

200. Erich Thilo*) und Martin Wallis: Zur Chemie der kondensierten Phosphate und Arsenate, X. Mitteil.**): Der Mechanismus der Wasserabgabe aus Hydraten des Natrium-trimetaphosphates

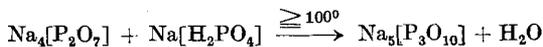
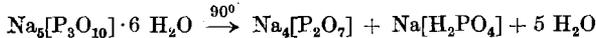
[Aus dem I. Chemischen Institut der Humboldt-Universität zu Berlin]

(Eingegangen am 29. Juni 1953)

Von den — zum Teil neuentdeckten — Kristallhydraten des Na-Trimetaphosphates geben das 6- und 1.5-Hydrat ihr Kristallwasser ohne Einwirkung auf die Anionen ab. Bei der thermischen Entwässerung der Monohydrate I und II wirken ~50% bzw. ~20% des Kristallwassers auf die Anionen hydrolysierend. Bei der Abgabe des dabei in Konstitutionswasser übergegangenen Wasseranteils laufen Kondensations- und Hydrolyse-Reaktionen nebeneinander her.

Im allgemeinen ist die isotherme Entwässerung von Kristallhydraten nicht mit chemischen Veränderungen der Kristallbausteine verbunden. Bei Kristallhydraten von Salzen mit Anionen kondensierter Säuren braucht das aber nicht der Fall zu sein. So läuft, wie vor kurzem gezeigt wurde, mit der thermischen Entwässerung des 6-Hydrates und des 1-Hydrates des Natrium-triphosphates $\text{Na}_5[\text{P}_3\text{O}_{10}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}^1)$ bzw. $\text{Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9] \cdot 1\text{H}_2\text{O}^2)$ zunächst eine Hydrolyse zu niedriger molekularen Bruchstücken und anschließend eine Wiederkondensation dieser Bruchstücke mit der normalen Kristallwasserabgabe parallel.

Die Entwässerung des Na-Triphosphates z.B. erfolgt, wie auch Raistrik³⁾ angab, in zwei Stufen:



Bei der ersten (bis ~90°) werden nur $\frac{5}{6}$ des Kristallwassers ohne Einwirkung auf das Anion abgegeben. Ein Sechstel hydrolysiert das $[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{5-}$ -Anion zu je einem Diphosphat- $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ - und einem Dihydrogenmonophosphat-Anion $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ und wird dabei zu Konstitutionswasser. Oberhalb von 100° findet dann unter Abgabe des Konstitutionswassers eine Wiederkondensation der Bruchstücke zum Triphosphat-Anion statt.

Ähnliche Verhältnisse liegen beim Monohydrat des Trimetaphosphates vor. Vorläufige Versuche²⁾ zeigten, daß sich aus dem Trimetaphosphat-Anion intermediär Mono-, Di- und Triphosphat-Anionen bilden, die bei höherer Temperatur in komplizierter Weise — nun unter Abgabe von Konstitutionswasser — wieder zu Trimetaphosphat-Anionen zusammentreten.

Im folgenden wird über den Verlauf dieser Reaktionen berichtet, in den jetzt ein erster Einblick gewonnen wurde. Diese Untersuchungen wurden nicht nur zum Zweck durchgeführt, um diesen einen speziellen Fall zu

*) Herrn Professor Dr. Weitz zu seinem 70. Geburtstag gewidmet.

***) IX. Mitteil.: E. Thilo, G. Schulz u. E.-M. Wichmann, Z. anorg. allg. Chem. **272**, 182 [1953].

¹⁾ E. Thilo u. H. Seemann, Z. anorg. allg. Chem. **267**, 65 [1951].

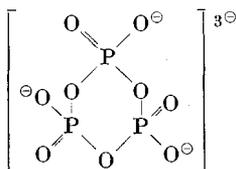
²⁾ E. Thilo u. U. Hauschild, Z. anorg. allg. Chem. **261**, 324 [1950].

³⁾ B. Raistrik, Royal Coll. Sci. J. **19** [1949].

bearbeiten, sondern um experimentelles Material zur Lösung der uns immer wieder beschäftigenden Frage, unter welchen Bedingungen überhaupt saure Anionen zu höhermolekularen Anionen kondensieren, zu erhalten. Denn es ist bisher unverständlich, warum – um nur einige der vielen Beispiele zu nennen – die sauren Anionen der Monokieselsäure⁴⁾ oder der Chromsäure schon bei Zimmertemperatur und in wäßriger Lösung, die der Phosphorsäure aber erst bei höheren Temperaturen und in wäßriger Lösung – wenn überhaupt – nur unter ganz besonderen Bedingungen zu höhermolekularen Anionen kondensieren und viele andere Säuren bei Gegenwart von Wasser überhaupt nicht.

I. Die Hydrate des Natrium-trimetaphosphates

Bisher waren vom Natrium-trimetaphosphat, $\text{Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9]$, mit dem ringförmigen Anion

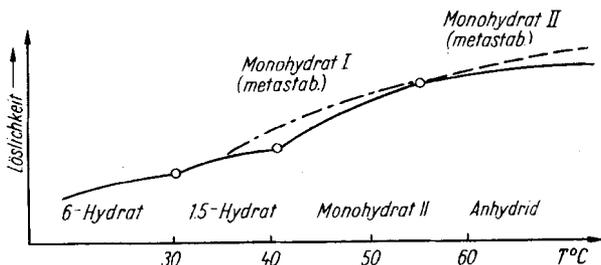


nur das 6-Hydrat und ein 1-Hydrat bekannt. Die nun durchgeführte Untersuchung zeigte zunächst, daß die Zahl der Hydrate des Natrium-trimetaphosphates größer ist, als man bisher annahm. Es existieren:

ein 6-Hydrat, ein 1.5-Hydrat, zwei 1-Hydrate,
vielleicht ein 0.5-Hydrat und das Anhydrid.

Das früher beschriebene²⁾ Monohydrat, das im folgenden als Monohydrat I bezeichnet wird, erwies sich als eine unter allen Bedingungen von Druck und Temperatur nur metastabile Substanz, während das neue, als Monohydrat II bezeichnete Hydrat ein echtes Existenzgebiet hat.

Die Stabilitätsgebiete der Hydrate als Bodenkörper der gesättigten Lösungen sind durch das Schema der Abbild. 1 zu kennzeichnen, aus dem aber



Abbild. 1. Die Stabilitätsgebiete der Hydrate des Natrium-trimetaphosphates $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (schematisch)

nicht die günstigsten Bedingungen für ihre präparative Herstellung abzulesen sind, da sich die einzelnen Hydrate im allgemeinen unter Temperaturbedin-

⁴⁾ E. Thilo u. W. Miedreich, Z. anorg. allg. Chem. **267**, 76 [1951].

gungen außerhalb ihres Stabilitätsbereiches bequemer herstellen lassen (s. Versuchsteil).

Von diesen Hydraten haben für die Untersuchung der Hydrolyse und Kondensationsvorgänge im Anion nur die beiden Monohydrate Interesse, weil das 6- und 1.5-Hydrat ihr Kristallwasser beim Verwittern bzw. Erwärmen ohne Einwirkung auf das Anion abgeben. Die Tatsache, daß mit der Entwässerung des Monohydrates I eine Hydrolyse des Anions parallel läuft, beim Entwässern des 6-Hydrates aber nicht, brachten wir früher²⁾ damit in Zusammenhang, daß das Molvolumen des Wassers, wie Tafel 1 zeigt, im Monohydrat sehr klein ist, im 6-Hydrat aber den für Kristallwasser normalen Wert von 14.6–16.3 ccm/Mol H₂O hat.

Tafel 1. Raumchemie der Hydrate des Natrium-trimetaphosphates bei 25° C.

Hydrat	Spez. Gew. = g/ccm	Mol-Vol in ccm V	Vol des Was- sers im Hydrat	Vol/Mol Wasser
Na ₃ [P ₃ O ₉]	2.508*)	122.2	—	—
Na ₃ [P ₃ O ₉]·1 H ₂ O (I)	2.470	131.6	9.4	9.4
Na ₃ [P ₃ O ₉]·1 H ₂ O (II)	2.553	126.9	4.7	4.7
Na ₃ [P ₃ O ₉]·1.5 H ₂ O	2.404	138.9	16.7	11.1
Na ₃ [P ₃ O ₉]·6 H ₂ O	1.928	214.8	92.6	15.4

*) Neubestimmungen an grobkristallinem Material.

Gleichzeitig leiteten wir dabei die Vorstellung ab, daß das Wasser zumindest teilweise in Hohlräumen der Struktur wie in einem Käfig eingelagert sei und nur unter Sprengung der Anionen aus dem Kristallverband entweichen könne.

Die Auffindung des neuen, stabilen Monohydrates II und der Befund seiner großen Dichte sollte danach für dieses erwarten lassen, daß der bei seiner Entwässerung hydrolytisch wirkende Anteil des Kristallwassers noch größer als beim metastabilen Monohydrat I ist. Das ist jedoch nicht der Fall. Während beim Monohydrat I etwa 50% des Wassers hydrolysierend wirken, sind es beim Monohydrat II nur etwa 20%. Der Rest entweicht ohne chemische Einwirkung. Diesem Befund entspricht die Beobachtung, daß beim Verfahren der Bestimmung von „freiem Wasser“ mit Jod und SO₂ nach K. Fischer⁵⁾ im 6-Hydrat das gesamte Wasser, im Monohydrat I 50%, im Monohydrat II etwa 70% titrierbar sind.

Beim 1.5-Hydrat mit einem H₂O Mol/Vol von 11.1 ccm pro Mol H₂O trat unter normalen Bedingungen der thermischen Entwässerung überhaupt keine Hydrolyse der Anionen auf, obwohl auch bei ihm das Wasservolumen kleiner als normal ist.

II. Der Entwässerungsverlauf der Monohydrate des Natrium-trimetaphosphates

Um einen Einblick in die Vorgänge zu bekommen, die beim Entwässern der Monohydrate des Natrium-trimetaphosphates ablaufen, wurden eine Reihe

⁵⁾ Angew. Chem. 26, 34 [1945].

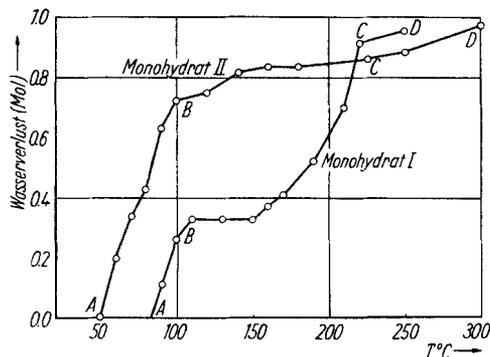
von Proben in Porzellantiegeln in Trockenschränken großen Volumens erstens jeweils 1 Stde. auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, dann ein Tiegel herausgenommen und die verbleibenden Tiegel weiter 1 Stde. bei höherer Temperatur belassen, wieder ein Tiegel herausgenommen, die restlichen Tiegel höher erhitzt usf., zweitens eine Reihe von Proben bei konstanter Temperatur belassen, nach bestimmten Zeiten jeweils ein Tiegel herausgenommen und die restlichen weiter erhitzt.

In allen Proben wurde nach dem Erhitzen ihr Gewichtsverlust, der Gehalt an Mono-, Di- und Triphosphat und zur Kontrolle durch Titration die Zahl der dissoziierenden „sauren Wasserstoffatome“, die bei der Hydrolyse entstehen, bestimmt. Außerdem wurde stets qualitativ auf die Abwesenheit von höhermolekularen Produkten geprüft. Diese Prüfung fiel bis auf einen bisher aber nicht reproduzierbaren Fall, bei dem sich kleine Mengen von Maddrellschem Salz bildeten, stets negativ aus.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist kompliziert und daher nur schwer übersichtlich und gleichzeitig kurz darzustellen.

A) Verlauf der Entwässerung bei schrittweis zunehmender Temperatur

Schon der rein gravimetrisch verfolgte Gewichtsverlust bei zunehmender Temperatur läßt, wie Abbild. 2 zeigt, drei Abschnitte unterscheiden. Einen



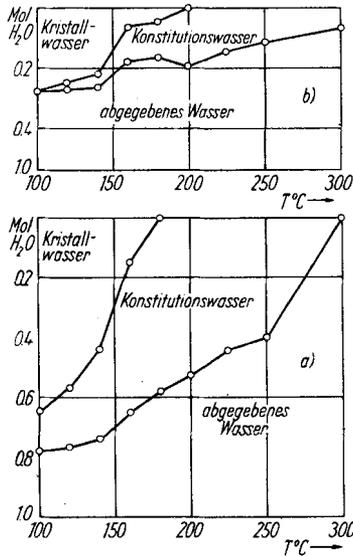
Abbild. 2. Entwässerungskurven der Monohydrate I und II des Na-Trimetaphosphates

ersten A–B, in dem nur reine Kristallwasserabgabe erfolgt, der beim Monohydrat I zwischen 80° und 110°, beim Hydrat II zwischen 50° und 100° liegt. Im zweiten Abschnitt B–C verlangsamt sich die Gewichtsabnahme zunächst, weil sich neben der Abgabe von Wasser ein Teil des Kristallwassers in Konstitutionswasser umwandelt, wobei nebeneinander Hydrolyse und Kondensationsreaktionen ab-

laufen. Am Endpunkt dieser Phase, der bei beiden Monohydraten bei etwa 200° liegt, enthalten die Substanzen kein Kristallwasser mehr. Im letzten Abschnitt C–D zwischen 200° und etwa 300° erfolgt nur noch Abgabe von Konstitutionswasser.

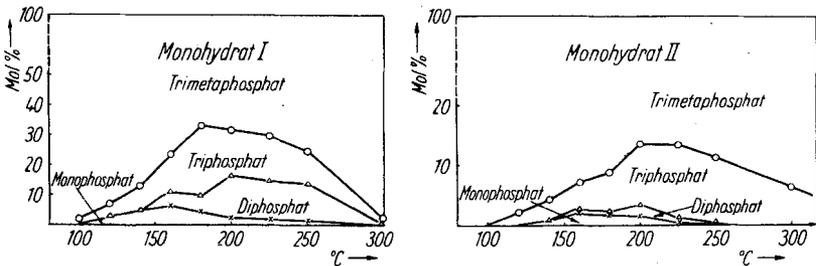
Im einzelnen sind die verschiedenen Wasseranteile in Abhängigkeit von der Temperatur in Abbild. 3a und b wiedergegeben; sie berechnen sich aus dem Gewichtsverlust und den durch Titration ermittelten „sauren Wasserstoffatomen“, wobei die Säureäquivalente auf den Gehalt an Monophosphat korrigiert werden müssen, weil sich vom 2fach sauren Monophosphat-Anion $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ nur eines der beiden H-Atome gegen Thymolphthalein titrieren läßt.

Schon die unregelmäßige Veränderung der verschiedenen Wasseranteile zeigt, daß die ablaufenden Reaktionen kompliziert, aber bei beiden Monohydraten prinzipiell ähnlich sind.



Abbild. 3a und b. Kristall-, Konstitutions- und abgegebenes Wasser in den Erhitzungsprodukten der Monohydrate des Na-Trimetaphosphates. a. Monohydrat I; b. Monohydrat II

Eindeutig kommt dies durch Abbild. 4a und b zum Ausdruck, in der die molaren Anteile der verschiedenen Phosphat-Anionen im Entwässerungsprodukt in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben sind.

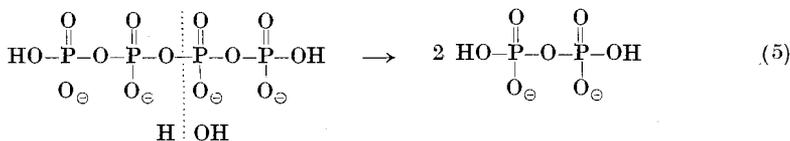


Abbild. 4a und b. Die Zusammensetzung der Erhitzungsprodukte der Monohydrate I und II des Na-Trimetaphosphates

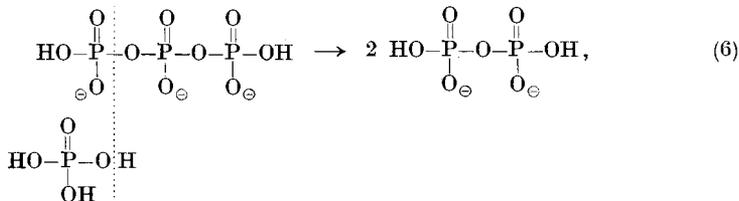
a) Monohydrat I

Nachdem bis 100° etwa 0.4 Mol. Wasser ohne Einwirkung auf das Anion abgegeben sind, setzt nun Hydrolyse ein; als erste Produkte treten Mono- und Triphosphat-Anionen,

die primär zum Tetraphosphat führen würde (4), das aber anschließend sofort wieder zu 2 Moll. Diphosphat hydrolysiert (5):



oder auch die in einem Schritt (6) aus Mono- und Triphosphat ist denkbar:



bei der direkt 2 Moll. Diphosphat entstehen würden.

Bei 180° steigt die Menge an Triphosphat auf Kosten von Trimeta-, Di- und Monophosphat weiter an; die letzten Anteile von Kristallwasser sind dann verschwunden. Auch hier laufen Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen parallel.

Zwischen 180° und 200° nimmt die Menge an Trimeta- auf Kosten von Triphosphat zu, aber gleichzeitig wird Diphosphat auf Kosten von Tri- und Monophosphat neu gebildet.

Von 200–300° erfolgt in der Hauptsache Rückbildung von Trimetaphosphat auf Kosten von Tri-, Di- und Monophosphat, aber gleichzeitig Nachbildung von Diphosphat. Bei 300° ist die Rückbildung von Trimetaphosphat beendet.

Es ist hier nicht der Platz, die denkbaren Reaktionsabläufe im einzelnen zu diskutieren. Die Bilanzen der Anteile an den verschiedenen Polyphosphaten (s. Versuchsteil) gestatten nur die Ergebnisse der einzelnen Erhitzungsetappen anzugeben und noch keine Aussage über den Mechanismus der Einzelreaktionen. Wesentlich aber ist die Erkenntnis, daß in allen Abschnitten der Reaktion ab etwa 140° Kondensations- und Hydrolysen-Reaktionen dauernd nebeneinanderherlaufen.

b) Monohydrat II

In allem Wesentlichen gleichartig verläuft die Wasserabgabe beim Monohydrat II (Abbild. 4b), nur beträgt der auf die Anionen einwirkende Anteil an Kristallwasser nur etwa 20% und die Temperaturlagen der einzelnen Entwässerungsabschnitte verschieben sich um wenige Grade.

B) Verlauf der Entwässerung in Abhängigkeit von der Zeit bei jeweils gleichbleibender Temperatur beim Monohydrat I

Bei 100° treten nur Mono- und Triphosphat, also nur Hydrolysenprodukte auf. Nach etwa 60 Stdn. ist ein Endzustand erreicht, bei dem etwa 15% des Trimetaphosphates hydrolysiert und etwa 35% des Kristallwassers ohne Wirkung auf die Anionen abgegeben sind.

Bei 165° werden im Verlauf von etwa 6 Stdn. 16% Trimeta- zu Mono-, Di- und Triphosphat aufgespalten und etwa 50% Kristallwasser ohne Wirkung abgegeben; in weiteren etwa 100 Stdn. tritt keine Veränderung mehr ein.

Wenn die bisher beobachteten Tatsachen auch noch keine Gesetzmäßigkeit über den Mechanismus der komplizierten Einwirkung von Kristallwasser auf die Anionen von Salzen kondensierter Säuren erkennen lassen, so zeigen sie doch, daß das Verhalten von molekularem und flüssigem Wasser nicht gleichartig ist und daß molekulares Wasser, wie es bei der Kristallwasserabgabe aus einem Kristallhydrat vorliegen muß, Anlaß zu einer sehr komplizierten Kette von Reaktionen gibt, bei der gleichzeitig und nebeneinander Hydrolyse- und Kondensations-Reaktionen ablaufen. Und sehr wahrscheinlich ist es, daß – wie schon früher angedeutet⁸⁾ – der Vorgang der thermischen Entwässerung saurer und basischer Hydroxyde ganz allgemein ein sehr komplizierter Vorgang ist, den prinzipiell und in Einzelfällen aufzuklären noch umfangreicher Experimentalarbeit bedarf.

Beschreibung der Versuche

A) Herstellung der einzelnen Hydrate des Natrium-trimetaphosphates

Durch zahlreiche Kristallisationsversuche wurden die Bedingungen festgestellt, unter denen man die einzelnen Hydrate in reiner Form erhält.

a) 6-Hydrat: Die altbekannte Vorschrift zur Herstellung des reinen 6-Hydrates durch Eindampfen von Natrium-trimetaphosphat-Lösungen nicht über 30° C wurde bestätigt. Schneller, aber mit nur etwa 30% Ausbeute, erhält man das 6-Hydrat durch Aussalzen mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung.

b) Monohydrat I: Um durch Kristallisieren reines metastabiles Monohydrat I zu erhalten, muß die Temperatur zwischen 40 und 50° C liegen und die Schichtdicke der gesättigten Lösung möglichst gering sein. Als Grund dafür wurde zunächst eine Wirkung der Oberflächenspannung des Wassers angenommen. Durch Zusatz einer geringen Menge Mersolat zu einer Natrium-trimetaphosphat-Lösung wurde aber kein Einfluß auf das Kristallisationsvermögen des Monohydrates I bewirkt. Die später gefundene Erklärung für schlechte Ausbeuten an Monohydrat I beim Eindampfen dicker Lösungsschichten beruht auf der Metastabilität dieses Hydrates als Bodenkörper gesättigter Lösungen. Daher kommt es bei der Darstellung des reinen Monohydrates I auf möglichst schnelles Eindampfen an. Aber auch beim Eindampfen kleiner Lösungsmengen wurden ganz reine Präparate des Monohydrates I nur erhalten, wenn Erschütterungen während der Kristallisation vermieden wurden. Umgekehrt nahm durch bewußt ausgeübte Erschütterungen die Verunreinigung des Monohydrates I durch andere Hydrate zu. Durch Fällen mit Aceton bei Zimmertemperatur aus sehr verdünnten Lösungen wird stets das Monohydrat I erhalten.

c) Monohydrat II: Aus konzentrierten Natrium-trimetaphosphat-Lösungen fällt bei Temperaturen zwischen 30 und 50° C mit Aceton reproduzierbar das Monohydrat II. In gut kristallisierter Form gewinnt man das Monohydrat II, wenn eine heiß gesättigte Trimetaphosphat-Lösung, ohne sie wieder abkühlen zu lassen, bei 60° C eingedampft wird. Schichtdicke und Erschütterungen haben keinen Einfluß. Zur präparativen Darstellung eignet sich auch die Entwässerung des 6-Hydrates in gesättigter Wasserdampfatmosfera bei 60° C.

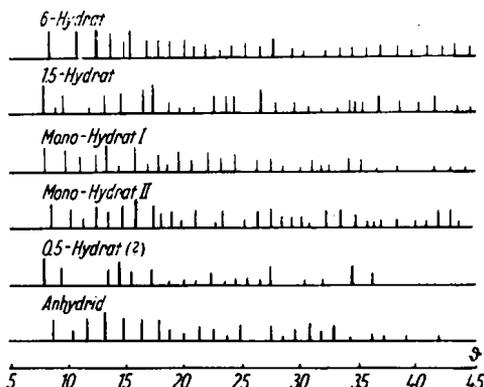
d) 1.5-Hydrat: Das 1.5-Hydrat erhält man rein beim Eindampfen von Trimetaphosphat-Lösungen bei 30° C. Charakteristisch ist die Kristallisation an den Rändern der Gefäße. Ein Einfluß des Wandmaterials wurde nicht beobachtet.

⁸⁾ E. Thilo, S.-B. dtsh. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Math. allg. Naturwiss. Nr. 1 [1952].

B) Röntgenuntersuchungen einzelner Hydrate

a) Debye-Aufnahmen

In Abbild. 5 sind die Debye-Diagramme der verschiedenen Hydrate zusammengestellt. Die Aufnahmen wurden mit CuK-Strahlung in einer Kamera von 57.28 mm Durchmesser hergestellt; die Abszissen geben die Abstände sich entsprechender Linien in mm wieder.



Abbild. 5. Debye-Diagramme der Hydrate des Na-Trimetaphosphates

b) Gitterkonstanten aus Einkristallaufnahmen

6-Hydrat: Gitterkonstante parallel der längsten Rhomboederkante = 10.84 Å. Die Entwässerung bei 60° zum Anhydrid erfolgt nicht orientiert.

1-Hydrat II: Tetragonal bipyramidal a=7.99 Å, b=13.14 Å; Volumen der Elementarzelle 839 Å³. Z=3.98 Formeleinheiten Na₃[P₃O₉]·H₂O.

C) Entwässerungsverlauf bei stufenweisem Erhitzen

Temp.	Wasserbilanz in Mol.			Mol. umgew. Trimetaph.				Mol. H ⁺		
	abgegeben	Konstitution	Kristall	Mono-	Di-	Tri-	Tri-meta-	gef.	ber.	
100	0.32	0.03	0.65	0.4	—	1.3	98.3	0.03	0.03	Mono-hydrat I
120	0.33	0.10	0.57	2.3	—	4.6	93.1	0.12	0.14	
140	0.36	0.20	0.44	4.5	—	8.0	87.5	0.27	0.27	
160	0.45	0.40	0.15	6.3	4.6	12.5	76.6	0.62	0.58	
180	0.52	0.45	0.03	4.9	5.0	22.4	67.7	0.71	0.74	
200	0.57	0.43	0.00	2.8	13.5	15.2	68.5	0.77	0.79	
225	0.66	0.36	0.00	2.0	12.7	14.6	70.7	0.68	0.70	
250	0.70	0.33	0.00	1.1	12.3	11.5	75.1	0.64	0.64	
300	1.00	0.02	0.00	0.2	0.2	1.1	98.5	0.03	0.03	
120	0.73	0.02	0.25	0.3	—	2.4	97.6	0.03	0.05	Mono-hydrat II
140	0.74	0.04	0.22	0.6	—	3.8	96.2	0.08	0.09	
160	0.82	0.11	0.07	2.2	0.2	4.6	88.5	0.13	0.16	
180	0.83	0.12	0.05	1.8	0.5	6.6	86.9	0.17	0.20	
200	0.81	0.18	0.01	1.6	1.9	10.3	82.1	0.26	0.30	
225	0.85	0.15	0.00	0.5	0.7	12.0	85.4	0.28	0.28	
250	0.88	0.12	0.00	0.3	0.2	10.8	88.0	0.26	0.23	
300	0.93	0.07	0.00	0.2	0.2	6.1	93.0	0.15	0.13	

D) Entwässerung des Monohydrats I in Abhängigkeit von der Zeit

Zeit (h)	Wasser- verlust in Mol.	Mol. umgewandeltes Trimetaphosphat			Mol. H ⁺		
		Mono-	Tri-	Trimeta-	gef.	ber.	
1	0.52	0.4	1.3	98.3	0.04	0.04	<i>t</i> = 100° C
1.5	0.51	0.5	2.2	97.3	0.05	0.06	
4	0.48	1.3	5.3	93.4	0.11	0.14	
8	0.46	2.3	6.4	91.3	0.16	0.19	
42	0.52	5.4	7.1	87.5	0.27	0.30	
92	0.47	5.7	8.0	86.3	0.32	0.32	

Zeit (h)	Wasser- verlust in Mol.	Mol. umgewandeltes Trimetaphosphat				Mol. H ⁺		
		Mono-	Di-	Tri-	Trimeta-	gef.	ber.	
1	0.75	1.5	1.8	6.3	90.4	0.26	0.25	<i>t</i> = 165° C
3	0.79	1.5	1.9	7.6	89.0	0.30	0.26	
6	0.70	1.9	2.1	10.3	85.7	0.30	0.33	
14	0.70	2.0	2.4	10.6	85.0	0.30	0.34	
52	0.69	2.0	2.3	10.6	85.1	0.30	0.34	
102	0.80	2.3	2.5	10.7	84.5	0.34	0.37	

Analysenverfahren

a) Titration der „sauren H-Atome“ erfolgte jeweils in möglichst konz. Lösung mit n_{10} NaOH gegen Thymolphthalein.

b) Trennung der verschiedenen Phosphorsäuren

In Anlehnung an früher⁹⁾ gegebene Vorschriften wurde eine eingewogene Menge des jeweiligen Entwässerungsproduktes in Wasser gelöst, gegen Thymolphthalein neutralisiert und mit Mg-Mixtur Mono- und Diphosphat gefällt. Im Filtrat wurde das Triphosphat als Ba-Salz gefällt und in dessen Filtrat das Trimetaphosphat nach Hydrolyse zu Monophosphat bestimmt. Die Trennung des Mono- und Diphosphates erfolgte nach Auflösen in Essigsäure und Fällung des Diphosphates mit Zinkacetat.

Wegen Einzelheiten sei auf die Diplomarbeit von M. Wallis, Berlin 1953, verwiesen.

⁹⁾ E. Thilo u. J. Plätschke, Z. anorg. allg. Chem. **260**, 297 [1949]; E. Thilo, G. Schulz u. E.-M. Wichmann, Z. anorg. allg. Chem. **272**, 182 [1953].