

83. H. Rudy und H. Schloesser: Die Titrationskurven der Hexameta- und Tripolyphosphorsäure.

[Aus d. Laborat. d. Chem. Fabrik Joh. A. Benckiser G. m. b. H., Ludwigshafen a. Rh.]
(Eingegangen am 28. März 1940.)

Die Ermittlung der Titrationskurven auf potentiometrischem Wege stellt bekanntlich ein einfaches Verfahren zur Kennzeichnung von Säuren und Basen dar und wurde auch für die Phosphorsäuren mehrfach herangezogen. Während die Kurven für Ortho- und Pyrophosphorsäure schon länger bekannt sind¹⁾, wurden die polymeren Metaphosphorsäuren erst in jüngster Zeit untersucht. So haben W. D. Treadwell und F. Leutwyler²⁾ in zwei Mitteilungen die p_{H} -Titrationskurven von Natriumtri- und -hexameta-phosphat durch Titration mit Salzsäure bzw. Natronlauge festgelegt. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß die Kurve der Hexametaphosphorsäure derjenigen der Orthophosphorsäure weitgehend entspricht, während die Trimetaphosphorsäure sich praktisch wie eine einbasische starke Säure verhält. Auf Grund dieser und anderer Tatsachen schließen die Autoren, daß beide Säuren verschiedenartige Struktur haben. Das Bemerkenswerte an den von ihnen aufgestellten Formeln ist, daß bei der Trimetasäure alle drei Säuregruppen unter sich gleichwertig sind, während bei der Hexametaphosphorsäure zwischen zwei sehr starken und vier schwächeren Säuregruppen unterschieden wird.

Nun hat gleichzeitig mit W. D. Treadwell und F. Leutwyler auch E. P. Partridge³⁾ die potentiometrische Titration des Natriumhexameta-phosphats durchgeführt und dabei eine Kurve erhalten, die der einer starken Säure, wie sie auch bei der Trimetaphosphorsäure gefunden wird, weitgehend entspricht. Die Ergebnisse der beiden Arbeiten widersprachen sich also grundsätzlich. Da die Kenntnis der Titrationskurven indes ganz allgemein von Bedeutung ist, haben wir die Frage nochmals überprüft, zumal das Hexametaphosphat von Treadwell und Leutwyler nach ihren eigenen Angaben große Mengen von Orthophosphat enthielt, also alles andere als rein war, und ihre Schlüsse bezüglich der Struktur somit von vornherein sehr unsicher schienen. Wir haben daher bei der Nachprüfung vor allem Wert darauf gelegt, mit einwandfreien Präparaten zu arbeiten.

Außerdem haben wir zum Vergleich die p_{H} -Titrationskurve des Natriumtripolyphosphats bestimmt, die unseres Wissens bis jetzt noch nicht veröffentlicht wurde, deren Kenntnis uns jedoch aus verschiedenen Gründen erwünscht war.

Natriumhexametaphosphat (NaPO_3)₆.

Darstellung: Wir haben zur Titration das zurzeit reinste Hexametaphosphat verwendet, das man durch 1- bis 2-stdg. Schmelzen von reinstem Mononatriumphosphat bei 650° und rasches Abschrecken erhält, wobei man zweckmäßig in dünner Schicht arbeitet. Die Reaktion der verd. wäbr. Lösung eines solchen Metaphosphats liegt bei $p_{\text{H}} = 6.2$, während Treadwell für sein Hexametaphosphat einen p_{H} -Wert von 4.3—4.5

¹⁾ J. M. Kolthoff, *Pharmac. Weekbl.* **57**, 474—481 [1920]; *Farbindikatoren*, Springer 1926, S. 121; L. Michaelis, *Praktik. d. ph. Ch.* 1922, S. 35; L. Malaprade, *Ann. Chim.* [10] **11**, 139—145 [1929].

²⁾ *Helv. chim. Acta* **20**, 931 [1937]; **21**, 1450 [1938].

³⁾ *Dual Service News*, Hall Lab., Pittsburgh [1937].

angibt. Daß bei uns im Gegensatz zum Treadwellschen Präparat das Neutralsalz einer starken Säure vorliegt, ergibt sich schon allein aus der Tatsache, daß die gegen Methylorange neutral eingestellte Lösung bereits auf Zusatz sehr geringer Mengen Natronlauge gegen Phenolphthalein alkalisch reagiert⁴⁾. Der Gehalt des so erhaltenen Natriumhexametaphosphats an schwächeren Säuren liegt bei dieser Herstellungsweise bei etwa 0.7—1 % des Gesamt-P₂O₅. Der Versuch, diese letzten Anteile durch längeres Erhitzen auf höhere Temperatur zu vermeiden, verlief negativ. Um welche Phosphorsäuren es sich dabei handelt, ist ungeklärt. Orthophosphorsäure liegt jedenfalls höchstens in Spuren vor⁵⁾. Es ist übrigens nicht ausgeschlossen, daß sie sich beim Auflösen des reinen Natriumhexametaphosphats in Wasser erst bilden. Diese geringfügige Abweichung von dem Natriumsalz einer starken Säure ändert das Ergebnis der potentiometrischen Titration jedenfalls nicht grundsätzlich.

0.2440 g Sbst.: 0.2657 Mg₂P₂O₇ (nach Umwandlung in Orthophosphat).

Ber. P 30.38. Gef. P 30.26.

Natriumtrimetaphosphat (NaPO₃)₃ wurde nach H. T. Beans und S. J. Kiehl dargestellt⁶⁾.

Titration: Je 10 ccm einer 1.02-proz. Lösung beider Salze wurden mit wechselnden Mengen $n/_{10}$ -NaOH versetzt und der p_H-Wert dieser Einzelansätze mit der Platin-Wasserstoffelektrode bestimmt. (Die Wiederholung mit der Glaselektrode bestätigte das Ergebnis.) Außerdem wurden je 1.02 g (NaPO₃)₆ bzw. (NaPO₃)₃ in etwa 75 ccm H₂O gelöst und mit $n/_{10}$ -HCl titriert. Die Titrationswerte⁷⁾ für 20° C ergeben sich aus der folgenden Tafel 1:

Tafel 1.

Zugefügte ccm $n/_{10}$ -NaOH	pH		Zugefügte ccm $n/_{10}$ -HCl	pH		Zugefügte ccm $n/_{10}$ -HCl	pH	
	Hexa	Trimeta		Hexa	Trimeta		Hexa	Trimeta
0	6.18	6.22	0	6.22	6.28	12.0	2.23	1.85
0.05	6.76	8.63	0.5	3.98	3.30	15.0	2.10	—
0.1	7.36	10.56	1.0	3.60	2.99	18.0	1.96	1.61
0.15	7.74	10.87	1.5	3.40	2.78	20.0	1.89	1.58
0.2	9.00	11.04	2.0	3.27	2.56	30.0	1.68	—
0.25	9.60	—	3.0	3.09	2.44	40.0	1.51	—
0.3	10.00	11.30	4.0	2.89	2.30	50.0	1.37	—
0.35	10.26	—	5.0	2.78	2.20			
0.4	10.46	—	6.0	2.72	2.16			
0.5	10.71	11.55	7.0	2.61	2.13			
0.6	11.30	11.65	8.0	2.54	2.03			
1.0	11.98	—	9.0	2.41	1.99			
2.0	12.02	—	10.0	2.37	1.96			

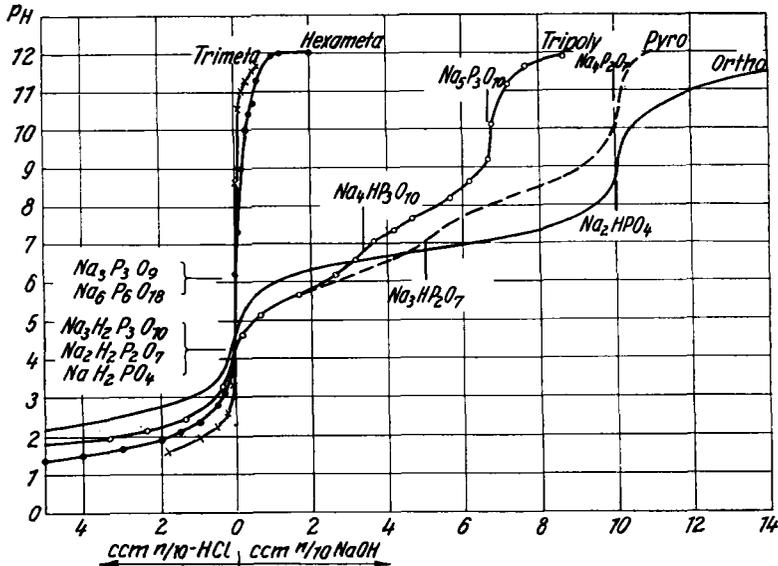
⁴⁾ Vergl. L. Germain, Chim. et Ind. **35**, 22 [1936].

⁵⁾ Damit ist die Angabe von Treadwell und Leutwyler, daß bei der Darstellung von Metaphosphat aus Mononatriumphosphat immer größere Mengen von Orthophosphat zurückbleiben, widerlegt.

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 1880 [1927].

⁷⁾ Diese und die folgenden Werte schließen z. Tl. einen gewissen Neutralsalzeffekt ein (NaCl). Dieser beträgt beim Orthophosphat etwa 0.1 p_H-Einheiten. Beim Meta- und Polyphosphat kann er vorläufig nicht ermittelt werden, da die freien Säuren und gut charakterisierte saure Salze zurzeit unbekannt sind.

Aus Tafel 1 und Abbild. 1, in der sämtliche Werte für 0.001 P-Äquivalent eingezeichnet sind, ersieht man, daß das Natriumhexametaphosphat sich praktisch wie das Natriumsalz einer starken einbasischen Säure (HPO_3) verhält. Die Abweichungen von der Natriumchloridkurve sind jedenfalls geringfügig. Natriumhexametaphosphat besitzt also — was bei den Kurven von Treadwell und Leutwyler nicht ausgeschlossen werden konnte — ebenso wie das Natriumtrimetaphosphat keine Pufferwirkung gegenüber Alkalien. Dies steht in Übereinstimmung mit der Titrationskurve von E. P. Partridge.



Abbild. 1. Elektrometrische Titration von Ortho-, Pyro-, Tripoly-, Tri- und Hexametaphosphat (0.001 P-Äquiv.)

Natriumtripolyphosphat ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$).

Darstellung: Die Darstellung des Salzes geschah folgendermaßen: Reinstes NaH_2PO_4 und $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ wurden im Verhältnis 1:1 im Platintiegel bei 800° gut durchgeschmolzen. Dann wurde die Masse bis zum Sinterungspunkt abgekühlt, bei 600° einige Stunden getempert, $\frac{1}{2}$ Stde. auf 400° abgekühlt, nochmals einige Stunden bei 600° getempert und anschließend langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt⁸⁾. Der anfangs feste Schmelzkuchen zerfiel dabei zu einem feinen Pulver.

0.200 g Sbst.: 0.1820 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (nach Umwandlung in Orthophosphat).

Ber. P 25.25. Gef. P 25.35.

Zinksalz⁹⁾. Aus 10 g des durch Zerfallen der Schmelze erhaltenen Pulvers wurden 14.8 g kryst. Zinknatriumpolyphosphat $\text{Zn}_2\text{NaP}_3\text{O}_{10}$ erhalten, die nach dem Trocknen bei $40\text{--}50^\circ/12$ mm einen Wassergehalt von 26.90% aufwiesen. Beim Trocknen an der Luft wurden 29.02% Wasser zurückgehalten.

0.3680 g Sbst. verbr. 17.95 ccm $n_5\text{-KMnO}_4$ (H. L. Ward¹⁰⁾).

Ber. Zn 32.14. Gef. Zn 31.88. (Für wasserfreie Sbst.)

0.3295 g Sbst.: 0.2723 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (nach Umwandlung in Orthophosphat).

Ber. P 22.86. Gef. P 23.01. (Für wasserfreie Sbst.)

⁸⁾ K. R. Andress u. K. Wüst, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **237**, 125 [1938].

⁹⁾ H. Huber, Angew. Chem. **50**, 323 [1937].

¹⁰⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **77**, 269 [1912].

Titration: Zur Titration wurde 0.01 P-Äquiv. = 1.227 g $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ in etwa 75 ccm H_2O gelöst und mit $n_{/10}$ -Salzsäure einerseits und $n_{/10}$ -NaOH andererseits mit Hilfe der Platin-Wasserstoffelektrode titriert. Die einzelnen Werte für 20° C ergeben sich aus den Tafeln 2 und 3:

Tafel 2. (Titration mit $n_{/10}$ -HCl.)

Zugefügte ccm $n_{/10}$ -HCl	pH	Zugefügte ccm $n_{/10}$ -HCl	pH	Zugefügte ccm $n_{/10}$ -HCl	pH
0.0	9.20	10.0	8.19	50.0	5.67
1.0	9.03	14.0	7.98	54.0	5.50
2.0	8.89	16.0	7.84	60.0	5.10
3.0	8.80	20.0	7.67	65.0	4.60
4.0	8.69	25.0	7.34	70.0	3.23
5.0	8.63	30.0	7.05	74.0	2.85
6.0	8.52	35.0	6.58	80.0	2.41
7.0	8.39	40.0	6.14	90.0	2.13
8.0	8.33	44.0	5.97	100.0	1.96
				166.6	1.40

Tafel 3. (Titration mit $n_{/10}$ -NaOH.)

Zugefügte ccm $n_{/10}$ -NaOH	pH	Zugefügte ccm $n_{/10}$ -NaOH	pH	Zugefügte ccm $n_{/10}$ -NaOH	pH
0.0	9.30	6.0	11.30	12.0	11.64
1.0	10.11	7.0	11.37	15.0	11.78
2.0	10.36	8.0	11.48	20.0	11.88
3.0	10.57	9.0	11.55	30.0	11.98
4.0	10.90	10.0	11.64	40.0	12.16
5.0	11.17	11.0	11.64		

Abbild. 1 zeigt, daß die Tripolyphosphorsäure drei starke und zwei schwächere Säuregruppen enthält und im Gegensatz zur Hexametaphosphorsäure oberhalb pH vier deutlich ausgeprägte Puffer-eigenschaften hat.

Vergleich der Titrationskurven.

Zur Erreichung einer möglichst vollständigen Dissoziation wurde für den unteren Ast der Kurven bei Tripoly-, Tri- und Hexametaphosphat eine stärkere Verdünnung (0.102% = $1/1000$ P-Äquivalent in 100 ccm) gewählt. (Die Kurven von Treadwell und Leutwyler waren mit 10.2-proz. Lösungen ermittelt worden.) Von 1.02-proz. Lösungen von $(\text{NaPO}_3)_3$ und $(\text{NaPO}_3)_6$ wurden je 10 ccm mit wechselnden Mengen $n_{/10}$ - H_2SO_4 versetzt und mit H_2O auf 100 ccm aufgefüllt. Die pH-Messung der Einzelansätze erfolgte mit der Glaselektrode. Die Zahlen in () bedeuten Wiederholungen.

Tafel 4.

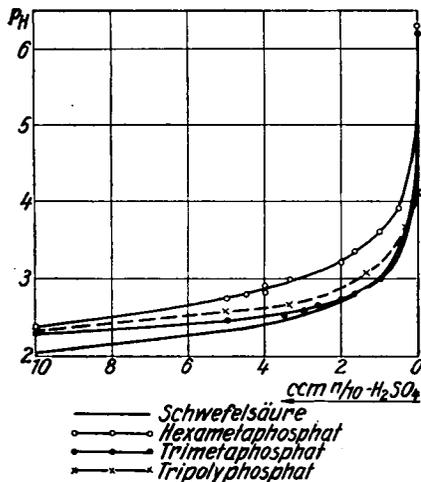
ccm $n/_{10}$ -H ₂ SO ₄	(NaPO ₃) ₆	(NaPO ₃) ₃	ccm $n/_{10}$ -H ₂ SO ₄	(NaPO ₃) ₆	(NaPO ₃) ₃
0.0	6.20 (6.30)	6.20	4.0	2.91 (2.89) (2.81)	2.64
0.5	3.90	3.43	4.5	2.77	—
1.0	3.60	3.00	5.0	2.72 (2.74) (2.69)	2.45
1.66	3.34	2.80	6.0	2.63	—
2.0	3.20	2.77	7.0	2.56	—
2.5	—	2.65	8.0	2.49	—
3.0	—	2.58	9.0	2.47	—
3.32	2.97	2.63	10.0	2.50 (2.38) (2.41)	2.36 (2.21)
3.5	—	2.52			

Von einer 1.227-proz. Lösung von Na₅P₃O₁₀ wurden je 10 ccm mit wechselnden Mengen $n/_{10}$ -HCl versetzt und mit H₂O auf 100 ccm aufgefüllt. Von diesen Einzelansätzen wurde ebenfalls mit Hilfe der Glaselektrode der pH-Wert bestimmt:

Tafel 5.

ccm $n/_{10}$ -HCl	pH	ccm $n/_{10}$ -HCl	pH
6.00	5.33	10.00	2.64
6.66	4.11	11.66	2.59
7.00	3.66	16.66	2.17 (2.39) (2.31)
8.00	3.07		

Die Ergebnisse der Titrations sind in Abbild. 2 wiedergegeben, in die zum Vergleich auch Schwefelsäure aufgenommen wurde.



Abbild. 2.

Außerdem wurden auch Ortho- und Pyrosäure in dieser Verdünnung gemessen, um einen gewissen Vergleich der Säurestärke zu erhalten. In Tafel 6 sind einige charakteristische Punkte zusammengestellt¹¹⁾. Es ergibt sich, daß die Hexametasäure am schwächsten ist, während die übrigen Säuren sich kaum unterscheiden. Die 1. Dissoziationskonstanten sind von der Größenordnung 10^{-1} bis 10^{-2} . Beim 1. Potentialsprung, bei dem auf 1 P-Atom jeweils 1 NaOH trifft, ist die Reihenfolge: Hexameta- bzw. Trimetasäure, Ortho-, Pyro-, Tripolysäure.

Man erkennt weiterhin, daß im sauren Gebiet keine scharf ausgeprägten Potentialsprünge auftreten. Höchstens

¹¹⁾ Bezüglich des Neutralsalzeffektes vergl. Fußn. 2.

Tafel 6.

Tafel 6. Vergleich der p_H -Werte im sauren Gebiet und beim 1. Potential-
sprung. Konz.: 0.001 Äquiv. P in 100 ccm H_2O .

	Freie Säure	+ 5 ccm $n/_{10}$ -NaOH	+ 10 ccm $n/_{10}$ -NaOH (1. Potentialsprung)
$(HPO_3)_6$	2.40	2.75	6.20
$(HPO_3)_3$	2.35	2.50	6.20
H_2PO_4	2.40	2.50	4.50
$H_4P_2O_7$	2.35	2.55	4.25
$H_6P_3O_{10}$	2.40	2.60	4.10

beim $Na_3H_3P_6O_{18}$ und $Na_2HP_3O_9$ findet sich eine schwache Andeutung. Anhaltspunkte für die Existenz des von Treadwell und Leutwyler angenommenen $Na_4H_2P_6O_{18}$ sind also nicht vorhanden.

Aus den verschiedenen Titrationskurven der Abbild. 1 ist zu ersehen, daß der erste große Potentialsprung bei allen Säuren praktisch zusammenfällt. Und zwar sind in diesem Punkt bei der Orthosäure eine, bei der Pyrosäure zwei, bei der Tripolysäure drei und bei der Hexametasäure sechs starke Säuregruppen abgesättigt. Unter Berücksichtigung der Molekülgröße ergibt sich somit rein summenmäßig, daß auf jedes Phosphoratom eine stark dissoziierte Säuregruppe trifft. Falls mehrere OH-Gruppen auf ein P-Atom treffen, ist nur die erste stark dissoziiert, die übrigen sind, wie für die Ortho- und Pyrosäure seit langem bekannt, schwächer (vergl. auch Treadwell und Leutwyler).

Was das Puffervermögen der einzelnen Phosphate angeht, so ergibt sich oberhalb p_H 4.5 die Reihenfolge: Ortho-, Pyro-, Tripoly-, Hexameta- und Trimetaphosphat, wobei das der Orthosäure, wie bekannt, sehr stark ausgeprägt, das der Hexa- und Trimetasäure gleich Null ist. Das Tripolyphosphat nimmt in dieser Beziehung eine Mittelstellung zwischen der Pyro- (bzw. Ortho-) und der Hexametasäure ein, wie es auch in dem von Fr. Schwarz¹²⁾ aufgestellten Schema über die Entstehungsweise der Polyphosphorsäuren zum Ausdruck kommt. Dies erklärt auch die Feststellung von W. Stange, daß sich Polyphosphat mit Säuren wie ein Gemisch von Meta- und Pyrophosphat titrieren läßt, erlaubt jedoch nicht den Schluß, daß bei dieser Titration tatsächlich ein derartiger Zerfall eintritt¹³⁾. Je mehr Konstitutionswasser pro Mol. H_3PO_4 abgespalten wird, um so geringer ist also das Puffervermögen im alkalischen Gebiet. Soweit höhere Polysäuren, wie etwa $H_6P_4O_{13}$ bestehen sollten, ist zu erwarten, daß ihre Titrationskurven zwischen derjenigen der Tripoly- und Hexameta-phosphorsäure liegen.

Bei p_H -Werten unter 4.5 und geringen Konzentrationen hat Hexametaphosphat schwach ausgeprägte Pufferwirkung (Abbild. 2).

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Kurve des Tripolyphosphats in gleicher Weise wie die des Pyrophosphats neben den beiden großen p_H -Sprüngen noch einen schwach ausgeprägten Knick aufweist, der (in

¹²⁾ Dissertat. Rostock 1895 (D 28).

¹³⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **12**, 449 [1896]; vergl. auch die Richtigstellung durch H. Huber, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **230**, 123 [1936].

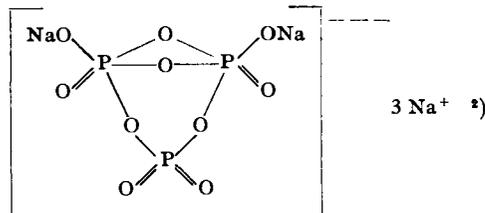
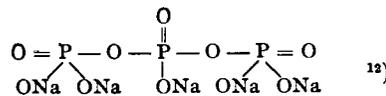
Analogie zum $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7$) dem sauren Tetranatriumtripolyphosphat $\text{Na}_4\text{HP}_3\text{O}_{10}$ entspricht und fast bei dem gleichen p_{H} liegt wie beim $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7$. Auch die p_{H} -Werte für $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7$ und für die freien Säuren liegen ziemlich nahe beisammen, doch ist die Tripolyphosphorsäure in fast allen Dissoziationsstufen etwas stärker als die Pyrophosphorsäure.

Konstitutionsfragen.

Die Aufnahme der p_{H} -Titrationskurven liefert einen Beitrag zum Konstitutionsproblem der Meta- und Polyphosphorsäuren. Ohne diese Frage hier erschöpfend behandeln zu wollen, sei darauf hingewiesen, daß auf Grund der oben wiedergegebenen Titrationsergebnisse die eine oder andere der vorgeschlagenen Formeln ausscheiden muß.

1) Tripolyphosphat. Das Vorhandensein von drei starken und zwei schwachen Säuregruppen läßt sich zwar zunächst nach jeder der beiden untenstehenden Formeln erklären, doch ergibt eine nähere Betrachtung, daß die Formulierung als koordinativer Komplex abzulehnen ist. Dies ergibt sich einfach aus der Tatsache, daß die beiden schwachen Säuregruppen der Tripolyphosphorsäure stärker dissoziiert sind als die der Pyrophosphorsäure. Wäre aber das Tripolyphosphat im Gegensatz zum Pyrophosphat ein koordinativer Komplex von der untenstehenden Formel, so müßte die Dissoziation dieser beiden komplexen Gruppen beträchtlich geringer sein als beim Pyrophosphat.

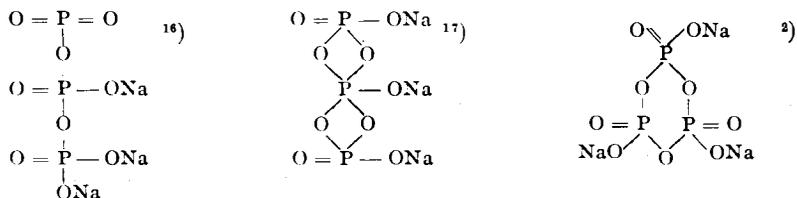
Es besteht also kein Anlaß dazu, von der offenen Form abzugehen. Dafür sprechen auch andere Tatsachen, wie z. B. die vergleichende Hydrolyse durch Enzyme und Metallhydroxyde¹⁴⁾, sowie das Verhalten der Adenosintriphosphorsäure¹⁵⁾. Mit der Formulierung nach Schwarz¹²⁾ entfällt weiterhin die Schwierigkeit, den in seinen Sauerstoffverbindungen im allgemeinen koordinativ 4-wertigen Phosphor nunmehr koordinativ 5-wertig anzunehmen, wie es Treadwell und Leutwyler tun²⁾.



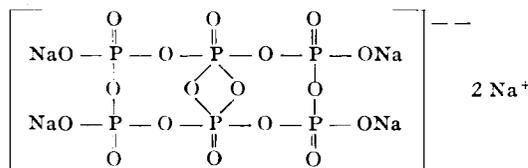
2) Trimetaphosphat. Beim Trimetaphosphat kann man auf Grund der Titrationsergebnisse die 1. Formel mit Sicherheit ausschließen, da nach dieser eine schwache OH-Gruppe zu erwarten wäre. Am besten stimmt die Formel von Treadwell mit der Titrationskurve überein.

¹⁴⁾ E. Bamann, *Angew. Chem.* **52**, 186 [1939]; C. Neuberg u. H. A. Fischer, *Enzymologia* **2**, 360 [1938].

¹⁵⁾ K. Lohmann, *Biochem. Ztschr.* **282**, 120 [1935].



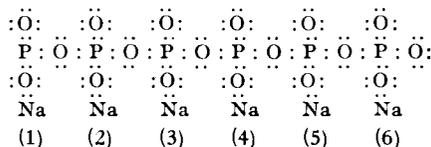
3) Hexametaphosphat. Treadwell und Leutwyler haben für das Hexametaphosphat die folgende Komplexformel aufgestellt:



Sie bemerken dazu, daß die Hexametaphosphorsäure zwei total dissoziierende neben vier mittelstark dissoziierenden Hydroxylen aufweisen müßte, ohne daß jedoch scharf gestufte Unterschiede zutage treten. U. E. steht dieser Nachsatz in Widerspruch zu der Formel; denn wenn keine scharf gestuften Unterschiede in der Dissoziation festzustellen sind, dann hat auch die Formulierung als koordinativer Natriumkomplex keine Berechtigung. Zum mindesten bedeutet dann die eckige Klammer beim Tripolyphosphat (wo eben beträchtliche Unterschiede zutage treten) etwas ganz anderes als beim Hexametaphosphat. Eine derartige Unterscheidung würde jedoch nur Verwirrung bringen. Da unsere Titrations, wie oben gezeigt, keine scharf abgegrenzten Stufen unter den sechs Wasserstoff- bzw. Na-Atomen ergeben haben, halten wir die Formulierung von Treadwell und Leutwyler für unzutreffend.

Wahrscheinlich haben sich Treadwell und Leutwyler davon beeinflussen lassen, daß das Komplexbildervermögen des Hexametaphosphats meistens zu 2Ca auf 1Na₆P₆O₁₈ angegeben wird. Abgesehen davon, daß diese Formulierung zum mindesten sehr zweifelhaft ist¹⁶⁾, halten wir es durchaus nicht für notwendig, das Natriumsalz deshalb komplex zu formulieren, weil es mit Calciumionen einen Komplex bildet. Die Ablehnung einer Komplexformel für Na₆P₆O₁₈ steht u. E. durchaus nicht in Widerspruch zu der Fähigkeit, Ca-Komplexe zu bilden.

J. A. Wilson¹⁹⁾ hat für die polymeren Metaphosphate ein kontinuierliches Aufbauprinzip zur Diskussion gestellt, wobei die Kette beliebig abbrechen kann. Für das Hexametaphosphat würde dann folgende Formel gelten.



¹⁶⁾ J. W. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Bd. 8, S. 984 [1928].

¹⁷⁾ E. Schmidt, Ausführl. Lehrbuch d. Pharmaz. Chemie, Bd. 1, S. 444 [1919].

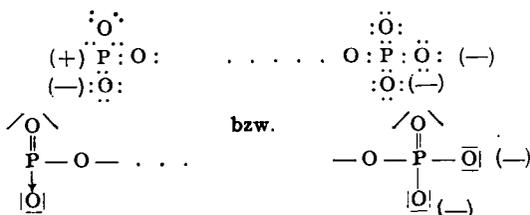
¹⁸⁾ Näheres darüber werden wir demnächst veröffentlichen.

¹⁹⁾ Journ. Amer. Leather Chemists Ass. **32**, 113 [1937].

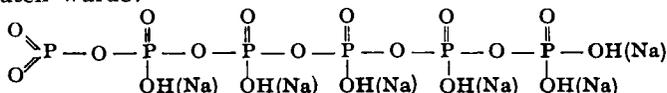
In dieser Schreibweise von Wilson hat P-Atom(1) ein Elektron zu wenig (das „obere“ O-Atom hat sich mit seiner Elektronenhülle an ein Elektronenpaar des P angelagert, die beiden übrigen O-Atome in 1 haben zur Bindung je 1 Elektron beigetragen, so daß von den 5 Außenelektronen des P eigentlich nur 4 beansprucht sind). Dafür hat das endständige O-Atom (am 6. P-Atom) ein Elektron zuviel. Wilson läßt sich darüber nicht weiter aus, doch ist diese Schreibweise für ein begrenztes Stück der Kette zweifellos unrichtig. Man müßte vielmehr dem P-Atom eine positive, dem endständigen O-Atom eine negative Ladung zuschreiben:



Da diese Ladungsverteilung sicher nicht stabil ist, sondern das P-Atom 1 zum Oktett stabilisiert sein wird, ist u. E. die Wilsonsche Formel folgendermaßen zu schreiben, wobei die mittelständigen Gruppen unverändert bleiben:

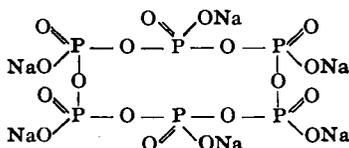


Danach wäre aber das von Wilson an das O-Atom 1 geschriebene Na-Ion dem endständigen O-Atom 6 zuzuordnen, und man erkennt, daß die Wilsonsche Formel eigentlich der oben angeführten „unsymmetrischen“ der Trimetaphosphorsäure entspricht und in der alten Schreibweise folgendermaßen lauten würde:



Nach unseren heutigen Erfahrungen müßten aber in einer solchen Verbindung fünf starke und eine schwache Säuregruppe vorliegen. Da dies, wie gezeigt, nicht der Fall ist, scheidet auch diese Formel aus.

Wir schlagen demgegenüber für das Hexametaphosphat folgende Konstitutionsformel vor:



Die Formel stellt eigentlich eine Erweiterung derjenigen von Treadwell und Leutwyler dar, indem auf die Formulierung als Komplex und die beiden diametralen Sauerstoffbrücken verzichtet wurde. Wie die räumliche Lage im einzelnen ist, soll vorläufig nicht erörtert werden, zumal die Ringstruktur an sich noch einer eingehenden Begründung bedarf. Jedenfalls erklärt die obige Formel die praktisch vorhandene Gleichwertigkeit der 6 Säuregruppen bei der Titration besser als die übrigen. Auch mit der Tatsache der komplexen Calciumbindung steht sie sehr gut in Einklang, da man sich vorstellen kann, daß das komplex gebundene Ca im Innern des Zwölfrings als Zentralatom fungiert. Im übrigen halten wir es für durchaus wahrscheinlich, daß alle polymeren Metaphosphate Ringstruktur besitzen.