeltrioxyd SO_3 ist, und wie dieses als Intermediärprodukt bei höherer Temperatur auftritt, wird noch die Rede sein (vgl. Abschnitt B. 2). Für die Existenz eines dimeren Anions



sind bisher keine Anzeichen vorhanden. Nach den Pauling'schen Regeln über die Stabilität von Tetraederverbänden in Kristallen [84] sollte ein solches Anion (6) mit zwei über eine Tetraederkante verknüpften XO_4 -Tetraedern auch nicht existenzfähig sein. Nur in einer instabilen Form des SiO_2 ist eine solche Verknüpfung von SiO_4 -Tetraedern zu einer hochmolekularen Kette beobachtet worden [10].

Durch Fraktionierung der Metaphosphat-Anteile des Grahamschen Salzes über die Silber- und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Salze sind jetzt die kristallwasserhaltigen Penta- und Hexametaphosphate des Na, Ag und Ba in Gramm-mengen hergestellt worden [9b].

Der Beweis für die Konstitution der Metaphosphate beruht auf ihrer Eigenschaft, durch nucleophile Reagentien, z. B. OH^- -Ionen, zu den entsprechenden Polyphosphaten gespalten zu werden. Das Trimetaphosphat (1)



liefert beispielsweise gemäß Gleichung (a) reines Triphosphat [11]; das Tetrametaphosphat läßt sich ebenso in Tetraphosphat überführen [12]. Eine analoge Gewinnung von reinem Penta- und Hexaphosphat war bisher nicht möglich, da die primär bei der Spaltung ihrer

[10] Alarich u. Armin Weiss, Z. anorg. allg. Chem. 276, 95 (1955)

[11] E. Thilo u. R. Rätz, Z. anorg. Chem. 258, 33 (1949).

[12] E. Thilo u. R. Rätz, Z. anorg. Chem. 260, 255 (1949).

Anionenringe entstehenden Polyphosphate zum großen Teil zu niedrigeren Phosphaten abgebaut werden, noch bevor alles Metaphosphat umgesetzt ist. Es zeigte sich, daß die Geschwindigkeitskonstanten für die Ringspaltung der Metaphosphate, die in bezug auf das Metaphosphat einem Gesetz 1. Ordnung folgen, von der Ringgröße des Anions abhängen. Die Stabilität der Metaphosphate nimmt, wie Tabelle 1 zeigt, mit zunehmender Ringgröße n sehr schnell zu. Das steht im

Tabelle 1. Vergleich der Halbwertszeiten für die Ringspaltung der Metaphosphate $\text{Na}_n(\text{PO}_3)_n$ und Methylcyclsiloxane $(\text{CH}_3)_2\text{n}(\text{SiO})_n$ mit Natronlauge bzw. Jodwasserstoff.



n	Na _n (PO ₃) _n mit N/10 NaOH [9b] τ 1/2 [Std.]	(CH ₃) _{2n} (SiO) _n mit N/100 HJ in CH ₃ OH [13] τ 1/2 [Std.]
3	4,5	0,44
4	150	175
5	≈ 200	310
6	≈ 1000	1000

Gegensatz zu ihrer mit der Ringgröße abnehmenden Häufigkeit im Schmelzgleichgewicht des Grahamschen Salzes, hat aber ein Analogon in der von *Noll* und Mitarbeitern [13] beobachteten Beständigkeit der Methylcyclosiloxane gegen Spaltung durch Jodwasserstoff in Methanol.

Die Ringstruktur der Metaphosphat-Anionen ist für $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [14], $\text{LiK}_2\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [15], $(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ [16], $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ [17], $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ [18], $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ [19] und $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [20] durch vollständige Röntgenstrukturanalysen endgültig bestätigt worden. Mit dem $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ ist das $\text{Ti}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ isomorph [21]. In allen Strukturen, bei denen die P-Atome in den Ringen in einer Ebene liegen, schwanken die P-O-Abstände in den P-O-P-Brückenbindungen der ringförmigen Anionen zwischen 1,589 und 1,631 Å, ohne daß für die Ringe eine Beziehung zwischen der Spaltbarkeit und den Bindungslängen erkennbar wäre. Die P-O-Abstände zu den nicht im Ring stehenden O-Atomen betragen 1,457 bis 1,493 Å. Die POP-Winkel liegen zwischen 124,0 und 137,6°, die OPO-Winkel zwischen 97,5 und 123,5° (vgl. Tabelle 2).

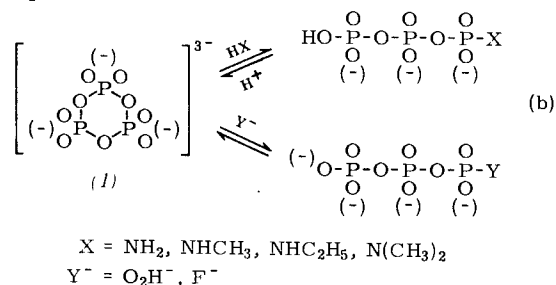
Während die Ringspaltung der Metaphosphat-Anionen durch Natronlauge relativ langsam und praktisch quan-

Tabelle 2. Mittelwerte der Bindungslängen und -winkel in kondensierten Phosphaten [22].

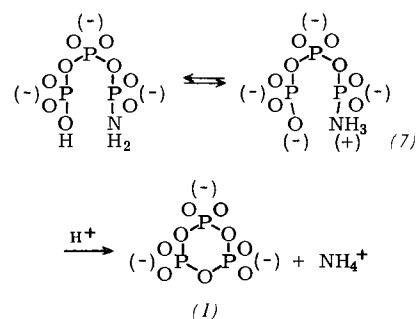
P—O (in P—O—P-Bindung)	1,62 Å
P—O (nicht in P—O—P-Bindung)	1,49 Å
 POP	129 °
 OPO	109 °

- [13] K. Damm, D. Göltz u. W. Noll, *Angew. Chem.* 76, 273 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 310 (1964).
- [14] H. M. Ondik, *Acta crystallogr.* 16, A 31 (1963).
- [15] E. D. Eanes u. H. M. Ondik, *Acta crystallogr.* 15, 1280 (1962).
- [16] C. Romers, J. A. A. Ketelaar u. C. H. MacGillavry, *Acta crystallogr.* 4, 114 (1951); D. W. J. Cruickshank, *ibid.* 17, 674 (1964).
- [17] H. M. Ondik, S. Block u. C. H. MacGillavry, *Acta crystallogr.* 14, 555 (1961); H. M. Ondik, *ibid.* 17, 1139 (1964).
- [18] L. Pauling u. J. Sherman, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A 96, 481 (1937).
- [19] O. H. Jarchow, *Acta crystallogr.* 17, 1253 (1964).
- [20] K. H. Jost, *Acta crystallogr.* 1965, im Druck.
- [21] F. Liebau u. H. P. Williams, *Angew. Chem.* 76, 303 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 315 (1964).
- [22] F. Liebau, *Angew. Chem.* 75, 735 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 562 (1963).

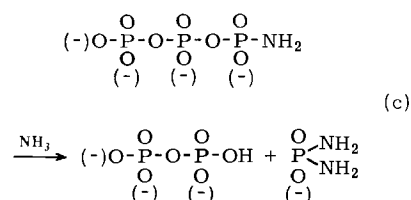
titativ verläuft, reagieren NH_3 , Alkylamine, Wasserstoffperoxyd und Fluorid-Ionen – wie am Trimetaphosphat näher untersucht ist (Tetrametaphosphat verhält sich analog) – bis zur Einstellung definierter Gleichgewichte gemäß Schema (b) $[\text{N}(\text{CH}_3)_3]$ reagiert nicht].



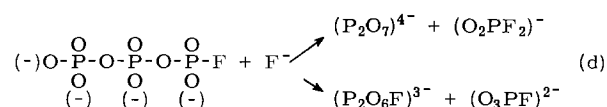
Dabei bilden sich Amido-, N-Alkylamidotriphosphat-[23], Peroxo- [24] oder Fluorotriphosphat [25]-Anionen, von denen, abgesehen vom Peroxoderivat, verschiedene beständige Salze (Na, K, NH₄, Ag, Ba) isoliert worden sind [23,25]. Die Amidoderivate gehen beim Ansäuern ihrer Lösungen wieder quantitativ in Trimetaphosphat über, wobei sich betainartige Zwischenverbindungen (7)



bilden. Auch die Fluoroderivate lassen sich – allerdings in alkalischer Lösung – wieder cyclisieren. Im Ammoniak- oder Amin-Überschuß werden die Amidoderivate gemäß Gleichung (c) unter Abspaltung der entsprechenden Diamido-monophosphate zu Diphosphat abgebaut.

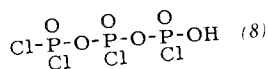


das Fluorotriphosphat bei Überschuß von Fluorid-Ionen analog nach Gl. (d) zu Diphosphat und Difluoromonophosphat, daneben in untergeordnetem Maß zu Fluorodi- und Fluoromonophosphat.



- [23] O. T. Quimby u. T. J. Flautt, Z. anorg. allg. Chem. 296, 220 (1958); W. Feldmann u. E. Thilo, ibid. 328, 113 (1964); 327, 159 (1964); P. Feldmann, Z. Chem. 5, 26 (1965).
- [24] P. W. Schenk u. K. Dommain, Z. anorg. allg. Chem. 326, 139 (1963).
- [25] W. Feldmann, Z. anorg. allg. Chem. 1965, im Druck.

Ähnlich bilden die Peroxoderivate unter Abspaltung von Peroxomonophosphat Di- oder Triphosphat [24]. Das Acetyltriphosphat, das sich beim Behandeln von Triphosphat mit Essigsäure/Essigsäureanhydrid bildet, cyclisiert zu Trimetaphosphat [26] und die Tetrachlorotriphosphorsäure (8) zu Trimetaphosphorsäure-trichlorid (ClPO_2)₃ [27]. Diese Tendenz zur Cyclisierung,



die bei reinem Triphosphat nicht zu beobachten ist, und nur auftritt, wenn wenigstens eine der Endgruppen substituiert ist, wird aus der Gestalt der Anionen in den beiden kristallinen Modifikationen des Natriumtriphosphats $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ und der des Amidotriphosphats $\text{K}_4\text{P}_3\text{O}_9\text{NH}_2$ (vgl. Abb. 3 und 4) verständlich. In beiden Formen des Triphosphats sind die Anionen gestreckt [27b], im Amidotriphosphat aber gewinkelt [27c].

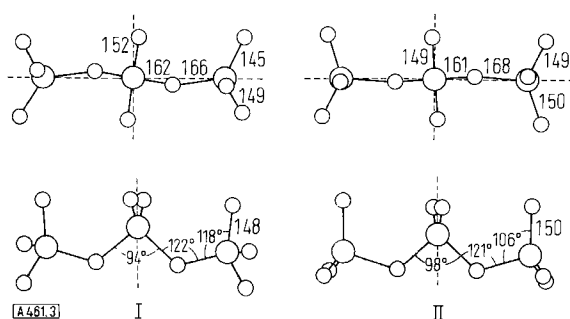


Abb. 3. Bindungsabstände und -winkel der $[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{5-}$ -Anionen in den beiden kristallinen Formen I und II des Na-Triphosphats $\text{Na}_5[\text{P}_3\text{O}_{10}]$ [27b].

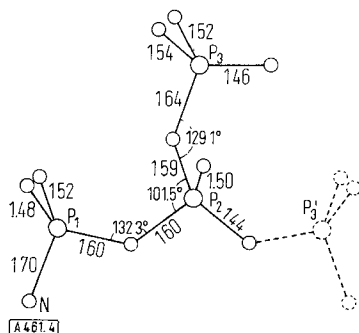


Abb. 4. Form des Amidotriphosphat-Anions $[\text{P}_3\text{O}_9\text{NH}_2]^{4-}$ im Kaliumamidotriphosphat $\text{K}_4[\text{P}_3\text{O}_9\text{NH}_2]$ nach Hilmer [27c]. Zum Vergleich ist gestrichelt die Lage des dritten PO_4 -Tetraeders P_3' im Triphosphat-Anion eingezeichnet (vgl. auch Abb. 3).

Wie in Abschnitt B 4 gezeigt wird, katalysieren alle Kationen die Spaltung der P–O–P-Bindungen. Dies gilt auch für die Ringspaltung von Metaphosphaten [28], der sich meist ein Abbau der gebildeten Polyphosphate anschließt. Durch Uranyl-Ionen jedoch wird das Tri-

metaphosphat quantitativ in schwerlösliches Uranyl-triphosphat übergeführt [29].

Die meisten Alkalimetaphosphate kristallisieren mit Kristallwasser. Beim Versuch, sie thermisch zu entwässern, wird meist nur ein Teil des Kristallwassers ohne Nebenreaktionen abgegeben. Im allgemeinen wirkt der letzte Wasseranteil ringspaltend, wodurch saure Polyphosphate entstehen. Im Fall der Na-Verbindungen bildet sich aus den sauren Zwischenprodukten bei Erhitzen bis über 350 °C in allen Fällen das wasserfreie Na-Trimetaphosphat. Die wasserhaltigen K- und Li-Metaphosphate gehen beim Erhitzen über Hydrolyseprodukte in hochmolekulare Polyphosphate über [30a–30c]. Ähnlich verhalten sich einige wasserfreie Alkalimetaphosphate. $\text{Na}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})$ und $\text{K}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})$ beispielsweise, gehen nach intermediärer Spaltung zu Radikalen in $\text{Na}_3(\text{P}_3\text{O}_9)$ bzw. hochmolekulares Kalium-polyphosphat $(\text{KPO}_3)_x$ über [31].

Die den Metaphosphaten entsprechenden Säuren, welche in Lösungen über Ionenaustauscher leicht hergestellt werden können, verhalten sich bei der alkalimetrischen Titration wie starke einbasige Säuren [32]. Auch bei der Hexametaphosphorsäure mit sechs OH-Gruppen pro Molekül läßt sich ein Unterschied in den Dissoziationskonstanten nicht feststellen [9a,9b]. Im Gegensatz zu den ihnen entsprechenden Polyphosphaten neigen sie nicht zur Bindung von Ionen. Aus der elektrischen Leitfähigkeit von Metaphosphat-Lösungen und aus Löslichkeiten ist aber auf die Bildung Ladung tragender „Ionenpaare“, wie z. B. $[\text{M}^{\text{II}}(\text{P}_3\text{O}_9)]^\ominus$, zu schließen [33].

B. Polyphosphate

Bei den Polyphosphaten sind zwei Gruppen zu unterscheiden: die chromatographisch trennbaren niedermolekularen Oligophosphate mit Kettenlängen bis $n = 12$ und die hochmolekularen mit bis $n > 10^3$. Von beiden Gruppen existieren glasige und kristalline Formen. In den Gläsern liegen stets Gemische von Salzen mit Anionen verschiedener Kettenlänge vor. Die kristallinen Oligophosphate sind in bezug auf die in ihnen enthaltenen Anionen einheitlich. Ob auch die Anionen in den kristallinen Hochmolekularen einheitlich sind, ist fraglich.

1. Oligophosphate

Werden Gemische von NaH_2PO_4 und Na_2HPO_4 bis zur Abgabe des Konstitutionswassers erhitzt und die Schmelzen dann schnell abgekühlt, so entstehen Gläser aus Salzen mit Anionen, deren mittlere Kettenlänge \bar{n}

[26] E. Thilo, I. Grunze u. H. Grunze, Mber. dtsch. Akad. Wiss. Berlin I, 40 (1959); I. Grunze, E. Thilo u. H. Grunze, Chem. Ber. 93, 2631 (1960).

[27a] H. Grunze, Z. anorg. allg. Chem. 298, 152 (1959).

[27b] D. R. Davies u. D. E. C. Corbridge, Acta crystallogr. 11, 315 (1958); D. E. C. Corbridge, ibid. 13, 263 (1960).

[27c] W. Hilmer, Acta crystallogr. 1965, im Druck.

[28] A. Indelli, Ann. Chimica 46, 717 (1956).

[29] A. Indelli u. G. Saglietto, J. inorg. nuclear Chem. 25, 1259 (1963).

[30a] E. Thilo u. U. Hauschild, Z. anorg. Chem. 261, 324 (1950).

[30b] E. Thilo u. M. Wallis, Chem. Ber. 86, 1213 (1953).

[30c] W. Wieker, H.-P. Walter u. E. Thilo, Chem. Ber. 97, 2385 (1964).

[31] H. Grunze u. E. Thilo, Z. anorg. allg. Chem. 281, 284 (1955).

[32] H. Rudy u. H. Schloesser, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 484 (1940); O. Samuelson, Svensk kem. Tidskr. 56, 343 (1944).

[33] C. W. Davies u. C. B. Monk, J. chem. Soc. (London) 1949, 413; H. W. Jones, C. B. Monk u. C. W. Davies, ibid. 1949, 2693.

sich aus dem Na:P-Verhältnis der Ausgangsmischung nach der Formel $\text{Na}_n + 2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ berechnet. Solange in den Gläsern das Na:P-Verhältnis zwischen 1 und 2 liegt, enthalten die Gläser kein Monophosphat, aber Anionen mit $n > 1$ in einer vom Na:P-Verhältnis abhängigen Verteilung, die sich papierchromatographisch [4b,

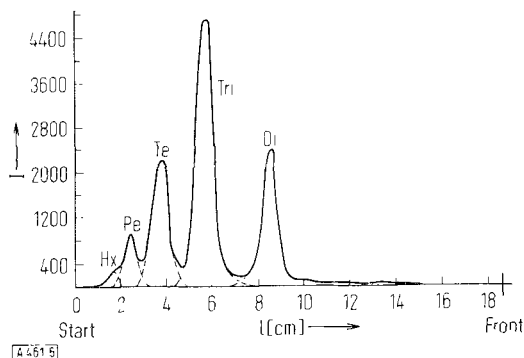


Abb. 5. Verteilungskurve für die Oligophosphat-Anionen eines ^{32}P -indizierten Triphosphatglases. Die Flächen unter den Teilabschnitten der Kurve entsprechen den prozentualen P-Gehalten der betreffenden Oligophosphate am gesamten Phosphorgehalt. (Di = Diphosphat, Tri = Triphosphat, Te = Tetraphosphat, Pe = Pentaphosphat, Hx = Hexaphosphat).

Abszisse: Entfernung vom Startpunkt l [cm].
Ordinate: I = Impulse/min.

34a–35] quantitativ bestimmen läßt. Unter der Annahme, daß in den Schmelzen als niedermolekulare Anionen nur PO_3^- und $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ oder deren Kombinationen auftreten, läßt sich die Gleichgewichtsverteilung der $(\text{P}_n\text{O}_{3n+1})^{(n+2)-}$ -Anionen verschiedener Kettenlänge in den Gläsern statistisch annähernd quantitativ berechnen [36]. Abbildung 6 zeigt das Ergebnis der Berechnung für

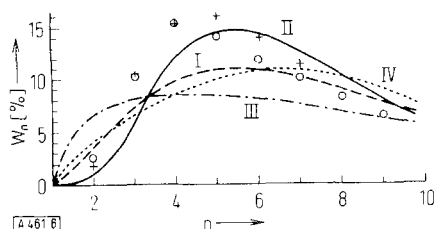


Abb. 6. Prozentualer Anteil W_n des Phosphors, der in Ketten der Länge n in einem „Natriumhexaphosphat“-Glas ($\bar{n} \approx 6$) vorliegt. Experimentelle Werte nach Westman [34a] (o) und Grunze [34b] (x). Theoretische Werte nach Jost [36] (Kurve I: erste Näherung; Kurve II: zweite Näherung) und nach Van Wazer [1b] (Kurve III: flexible Ketten; Kurve IV: starre Ketten).

ein Glas mit der mittleren Kettenlänge $n = 6$ in zwei Näherungen (Kurven I und II) im Vergleich mit den experimentell von Westman und Grunze gefundenen Werten [34]. Die Kurven III und IV entsprechen Berechnungen unter der Annahme, daß neben PO_3^- auch höher geladene Bausteine wie PO_4^{2-} und PO_3^{2-} in den Anionenketten auftreten [37]. Die Berechnungen gelten

[34a] A. E. R. Westman u. J. P. Crowther, J. Amer. ceram. Soc. 37, 420 (1954).

[34b] H. Grunze, Silikattechnik 7, 134 (1956).

[34c] A. E. R. Westman u. P. A. Gartaganis, J. Amer. ceram. Soc. 40, 293 (1957).

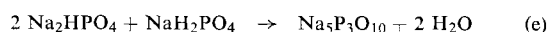
[35] J. Meissner, Z. anorg. allg. Chem. 281, 293 (1955).

[36] K.-H. Jost u. F. Wodtke, Makromolekulare Chem. 53, 1 (1962).

[37] J. R. Parks u. J. R. Van Wazer, J. Amer. chem. Soc. 79, 4890 (1957).

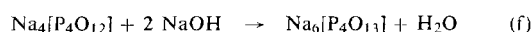
für Na-Phosphatgläser. Für Gläser mit anderen Kationen und Kationen-Gemischen wurden etwas abweichende Verteilungskurven gefunden [38], d.h. die Kettenlängenverteilung in den Oligophosphatgläsern ist kationenabhängig.

Nur in einigen Fällen lassen sich Oligophosphate einheitlicher Kettenlänge direkt aus Schmelzen gewinnen. Im Fall der Natriumsalze gelingt das außer für das Mono- und Di-(=Pyro)phosphat nur noch für Triphosphat durch Tempern von Schmelzen mit dem Na:P-Verhältnis 5:3, etwa gemäß der summarischen Gleichung (e), wobei je nach Wassergehalt verschiedene Zwischenprodukte auftreten [2b].



Wird das so erhaltene Triphosphat erneut geschmolzen, dann zersetzt es sich wieder, wobei primär Gemische aus hoch- und niedermolekularen Polyphosphaten mit hohem Anteil an Diphosphat(=Pyrophosphat) entstehen, aus denen sich mit zunehmender Temperatur erst langsam und dann schnell ab etwa 900 °C die Gleichgewichtsverteilung einstellt, die beim Abschrecken im Glas erhalten bleibt. Beim Tempern des Glases wird langsam einheitliches Triphosphat zurückgebildet, mit einer Geschwindigkeit die von der Temperatur und im wesentlichen davon abhängt, wie schnell sich die zunächst ausgeschiedenen $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Kristallite lösen und damit das Na:P-Verhältnis im Glas wieder auf 5:3 ansteigt [34b, 39].

Reine Tetraphosphate erhält man direkt durch Erhitzen (Wasserabspaltung) von Gemischen aus Monophosphaten des Pb und Bi mit richtigem M:P-Verhältnis über 550 °C [40]. Zu Na-Tetraphosphat führt die Ringspaltung des Na-Tetrametaphosphats mit Natronlauge gemäß Gl. (f) [12]. $\text{Na}_6[\text{P}_4\text{O}_{13}]$ fällt dabei zunächst



amorph an; daraus lassen sich das Dihydrogen-tetraacridiniumsalz und das neutrale Hexaguanidiniumsalz kristallin gewinnen [41]. Durch Behandeln von $\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösungen wurde kristallines $(\text{NH}_4)_6\text{P}_4\text{O}_{13} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ erhalten [42]. Gläser der Zusammensetzung $4 \text{CaO} : 3 \text{P}_2\text{O}_5$ gehen beim Tempern in Trömelit über [43], der sich als Ca-Hexaphosphat $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$ erwies [44]. Aus dem Ca-Hexaphosphat läßt sich, nachdem es mit Na-Äthylendiamin-tetraacetat in Lösung gebracht war, gut kristallisierendes reines Cobalthexammin-hexaphosphat herstellen [44]. Neben dem Na-Hexaphosphat wurden reines Na-Penta-, Hepta- und Octaphosphat in

[38] M. K. Murthy, M. J. Smith u. A. E. R. Westman, J. Amer. ceram. Soc. 44, 97 (1961); A. E. R. Westman u. M. K. Murthy, ibid. 44, 475 (1961); 45, 401 (1962).

[39] H. Grunze u. E. Thilo, Mber. dtsch. Akad. Wiss. Berlin 1, 510 (1959).

[40] R. K. Osterheld u. R. P. Langguth, J. physic. Chem. 59, 76 (1955); I. Schulz, Z. anorg. allg. Chem. 287, 106 (1956).

[41] O. T. Quimby, J. physic. Chem. 58, 603 (1954).

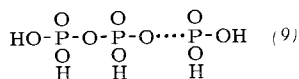
[42] E. J. Griffith, J. inorg. nuclear Chem. 26, 1381 (1964).

[43] W. L. Hill, G. T. Faust u. D. S. Reynolds, Amer. J. Sci. 242, 457 (1944).

[44] W. Wieker, A.-R. Grimmer u. E. Thilo, Z. anorg. allg. Chem. 330, 78 (1964).

Milligramm-Mengen an Anionenaustauschersäulen (Dowex I · 10) aus Lösungen von Octaphosphat-Glas in Wasser gewonnen [45–46b].

Die Identifizierung und Reinheitsbestimmung dieser Substanzen geschieht papierchromatographisch. Ihre Kettenlänge, bei den Gläsern die mittlere Kettenlänge, wird alkalimetrisch auf Grund der Tatsache ermittelt, daß die endständigen OH-Gruppen der Polyphosphorsäuren (9) schwach, die mittelständigen stark dissoziieren.



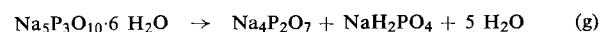
In Tabelle 3 sind die Dissoziationskonstanten von Polyphosphorsäuren nach den Angaben von Watters [46c, 46d] sowie Irani und Callis [46e] zusammengestellt.

Tabelle 3. Dissoziationskonstanten der Phosphorsäuren $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ in Lösungen der Ionenstärke 1 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Hal}]$, beginnend mit dem n-ten Proton (in Klammern: unsichere Werte).

Proton	n	n-1	$\text{pK}_{\text{S}}^{\text{n-2}}$	n-3	n-4	Lit.
H_3PO_4	11,1	6,61	2,36			[46g]
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	8,74	5,98	1,75	(1,7)		[46g]
$\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	8,56	5,69	2,04	1,15	(0,5)	[46g]
	8,81	5,83	2,11	1,06		[8a]
$\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$	8,34	6,63	2,23	1,36		[46f]
	8,13	5,98	2,19	(2,1)		[46g]
$\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\bar{n} = 40$)	8,17	7,22	?	?		[46g]

Die Alkalisalze der Oligophosphate sind in Wasser leicht, die des Silbers und der mehrwertigen Kationen schwer löslich. Vom Triphosphat ab neigen die Oligophosphate stark dazu, Ionen zu binden (siehe Abschn. B. 3).

Ähnlich wie kristallwasserhaltige Metaphosphate geben auch kristallwasserhaltige Oligophosphate das Wasser im allgemeinen nur teilweise ohne Nebenreaktionen ab. Die letzten Anteile des Kristallwassers hydrolysieren die Anionen zu Bruchstücken kleinerer Kettenlänge. So entsteht z.B. bei der Entwässerung des Na-Triphosphat-6-Hydrats nach Gl. (g) primär Na-Diphosphat und Di-



hydrogenmonophosphat, wobei in einer Nebenreaktion noch nicht umgesetztes Triphosphat schon gebildetes Monophosphat zu Diphosphat phosphoryliert, so daß

[45] J. Beukenkamp, W. Riemann III. u. S. Lindenbaum, Analyt. Chem. 26, 505 (1954).

[46a] W. Wieker, Z. Chem. 1, 211 (1961).

[46b] W. Wieker, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 1047 (1960).

[46c] J. I. Watters, E. Dan Loughran u. S. M. Lambert, J. Amer. chem. Soc. 78, 4855 (1956).

[46d] J. I. Watters, P. E. Sturrock u. R. E. Simonaitis, Inorg. Chem. 2, 765 (1963).

[46e] R. R. Irani u. C. F. Callis, J. phys. Chem. 65, 934 (1961).

[46f] G. Biberacher, Z. anorg. allg. Chem. 285, 86 (1956).

[46g] O. Pfrenge, Z. analyt. Chem. 158, 81 (1957).

das Entwässerungsprodukt des Triphosphat-6-Hydrats je nach Temperatur und Wasserdampfdruck wechselnde Mengen an Diphosphat mehr enthält als Gleichung (g) entspricht [47a–47d]. Auch die Entwässerung saurer Oligophosphate verläuft kompliziert [6b, 47e–47i].

2. Hochmolekulare Polyphosphate

Der Hauptvertreter der glasigen Polyphosphate mit mittleren Kettenlängen $\bar{n} \geq 20$ ist das Grahamsche Salz. Es entsteht, wenn man NaH_2PO_4 schmilzt und schnell abkühlt, wobei die Schmelze glasig erstarrt. Mit Kalium statt Natrium entsteht – sofern man nicht kleine Mengen extrem schnell abschreckt – das gut kristallisierende Kurrolsche Kaliumsalz $(\text{KPO}_3)_x$. Auch in diesen Gläsern liegen Gemische von Salzen mit Anionen verschiedener Kettenlänge vor, denen stets Metaphosphate und kleine Mengen vernetzter Phosphate beigemengt sind [4a, 4b, 48, 49a].

Die mittlere Kettenlänge im Grahamschen Salz ist von mehreren Faktoren abhängig: Sie ist um so höher, je höher die Temperatur und je niedriger der Wasserdampfdruck der Schmelze war (siehe Abb. 7).

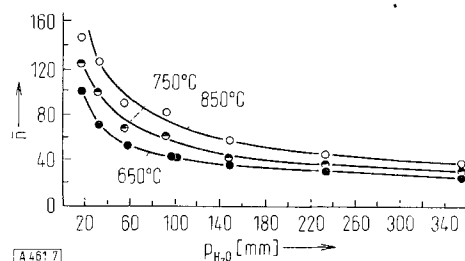


Abb. 7. Abhängigkeit der mittleren Kettenlängen \bar{n} in wäßrigen Lösungen des Grahamschen Salzes von der Temperatur und dem Wasserdampfdruck, bei denen die NaH_2PO_4 -Schmelzen 20 Std. getempert wurden.

In diesen Schmelzen stellt sich im Verlauf von etwa 20 Stunden eine Gleichgewichtsverteilung der Kettenlänge ein, die unabhängig davon ist, ob man vom wasserhaltigen NaH_2PO_4 oder vom wasserfreien Trimetaphosphat $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ausgeht (siehe Abb. 8); während NaH_2PO_4 Wasser abgibt, nimmt $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ zur Bildung der freien

[47a] C. Y. Shen, J. S. Metcalf u. E. V. O'Grady, Ind. Engng. Chem. 51, 717 (1959).

[47b] A. C. Zettlemoyer, C. H. Schneider, H. V. Anderson u. R. J. Fuchs, J. phys. Chem. 61, 991 (1957).

[47c] W. O. Groves u. J. W. Edwards, J. phys. Chem. 65, 645 (1961).

[47d] D. Schultze, Dissertation, Humboldt-Universität Berlin, 1964.

[47e] A. Boullé u. C. Morin, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 245, 1928 (1957).

[47f] M. Porthault u. J. C. Merlin, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 250, 1067 (1960).

[47g] C. Morin, Bull. Soc. chim. France 1961, 1719, 1726.

[47h] M. M. Crutchfield, C. F. Callis u. E. E. Kaebler, Inorg. Chem. 1, 389 (1962).

[47i] J. M. Verdier, C. Dorémieux-Morin u. A. Boullé, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 257, 917 (1963).

[48] E. Thilo, G. Schulz u. E.-M. Wichmann, Z. anorg. allg. Chem. 272, 182 (1953).

[49a] A. Winkler u. E. Thilo, Z. anorg. allg. Chem. 298, 302 (1959); M. Nakagaki, H. Inoue, T. Fujie u. S. Ohashi, Bull. chem. Soc. Japan 36, 595 (1963).

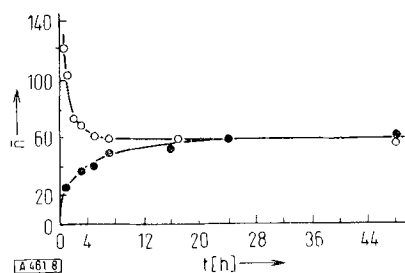


Abb. 8. Abhängigkeit der mittleren Kettenlänge \bar{n} von Polyphosphaten von der Schmelzdauer bei $T = 650^\circ\text{C}$ und $p_{\text{H}_2\text{O}} = 55,3$ Torr. Es wurde einerseits von NaH_2PO_4 (●), andererseits von $\text{Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9]$ -Schmelzen (○) ausgegangen.

OH-Gruppen der Kettenenden Wasserdampf aus der Atmosphäre auf. Die mittlere Kettenlänge \bar{n} des Glases im Gleichgewicht gehorcht der Gleichung (h), wenn p_w

$$\bar{n} = \exp \left(8,87 - \frac{5100}{RT} - \frac{\ln p_w}{2} \right) \quad (h)$$

den Wasserdampfdruck in Torr angibt [49].

Das Grahamsche Salz ist wasserlöslich, seine Lösungen binden besonders mehrwertige Kationen stark (siehe Abschn. B.3). Beim Tempern geht das glasige Grahamsche Salz je nach Temperatur und Wasserdampfdruck in eine der zwei Formen $(\text{NaPO}_3)_x$ des hochmolekularen Kurrolschen Na-Salzes, in Maddrellsches Salz, oder in

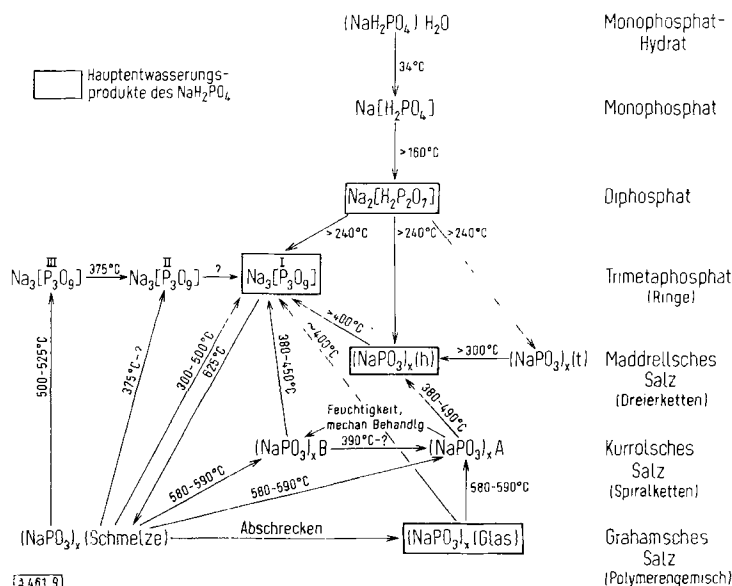


Abb. 9. Die aus NaH_2PO_4 durch Erhitzen herstellbaren kondensierten Phosphate und ihre gegenseitigen Beziehungen.

eine von drei Formen [49b, 49c] des Na-Trimetaphosphats $\text{Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9]$ über, dessen stabile Form bei ca. 400°C als reines Produkt auftritt, wenn das Na:P-Verhältnis genau 1:1 ist (siehe Abb. 9).

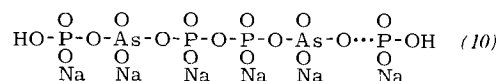
Die aus den Dihydrogenmonophosphaten entstehenden Gläser der Salze mit den zweiwertigen Kationen des Cu, Mg, Ni, Co, Fe und Mn gehen beim Tempern schließlich in Tetrametaphosphate über, die Gläser der Salze des Li, K, Rb, Cs, Be, Hg^{2+} , Ca, Sr, Ba, Pb, Cr^{3+} , Fe^{3+}

[49b] K.-H. Jost, H. Worzala u. E. Thilo, Z. anorg. allg. Chem. 325, 98 (1963).

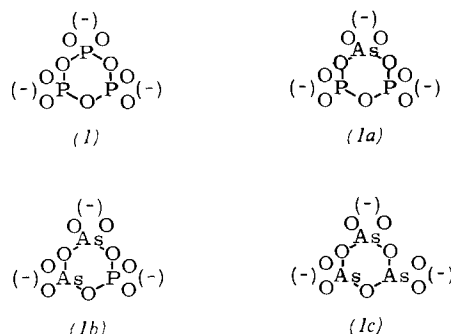
[49c] R. W. Liddell, J. Amer. chem. Soc. 71, 207 (1949).

und Bi^{3+} in kristalline hochmolekulare Polyphosphate, die meist in verschiedenen polymorphen Formen auftreten. Aus Zn, Cd- und Al-Polyphosphatgläsern bilden sich je nach den Bedingungen Tetrameta- oder Polyphosphate [6a, 6b].

Daß die Anionen der hochmolekularen Polyphosphate Ketten bilden, ergab sich aus der Untersuchung der ihnen entsprechenden Arsenatophosphate, die man aus Schmelzen von $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaH}_2\text{AsO}_4$ -Gemischen erhält. In den Arsenatophosphaten $\text{Na}_n\text{H}_2(\text{P,As})_n\text{O}_{3n+1}$



(10) sind die P-O-As- und As-O-As-Bindungen leicht hydrolysierbar. Dabei gehen die Salze in Monoarsenat/Polyphosphat-Gemische über. Aus den chromatographisch bestimmten Mengen der hydrolytisch gebildeten Oligophosphate läßt sich die Verteilung der As-Atome in den Ketten ablesen, sie ist annähernd statistisch mit geringer Bevorzugung von As-O-P-Bindungen [50]. Das Auftreten größerer Oligophosphat-Mengen mit Kettenlängen $n \geq 5$ im Hydrolysat zeigt, daß die hochmolekularen Arsenatophosphat-Anionen kettenförmig sind. Beim Kalium-trimetarsenatophosphat dagegen, das die Anionen (1), (1a), (1b) und (1c) in statistischer Verteilung enthält [51] – ähnlich



wie das Mg-Tetrametaarsenatophosphat die gemischten tetrameren ringförmigen Anionen [52] – treten im Hydrolysat neben dem Trimeta- bzw. Tetrametaphosphat nur Oligophosphate mit maximal zwei bzw. drei P-Atomen im Anion auf – eine Zahl, die um 1 kleiner als die Zahl der Ringglieder ist.

Neben dem chemischen Befund bestätigen röntgenographische Strukturbestimmungen am Maddrellschen Salz $(\text{NaPO}_3)_x$ [53], am sauren Na-Polyphosphat $[\text{Na}_2\text{H}(\text{PO}_3)_3]_x$ [54], an beiden Kurrolschen Na-Salzen $(\text{NaPO}_3)_x$ A und B [55], am

[50] E. Thilo u. L. Kolditz, Z. anorg. allg. Chem. 278, 122 (1955); A. Winkler u. E. Thilo, ibid. 1965, im Druck.

[51] E. Thilo u. K. Dostál, Z. anorg. allg. Chem. 298, 100 (1959); I. Grunze, K. Dostál u. E. Thilo, ibid. 302, 221 (1959); F. Wodtke u. E. Thilo, Mber. dtsch. Akad. Wiss. Berlin 1, 508 (1959).

[52] I. Grunze u. E. Thilo, Z. anorg. allg. Chem. 331, 102 (1964).

[53] K. Dornberger-Schiff, F. Liebau u. E. Thilo, Naturwissenschaften 41, 551 (1954); Acta crystallogr. 8, 752 (1955); K.-H. Jost, ibid. 16, 428 (1963).

[54] K.-H. Jost, Acta crystallogr. 15, 951 (1962).

[55] K.-H. Jost, Chem. Zvesti 13, 738 (1959); Acta crystallogr. 14, 844 (1961); 16, 640 (1963).

Kurrolschen Ag-Salz (AgPO_3)_x [56], am K-Polyphosphat (KPO_3)_x [57], am ($\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$)_x [58], am (LiPO_3)_x [das mit dem (LiAsO_3)_x isomorph ist] [59] und am Rb-Polyphosphat [60, 61], daß die Anionen lange Ketten aus PO_4 -Tetraedern bilden.

Bisher lassen sich sechs Kettentypen unterscheiden (siehe Abb. 10):

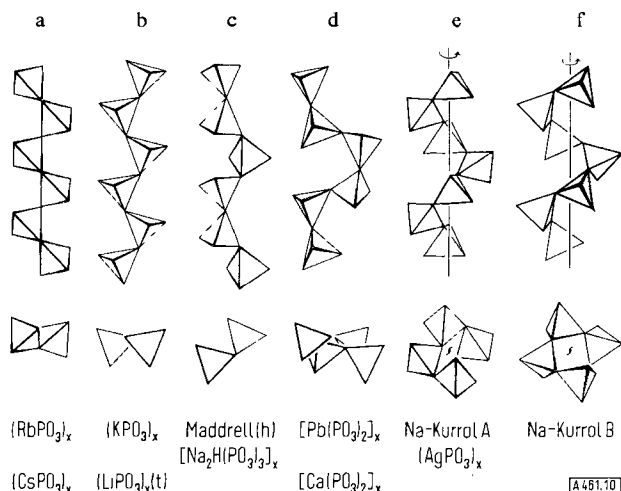


Abb. 10. Die bisher bekannten sechs Kettentypen der Anionen von kristallinen hochmolekularen Polyphosphaten. Oben: Projektionen senkrecht zur Kettenrichtung; unten: Projektionen in Kettenrichtung.

Im Rb-, Cs-, K-Polyphosphat und in der Tieftemperaturform des Li-Polyphosphats (LiPO_3)_{x(t)} liegen „Zweierketten“ vor [62] mit zwei PO_4 -Tetraedern als sich wiederholende Einheit, in der Hochtemperaturform des Maddrellschen Salzes (NaPO_3)_{x(h)} „Dreierketten“, im Pb- und Ca-Polyphosphat „Viererketten“. In den Kurrolschen Na-Salzen und im Ag-Polyphosphat sind die Anionenkettentypen in verschiedener Weise spiralig gewunden. Die P–O–Brückenbindungen in den Ketten sind 1,57 bis 1,64 Å lang, die nicht brückenbildenden P=O-Bindungen 1,44 bis 1,52 Å; die P–O–P-Winkel liegen zwischen 124 und 134°, die O–P–O-Winkel zwischen 99 und 120°. Die Mittelwerte dieser Daten unterscheiden sich praktisch nicht von denen für Metaphosphate (vgl. Tabelle 2).

Der Übergang der Schmelze in die kristallinen hochmolekularen Polyphosphate vollzieht sich nicht wie bei den organischen Polymeren durch Ordnung der in amorpher Phase vorliegenden Ketten, sondern durch Spaltung in monomere XO_3 -Anionen und Neuaufbau der Ketten im Kristallverband aus den Monomeren. Dies erkennt man daran, daß im Arsenatophosphatglas vom Typ des Grahamschen Salzes die As-Atome in den Anionenkettentypen annähernd statistisch verteilt sind, wäh-

rend im kristallinen Na-Arsenatophosphat, das durch Tempern des Glases mit der Struktur des Maddrellschen Salzes kristallisiert, die As-Atome bevorzugt die Zentren der X_4O -Tetraeder besetzen welche die „Nasen“ der „Dreierketten“ bilden (vgl. Abb. 10, (c)).

Die röntgenographische Strukturbestimmung ergab bei einem kristallinen Arsenatophosphat mit dem As:P-Verhältnis 1:2,7 – welches deswegen gewählt wurde, weil arsenreichere Salze sehr hygroskopisch, phosphorreicher zu schwer löslich sind –, daß in den exponierten Tetraedern (Abb. 10, (c)) ca. 43 %, in den beiden anderen Tetraedern nur je ca. 19 % der Zentralatome Arsenatome sind [49b], während bei statistischer Verteilung jeweils 37 % der Zentralatome in allen Tetraedern gleichartig durch As bzw. P besetzt sein sollten. Daß die nicht-statistische Verteilung im Kristall zutrifft, zeigt auch ein Vergleich der Chromatogramme der Hydrolysate des Glases und der Kristalle (siehe Abb. 11).

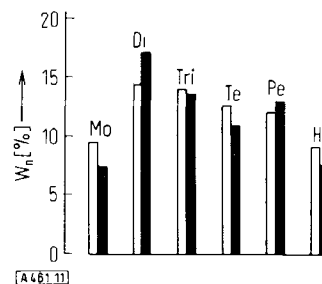


Abb. 11. Prozentuale Verteilung W_n der im Hydrolysat von hochmolekularem Na-Arsenatophosphat enthaltenen Oligophosphate. Hydrolysate des Glases (□) und der Kristalle (■) gleicher Zusammensetzung.

Im Hydrolysat der Kristalle sind das Di- und Pentaphosphat häufiger, die anderen Oligophosphate weniger häufig als im Hydrolysat des Glases. Das muß der Fall sein, wenn die Spaltung der Arsenatophosphat-Ketten bevorzugt in den zu den exponierten Tetraedern führenden Bindungen (vgl. Abb. 10, (c)) erfolgt, die zur bevorzugten Bildung von Oligophosphaten mit Kettenlängen $n = 2, 5, 8 \dots (2 + 3x)$ Anlaß geben muß. Mit diesen Befunden ist gleichzeitig erwiesen, daß in den Polyphosphat-Schmelzen intermediär monomere PO_3 -Anionen oder NaPO_3 -Gruppen auftreten, deren Existenz bei höherer Temperatur zur Deutung der Kettenlängenverteilung in den Oligophosphat-Gläsern postuliert wurde.

3. Das Kationenbindungsvermögen der Polyphosphate

Die technische Bedeutung [*] der Oligo- und hochmolekularen Polyphosphate beruht im wesentlichen auf ihrer Eigenschaft, mehrwertige Kationen so fest zu binden und dabei in Lösung zu halten, daß sie mit den üblichen Fällungsreagentien nicht mehr nachgewiesen werden können. Infolge der großen Zahl der zu diesem Thema erschienenen Arbeiten [63] kann hier nur auf das Wesentliche eingegangen werden.

Schindewolf und Bonhoeffer haben gefunden [64], daß alle Polyphosphate in wäßriger Lösung nur zu maximal

[56] K.-H. Jost, Z. anorg. allg. Chem. 296, 154 (1958); Acta crystallogr. 14, 779 (1961).

[57] K.-H. Jost, Naturwissenschaften 49, 229 (1962); Acta crystallogr. 16, 623 (1963).

[58] K.-H. Jost, Naturwissenschaften 50, 688 (1963); Acta crystallogr. 17, 1539 (1964).

[59] W. Hilmer u. K. Dornberger-Schiff, Acta crystallogr. 9, 87 (1956).

[60] D. E. C. Corbridge, Acta crystallogr. 8, 520 (1955); 9, 308 (1956).

[61] D. W. J. Cruickshank, Acta crystallogr. 17, 671 (1964).

[62] F. Liebau, Z. physik. Chem. 206, 73 (1956).

[*] Z. B. beim Weichmachen von Kesselspeise- und Kühlwasser, für Wasch- und Färbeflotten sowie in der Lebensmittelindustrie.

[63] J. R. Van Wazer u. C. F. Callis, Chem. Reviews 58, 1011 (1958), dort weitere Literatur.

[64] H. Schindewolf u. K.-F. Bonhoeffer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 216 (1953).

30% dissoziieren. Dasselbe trifft für die freien Polyphosphorsäuren zu. Auch sie sind in Lösung nur zu maximal 30% dissoziiert, obwohl sich bis auf die beiden Endgruppen alle OH-Gruppen [vgl. Formel (9)] wie starke Säuren titrieren lassen. Werden den Lösungen der den Grahamschen Salzen entsprechenden Säuren Salze mit beliebigen Kationen zugesetzt, dann nimmt die H^+ -Konzentration in den Lösungen zu. Es findet ein Austausch der vorher nicht dissoziierten H^+ -Ionen gegen die zugegebenen Kationen statt, gemäß der Rothmundschen Gleichung (i) [65, 66].

$$K \cdot \left(\frac{[H^+]^n}{[M^{n+}]} \right)_P^\sigma = \left(\frac{[H^+]^n}{[M^{n+}]} \right)_L \quad (i)$$

Dabei bedeuten: n die Ladungszahl des Kations, „P“ Index für die an das Polyphosphat gebundenen, „L“ Index für die in der Lösung frei beweglichen Ionen, die sich aus dem pH-Wert der Lösung und den bekannten Konzentrationen an Polyphosphat und Kationen berechnen lassen; σ ist ein sich aus den Messungen ergebender Exponent, der den Grad der Abweichung vom idealen Massenwirkungsgesetz angibt, K die Konstante für den Austausch der einzelnen Kationen gegen die Protonen der Polyphosphorsäure.

Für die Alkali- (M^+) und Erdalkali-Ionen ($M^{2+} = Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}$) ergaben sich die Austauschkonstanten K und σ (Tab. 4), nach denen die zweiwertigen Ionen sehr

Tabelle 4. Austauschkonstanten K und σ beim Austausch von Protonen gegen Kationen in wäßriger, 0,1 grundmolarer [*] Lösung der dem Grahamschen Salz entsprechenden Säure $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$.

	M^{2+}	Li^+	Na^+	NH_4^+	K^+
K	2,5	5,13	5,75	7,6	13,8
σ	0,5	0,79	1,43	(0,77)	2,3

[*] Die Konzentration ist bezogen auf $(PO_3)^-$ -Einheiten.

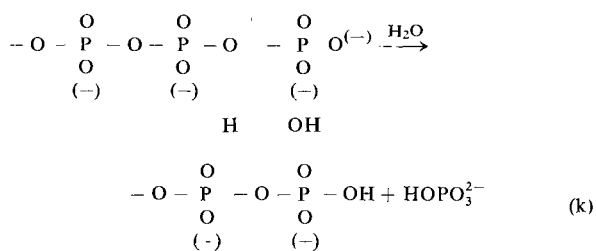
viel fester gebunden werden als die Alkalimetall-Ionen und daß deren Bindungsfestigkeit in der Reihe $Li^+ > Na^+ > NH_4^+ > K^+$ abnimmt. Der naheliegende Gedanke, daß der niedrige Dissoziationsgrad der Polyphosphate, der schon beim Triphosphat $Na_5[P_3O_{10}]$ deutlich wird, darauf beruhe, daß mit zunehmender Zahl dissoziierter Kationen die Ladung der Anionen so zunimmt, daß die restlichen Kationen rein elektrostatisch an der Dissoziation gehindert werden, läßt sich nicht mehr als allein zutreffend aufrecht erhalten, seitdem bekannt ist (siehe Abschn. A), daß die löslichen Hexametaphosphate praktisch vollständig dissoziieren und nicht zur Bindung von Ionen neigen. Die Ionenaustauschernatur der Polyphosphate dürfte vielmehr auch damit zusammenhängen, daß die um die P-O-P-Bindungen frei drehbaren PO_4 -Tetraeder, und damit die beweglichen Polyphosphatketten, die Bildung relativ stabiler Chelate ermöglichen [67a], in denen die Kationen an mehr als eine

PO_3 -Gruppe gebunden werden. Dafür spricht auch die Tatsache, daß zur festen Bindung von Ca^{2+} -Ionen stets mehrere in Polyphosphaten gebundene P-Atome notwendig sind [1a, 2a, 2b, 63, 67a].

Auch die kristallinen hochmolekularen Polyphosphate können Ionen austauschen [67b]. Dies zeigt sich u.a. darin, daß die in Wasser praktisch unlöslichen kristallinen hochmolekularen Alkalipolyphosphate durch Lösungen von Salzen mit anderen Kationen in Lösung gebracht werden können und darin, daß sich 1:1-Mischungen von an sich unlöslichem Maddrellschem Salz $(NaPO_3)_x$ und unlöslichem Kurrolschem Kaliumsalz $(KPO_3)_x$ beim Schütteln mit Wasser lösen [2b].

4. Abbau der Polyphosphate

Bei $pH \approx 7$ und $25^\circ C$ sind die Polyphosphate in wäßriger Lösung praktisch beständig. Mit zunehmender Temperatur, zunehmender Wasserstoffionen-Konzentration und bei Zusatz von Kationen werden die Polyphosphate jedoch zunehmend schneller abgebaut, auf zwei Wegen [68a–68d]:



Beim ersten Weg (k), der bei Hochmolekularen in bezug auf das gesamte Polyphosphat nach einem Gesetz nullter Ordnung verläuft, wird nach und nach jeweils ein Monophosphat vom Ende der Kette her abgespalten und am neuen Kettenende eine neue direkt titrierbare OH-Gruppe gebildet. Die Reaktion verläuft bei Hochmolekularen scheinbar nach nullter Ordnung, da sich die Zahl der Endgruppen in der Lösung beim Abbau chromatographisch nicht nachweisbar ändert, wenigstens solange nicht, bis aus den langen Ketten Oligomere geworden sind, die chromatographisch nachgewiesen werden können. Auch die Oligomeren werden durch schrittweise Monophosphat-Abspaltung vom Kettenende her abgebaut, allerdings nicht mehr nach nullter, sondern nach erster Ordnung [46a, 46b, 68a].

Mit dem Pentaphosphat beginnend, läßt sich ein zweiter Abbauweg erkennen, der mit zunehmender Kettenlänge immer maßgeblicher wird: Es bilden sich Metaphosphate, darunter hauptsächlich Trimetaphosphat [46a, 46b, 68b–68d]. Beim pH-Wert 1, bei dem

[65] V. Rothmund u. G. Kornfeld, Z. anorg. allg. Chem. 103, 129 (1918).

[66] W. Wieker, A. Grossmann u. E. Thilo, Z. anorg. allg. Chem. 307, 42 (1960).

[67a] R. R. Irani u. C. F. Callis, J. phys. Chem. 64, 1398 (1960); R. R. Irani, ibid. 65, 1463 (1961); K. K. Andress u. R. Nachtrab, Z. anorg. allg. Chem. 311, 1, 13, 22 (1961); M. M. Crutchfield, J. I. Watters u. S. L. Lambert, J. Amer. chem. Soc. 81, 3201 (1959); 79, 5606 (1957); F. T. Wall u. R. H. Doremus, ibid. 76, 868 (1954); H. Rudy, Angew. Chem. 54, 447 (1941).

[67b] Bouchetal de la Roche u. G. Perot, Bull. Soc. chim. France 1953, 307; R. Viovy, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 253, 454 (1961); S. Ohashi u. K. Yamagishi, Bull. chem. Soc. Japan 33, 1431 (1960); S. Ohashi u. T. Nakamura, ibid. 35, 498 (1962).

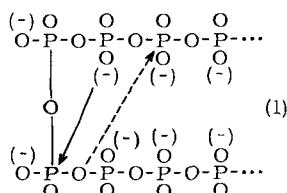
[68a] J. P. Crowther u. A. E. R. Westman, Canad. J. Chem. 32, 42 (1954); 34, 969 (1956).

[68b] E. Thilo u. W. Wieker, Z. anorg. allg. Chem. 291, 164 (1957).

[68c] W. Wieker, unveröffentlicht.

[68d] W. Wieker u. E. Thilo, Z. anorg. allg. Chem. 306, 48 (1960); 313, 296 (1961).

Tetraphosphat als Hydrogen-tetraphosphat vorliegt, kann aus diesem auch Trimetaphosphat entstehen [68c]. Die ringförmigen Metaphosphat-Anionen bilden sich aus Innengliedern der Ketten nach erster Ordnung, proportional zur Konzentration der jeweils noch vorliegenden P–O–P-Bindungen. Die Metaphosphat-Bildung beruht nicht auf hydrolytischen Vorgängen; beim Abbau in H_2^{18}O wird kein ^{18}O in die Metaphosphate aufgenommen. Wasserfreie Polyphosphate mit langkettigen Alkylammonium-Ionen, die in wasserfreiem Benzol löslich sind, gehen bei 60 °C in trockenem Benzol innerhalb von drei Tagen zu 90 % in Trimetaphosphat über. Die Trimetaphosphat-Bildung muß daher als Umlagerung nach Modell (I) verlaufen, bei der sich aus gefalteten Polyphosphatketten das Metaphosphat und eine um



drei (oder vier) PO_3 -Gruppen kürzere Anionenkette bildet. Daß – im Gegensatz zu einer früheren Deutung [68a–68d] – beide Abbaureaktionen (k) und (I) unabhängig voneinander ablaufen und nicht miteinander gekoppelt sind, ergibt sich, wenn man den Einfluß des pH-Werts auf beide Reaktionen betrachtet (siehe Abb. 12).

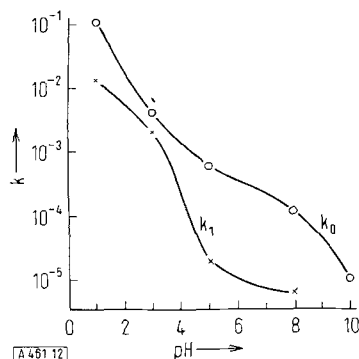


Abb. 12. pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_0 und k_1 der Abbaureaktionen nullter bzw. erster Ordnung für hochmolekulare Polyphosphate.

Die nach nullter Ordnung verlaufende Monophosphat-Bildung vom Kettenende her wird im Bereich $\text{pH} \approx 10$ bis 7 besonders stark beschleunigt. In diesem pH-Bereich gehen die schwach sauren Endgruppen der Ketten in undissoziierte POH-Gruppen über. Die Metaphosphat-Bildung nach erster Ordnung wird im pH-Bereich 4 bis 5, in dem auch die mittelständigen stark sauren „Seitengruppen“ der Polyphosphate in undissoziierte POH-Gruppen umgewandelt werden, besonders beschleunigt.

Auch Kationen zugesetzter Salzlösungen beschleunigen beide Abbaureaktionen, bei höheren Salzkonzentrationen die Metaphosphat-Bildung aber erheblich stärker als den Abbau vom Kettenende her. Dies zeigt erneut, daß die beiden Reaktionen nicht gekoppelt sind. Die Kationen sind im großen und ganzen um so wirksamer, je höher ihre Ladung und je kleiner ihr Ionenradius ist.

Am Beispiel der analogen katalytischen Wirkung von Kationen auf die Hydrolyse der Disulfationen (0,005 bis 1,0 M) ergab sich [69] (siehe Abb. 13), daß Ionen gleicher Ladung, z. B. Mg^{2+} und Ni^{2+} , verschieden wirksam sind, und zwar um so

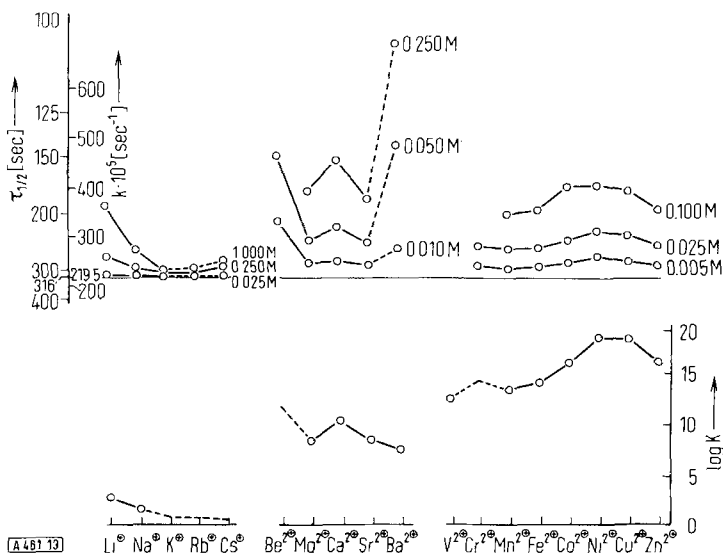
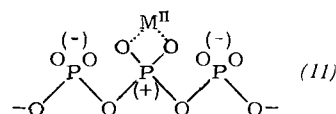


Abb. 13. Oben: Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ und Geschwindigkeitskonstanten k der durch Kationen verschiedener Konzentration katalysierten Hydrolyse von 0,01 M $\text{K}_2[\text{S}_2\text{O}_7]$ -Lösungen. (Der Querstrich gilt für fremdsalzfreie Lösungen).

Unten: Stabilitätskonstanten K der Äthylendiamin-tetraessigsäure-Komplexe der Kationen. (Punktierte Linien: Mittelwerte von Stabilitätskonstanten anderer ähnlicher Komplexe).

wirksamer, je größer ihr Komplexbildungsvermögen (= Komplexbildungskonstante) z. B. gegenüber Äthylendiamintetraessigsäure ist.

Auch die Wirkung der Kationen auf den Polyphosphat-Abbau ist auf Chelatbildung gemäß (II) zurückzuführen,



wodurch die P-Atome der betreffenden PO_4 -Tetraeder positiviert werden (siehe Modell (II)) und dadurch um so eher PO-Gruppen aus anderen Teilen der eigenen Anionenkette oder OH^- -Ionen oder H_2O -Moleküle anlagern können.

Daß die Metaphosphat-Bildung durch Kationen stärker als der Abbau vom Ende her beschleunigt wird, dürfte auf die leichtere Chelatisierung im Ketteninnern zurückzuführen sein, die noch dadurch unterstützt wird, daß die Kationen die Verknäulung der Ketten fördern. Daher ist auch die Abbaugeschwindigkeit der Polyphosphate von der Kettenlänge abhängig. Die Abbaugeschwindigkeit nimmt bei den Na-Polyphosphaten unter sonst gleichen Bedingungen mit zunehmender Kettenlänge zu, bis etwa beim Decaphosphat ein Maximum erreicht ist; bei $\bar{n} > 100$ ist kein Einfluß der Kettenlängen mehr zu erkennen [70] – ein weiteres Zeichen dafür, daß die Kationen jeweils mit mehr als einer PO_3 -Gruppe der Anionenketten in Wechselwirkung stehen müssen.

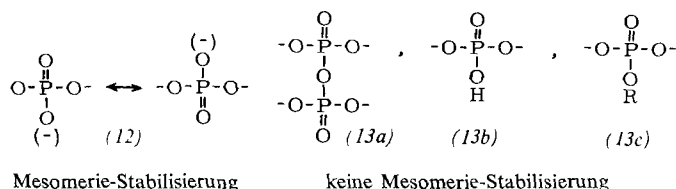
C. Vernetzte Phosphate

Vernetzte Phosphate entstehen, wenn Phosphatgemische, in denen das Kationen:Phosphor-Verhältnis kleiner als 1 ist, erhitzt werden (z. B. beim thermischen Entwässern von Gemischen aus Dihydrogenmonophosphaten und

[69] E. Thilo u. F. von Lampe, Chem. Ber. 97, 1775 (1964).

[70] W. Wieker, Z. anorg. allg. Chem. 313, 309 (1961).

freier Phosphorsäure). Die sich dabei abspielenden Vorgänge sind kompliziert und außer von der Temperatur, der Temperaturführung und dem Wasserdampfdruck von der Kationenart abhängig [71]. Auch freie Phosphorsäure allein geht nach primärer Bildung kettenförmiger Polymerer, die Verteilungsgesetzen folgen [72] und im Gegensatz zu den Oligophosphaten stets freies Wasser und Monophosphorsäure enthalten [73], schließlich in Polymere (5) mit tertiären PO_4 -Gruppen über, in denen eine mehr oder weniger große Zahl von PO_4 -Tetraedern enthalten ist, die über drei O-Atome mit anderen PO_4 -Tetraedern verknüpft sind. Diese Gruppen (13a), die in kleiner Zahl auch im Grahamschen Salz und dessen Analoga vorkommen [74], sind leicht hydrolysierbar, weil ihnen – anders als in den aus ihnen durch Hydrolyse entstehenden Polyphosphaten (12) – die Mesomeriestabilisierung fehlt. Außerdem ist ein nucleophiler Angriff auf die tertiären PO_4 -Tetraeder den



negativ geladenen PO_4 -Tetraedern gegenüber stark begünstigt. Dies trifft auch für die freien Polyphosphorsäuren (13b) und deren Ester (13c) zu, in denen die $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ -Bindungen ebenfalls leicht hydrolytisch gespalten werden, leichter als die $\text{P}-\text{O}-\text{R}$ -Esterbindungen,

- [71] E. Thilo u. A. Sonntag, Z. anorg. allg. Chem. 291, 186 (1957); A. Winkler, H. Hofsäss u. E. Thilo, ibid. 306, 317 (1906).
 [72] K.-H. Jost, Makromolekulare Chem. 55, 203 (1962).
 [73] A. L. Huhti u. P. A. Gartaganis, Canad. J. Chem. 34, 785 (1956); E. Thilo u. R. Sauer, J. prakt. Chem. [4] 4, 324 (1957).
 [74] R. Pfanstiel u. R. K. Iler, J. Amer. chem. Soc. 74, 6059 (1952); U. P. Strauss et al., ibid. 75, 3935 (1953); 77, 1473 (1955); 78, 3553 (1956); E. J. Griffith u. C. F. Callis, ibid. 81, 833 (1959).

was sich besonders bei den Reaktionsprodukten des Phosphorpentoxyds (P_4O_{10}) mit Äther bemerkbar macht [30c, 75].

D. Zur Analyse kondensierter Phosphate

Das Ionenbindungsvermögen der Polyphosphate verhindert eine quantitative Trennung und exakte quantitative Bestimmung der Bestandteile von Mischungen kondensierter Phosphate [76]. Allein brauchbar ist die von Ebel [77] und Westman [78] für die Phosphat-Chemie entwickelte Papierchromatographie, die inzwischen für spezielle Zwecke und quantitative Bestimmungen, auch mit Hilfe von ^{32}P [35], variiert wurde [26, 8a, 46f, 46g]. Es zeigte sich, daß freie Säuren oder saure Anionen die chromatographisch wandernden Bestandteile sind [79]. Auch die Dünnschichtchromatographie [80] und für hochmolekulare Phosphate die Papierelektrophorese sind möglich [81]. Mehrwertige Kationen müssen vorher mit Hilfe von Ionenaustauschern durch Alkalimetall-Ionen ersetzt werden, wenn man eindeutige Resultate erhalten will [82]. Quantitative Trennungen – auch für präparative Zwecke – gelingen an Anionenaustauschersäulen (z. B. Dowex I×10) bei Elution mit Alkalisalzlösungen [45, 46a, 46b, 83].

Eingegangen am 19. Januar 1965 [A 461]

- [75] R. Rätz u. E. Thilo, Liebigs Ann. Chem. 572, 173 (1951); E. Thilo u. H. Woggon, Z. anorg. allg. Chem. 277, 17 (1954).
 [76] H. Grunze, Chem. Techn. 9, 466 (1957).
 [77] J. P. Ebel u. Y. Volmar, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 233, 415 (1951); J. P. Ebel, ibid. 234, 621 (1952); Bull. Soc. chim. France 20, 991 (1953).
 [78] A. E. R. Westman u. A. E. Scott, Nature (London) 168, 740 (1951); A. E. R. Westman, A. E. Scott u. J. T. Pedley, Chem. in Canada 4, 35 (1952).
 [79] E. Thilo u. W. Feldmann, Z. anorg. allg. Chem. 298, 316 (1959).
 [80] T. Rössel, Z. analyt. Chem. 196, 6 (1963); 197, 333 (1963); M. Baudler u. M. Mengel, ibid. 206, 8 (1964); M. Baudler u. F. Stuhlmann, Naturwissenschaften 51, 57 (1964).
 [81] B. Sansoni u. L. Baumgartner, Z. analyt. Chem. 158, 241 (1957).
 [82] E. Thilo, H. Grunze, G. Hämmerling u. G. Werz, Z. Naturforsch. 11b, 266 (1956).
 [83] M. Matsuhashi, J. Biochemistry (Tokyo) 44, 65 (1957); H. L. Rothbart, H. W. Weymouth u. W. Riemann III, Talanta 11, 33 (1964).
 [84] L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. 51, 1010 (1929).

Chemie der Silicium-Schwefel-Verbindungen

VON DR. DR. A. HAAS

ANORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

Darstellungen, Eigenschaften, Strukturen und chemische Reaktionen von Silicium-Schwefel-Verbindungen werden mitgeteilt. Ausgehend von der Kettenstruktur des polymeren Siliciumdisulfids werden die einzelnen Verbindungsklassen abgeleitet: Cyclo-thiasilane, Disilylsulfide, Silanthiole und Organylthiosilane. Infrarotdaten und Kraftkonstanten der SiS-Bindung werden diskutiert.

Obwohl das Siliciumdisulfid bereits 1824 durch Berzelius entdeckt wurde, hat die Chemie der Silicium-Schwefel-Verbindungen nicht in dem Maße wie etwa die Chemie der $\text{Si}-\text{O}$ -Verbindungen (Silicoester, Silicone) an Bedeutung gewonnen, aus mehreren Gründen: Einerseits haben die Verbindungen mit $\text{Si}-\text{S}$ -Bindung bis heute keine praktische Anwendung gefunden, zum an-

deren zeichnen sie sich durch penetranten Geruch aus, der zu ihrer Bearbeitung wenig ermuntert. Die chemische Instabilität, vor allem die Hydrolyse- und Oxydationsempfindlichkeit, sowie die geringe Neigung, hochmolekulare, organisch substituierte $\text{Si}-\text{S}$ -Ketten oder Raumnetze zu bilden, sind Hauptursache für das geringe praktische Interesse.