

162. Ein Beitrag zur Konstitution und Analyse von polymeren Phosphorsäuren

von W. D. Treadwell und F. Leutwyler.

(14. IX. 38.)

Unter den zahlreichen bekannten polymeren Phosphorsäuren besitzen nur einige Glieder die bemerkenswerte Eigenschaft, zweiwertige Kationen in einem grösseren Aciditätsbereich, dessen Lage von der Natur der Säure abhängt, in komplexer Form zu binden. Gewissen Gliedern dieser Reihe fehlt diese Eigenschaft völlig, so z. B. dem Trimetaphosphat. Beim Pyrophosphat ist die Fähigkeit zur komplexen Bindung von Calcium nur schwach ausgeprägt.

Die Stärke der einzelnen Dissoziationsstufen der Metaphosphorsäure sind zur Zeit noch wenig bekannt, und die Ergebnisse vereinzelter Messungen scheinen noch verschieden gedeutet zu werden¹⁾. Weitere Messungen über die Dissoziationsstufen polymerer Phosphorsäuren wären deshalb sehr erwünscht, weil das Auftreten von schwächeren Säurestufen mit grosser Sicherheit auf das Vorhandensein von zwei Hydroxylgruppen an einem Phosphoratom hinweist und damit wichtige Anhaltspunkte für die Konstitution der Säuren zu liefern vermag.

Die Angaben über die analytischen Eigenschaften der polymeren Phosphorsäuren reichen in der Regel nicht aus, um in komplizierteren Gemischen sämtliche Komponenten nach gewöhnlichen analytischen Methoden zu bestimmen. Ebenso fehlt es noch an Konstitutionsformeln, welche die bekannten Eigenschaften der polymeren Phosphorsäuren zum Ausdruck bringen.

Wir möchten daher im folgenden einige Vorschläge zu Konstitutionsformeln zur Diskussion stellen, von denen wir glauben, dass sie eine Orientierung über die Stärke der Säuren zu geben vermögen und, im gegebenen Fall, auch die Befähigung zur Bildung von Metallkomplexen zum Ausdruck bringen.

Als Grundlagen zur Aufstellung der Formeln haben uns die folgenden Annahmen gedient:

1. Der Aufbau der komplexen Meta- und Polyphosphorsäuren erfolgt zunächst durch Wasserabspaltung zwischen ähnlich sauren Hydroxylgruppen der einfachen Säuren des Phosphors. Hierbei können Ringbildungen auftreten, wenn die reagierenden Hydroxylgruppen der beiden Ringhälften möglichst gleichen Abstand aufweisen, damit Verzerrungen des Ringes tunlichst vermieden werden. Die Ein-

¹⁾ Vgl. z. B. *R. Salih*, *Bl.* [5] **3**, 1391 (1936); *ibid.* **4**, 1724 (1937); ferner *Treadwell* und *Leutwyler*, *Helv.* **10**, 931 (1937).

lagerung von Alkalioxyd in eine solche komplexe Säure kann ihr System durch die Ausbildung einer äusseren Kationensphäre erweitern.

2. In den komplexen Säuren bleibt der Phosphor zunächst koordinativ vierwertig. Nur bei allseitig möglichst gleichmässiger Beanspruchung durch Sauerstoffatome kann der Phosphor seine koordinative Wertigkeit auf fünf erhöhen. Dies erfolgt am ehesten durch den Schluss von Ringsystemen.

Koordinativ fünfwertiger Phosphor mit einer negativen Ladung verhält sich wie ein grosses einwertiges Anion: Das die Ladung kompensierende Kation wird in wässriger Lösung total ionisiert.

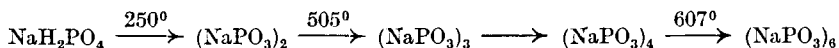
Die Ausbildung eines von Sauerstoff umgebenen koordinativ fünfwertigen Phosphoratoms in einer komplexen Phosphorsäure bewirkt, dass das zugehörige Kation in die äussere Sphäre der Molekel verlagert wird.

Wenn sich nun in der inneren Sphäre noch Hydroxyle befinden, so ist an diesen die Bildung von Metallkomplexen zu erwarten, sofern sich diese Hydroxyle in solchem Abstand befinden, dass sechsgliedrige Ringsysteme mit dem komplexbildenden Kation gebildet werden können.

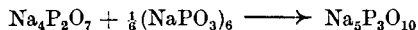
3. Sind die vier Koordinationsstellen eines Phosphoratoms in einer komplexen Phosphorsäure mit Sauerstoffatomen besetzt, wovon eines eine Hydroxylgruppe darstellt, so bildet dieses eine starke Säure.

Mehrere solcher Säuregruppen in einem Komplex beeinflussen ihre Ionisation gegenseitig nur wenig. Ein zweites Hydroxyl am gleichen Phosphoratom würde den Charakter einer mittelstarken Säure aufweisen.

Nach *Pascal*¹⁾ lassen sich die folgenden wichtigsten Stufen in der Metaphosphatreihe unterscheiden:



Das einfachste Glied der Polyphosphatreihe, das Pentanatriumtripolyphosphat entsteht nach *H. Huber*²⁾ durch Erhitzen eines Gemisches von 1 Mol Natriumpyrophosphat mit $\frac{1}{6}$ Mol Natriumhexametaphosphat:

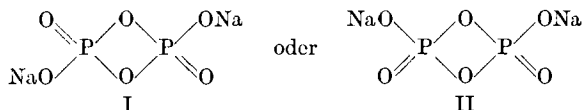


Die Formulierung obiger Umwandlungen, unter Berücksichtigung der angeführten Reaktionsprinzipien führt nun zu den folgenden Konstitutionsformeln:

¹⁾ Bl. [4] **35**, 1140 (1924).

²⁾ Z. anorg. Ch. **230**, 123 (1937); Z. angew. Ch. **50**, 323 (1937); siehe auch *Andress* und *Wüst*, Z. anorg. Ch. **237**, 113 (1938).

1. Natriumdimetaphosphat: Dieses Salz entsteht aus 2 Molen Mononatriumphosphat unter Austritt von 2 Molen Wasser:

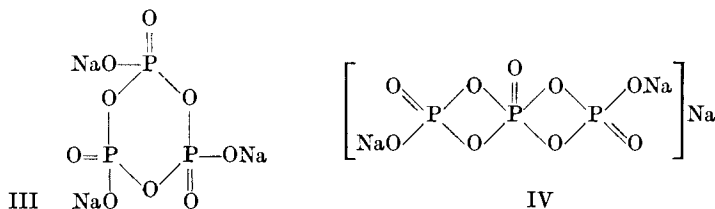


Es scheint eine cis- und trans-Form möglich zu sein. Bei der cis-Form bestünde wohl die Möglichkeit zur Bildung eines Komplexsalzes. Es würde aber die nötige elektrische Aufladung desselben (durch Ionisation weiterer Hydroxylgruppen der Molekel) fehlen, um den Komplex löslich zu machen. Die Bildung von stabilen, löslichen Calciumkomplexen mit Natriumdimetaphosphat ist daher nicht zu erwarten.

2. Natriumtrimetaphosphat: Dieses Salz entsteht nach *G. v. Knorre*¹⁾ beim Erhitzen von Dinatriumorthophosphat mit Ammoniumnitrat, wobei offenbar Dinatriumpyrophosphat und Mononatriumorthophosphat als Zwischenprodukte gebildet werden. Von den ähnlich sauern Hydroxylen der beiden Komponenten nehmen wir nun an, dass sie unter Wasseraustritt miteinander reagieren zur Bildung des Ringsystemes III. Dieses hat man sich als einen stark unebenen Sechsring zu denken, wobei die Hydroxyle abwechselnd über und unter die Ringebene zu liegen kommen.

Gemäss den oben aufgestellten Prinzipien müsste das cyclische Trimetaphosphat III das Salz einer starken Säure sein, die zur Bildung von stabilen Calciumkomplexen nicht befähigt ist.

Vom reaktionskinetischen Standpunkt weniger wahrscheinlich wäre die Bildung der kettenförmigen Molekel IV. Hierin ist das zentrale Phosphoratom koordinativ fünfwertig, wodurch das zugehörige Natriumatom in die äussere Sphäre der Molekel verlagert wird. An den Hydroxylen der innern Sphäre wäre nun Komplexbildung prinzipiell möglich. Hierfür liegen aber in der Kettenmolekel IV die Hydroxyle noch zu weit auseinander.



Die Darstellung des Natriumtrimetaphosphats nach *G. v. Knorre* lieferte uns einen pulvrigen Rückstand, der sich fast vollständig in Wasser löste. Beim langsamen Eindampfen der Lösung wurden bis

¹⁾ Z. anorg. Ch. 24, 369 (1900).

0,3 cm lange rhomboedrische Krystalle von folgender Zusammensetzung erhalten:

$(\text{NaPO}_3)_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$	Ber. P_2O_5 51,45	Na_2O 22,45	H_2O 26,10%
	Gef. P_2O_5 51,34	Na_2O 22,66	H_2O 25,81%

Das Salz war schon nach einmaliger Krystallisation genügend rein. Die verdünnte Lösung gab mit Calcium-, Barium- und Silber-ion weder eine Fällung noch eine Komplexbildung. Die Lösung des Natriumsalzes, welche neutral reagierte, lieferte bei der Verdrängungstiteration die in Fig. 1 dargestellte Kurve. Diese zeigt den Charakter einer starken Säure, ohne eine Andeutung von daneben vorkommenden schwächeren Säurestufen. Hühnereiweiss gab weder in der neutralen, noch in der schwachsauren Lösung eine Fällung.

Die beobachteten Eigenschaften der Trimetaphosphorsäure werden am besten durch die Ringformel III dargestellt, welche ja auch im Hinblick auf die Bildungsweise der Molekel die wahrscheinlichste ist.

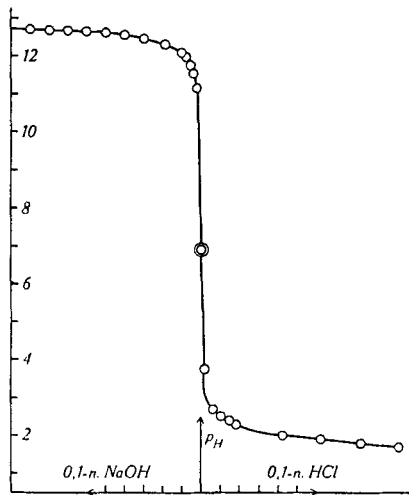
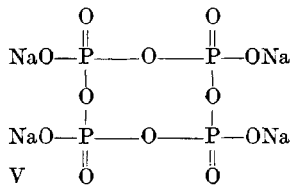


Fig. 1.
Potentiometrische Titration von Trimetaphosphat
mit 0,1-n. HCl und 0,1-n. NaOH.

3. Tetrametaphosphat: Ein ringförmiger Typ dieser Molekel sollte bei der Wasserabspaltung zwischen zwei Molekeln von Dinatriumpyrophosphat entstehen können:

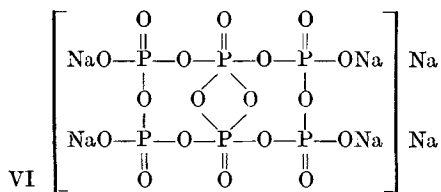


Die Säure V hätte lauter stark dissoziierende Hydroxyle und sollte auch zur Bildung von mässig stabilen Komplexen mit Calciumion und anderen zweiwertigen Kationen befähigt sein, ähnlich wie die Pyrophosphorsäure. Wahrscheinlich ist aber der vollkommen symmetrische Bau der Molekel mit nur einer Kationensphäre für die Bildung solcher Komplexe wenig geeignet.

Noch mehr als beim Trimetaphosphat, erscheint die Bildung einer kettenförmigen Molekel sehr unwahrscheinlich.

Nach den Beobachtungen von *Pascal* soll das Tetrametaphosphat nur in einem sehr engen Temperaturbereich beständig sein¹⁾. Wenn sich das Tetrametaphosphat überhaupt als reine Verbindung isolieren lässt, so reagiert es bei der Darstellung offenbar sehr leicht weiter mit Dinatriumpyrophosphat zu dem sehr stabilen Hexametaphosphat.

4. Natriumhexametaphosphat: Die Kondensation des ringförmigen Tetrametaphosphats V mit einer weitem Molekel von Dinatriumpyrophosphat muss nun einen andern Verlauf zeigen als bisher, wo die Wasserabspaltung jeweils zwischen 2 Hydroxylen von etwa gleicher, mittlerer Acidität erfolgte. Bei analog verlaufendem Kondensationsvorgang müssten jetzt nämlich 2 Molekeln NaOH zwischen dem Tetraphosphat und dem sauern Pyrophosphat abgespalten werden, was sehr unwahrscheinlich wäre. In Wirklichkeit wird nur 1 Molekel Wasser abgegeben und das restliche Na₂O, offenbar unter Erhöhung der Koordinationszahl der zentralen Phosphoratome auf 5, nach folgendem Schema in die komplexe Säure eingelagert:

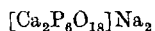


Das hinzugekommene Sauerstoffatom, welches die koordinative Wertigkeit der zentralen Phosphoratome auf 5 erhöht, bewirkt, dass nun die beiden Natriumatome in die äussere Sphäre der Molekel verlagert werden. Die entsprechenden Wasserstoffionen unterscheiden sich jetzt in charakteristischer Weise von den 4 inneren Hydroxylen. Nach den weiter oben aufgestellten Prinzipien müsste die Hexametaphosphorsäure VI zwei total dissoziierende Wasserstoffatome aufweisen neben vier mittelstark dissoziierenden Hydroxylen, ohne dass jedoch scharf gestufte Unterschiede zutage treten.

¹⁾ Vgl. hierzu die synthetischen Versuche mit röntgenometrischer Analyse des Gemisches von *K. R. Andress* und *K. Wüst*, Z. anorg. Ch. **237**, 129 (1938).

Für das Paar der schwächsten Hydroxyle kommen Dissoziationskonstanten in der Gegend von 10^{-2} in Frage, wie aus unserer früher mitgeteilten potentiometrischen Kurve zu ersehen ist¹⁾.

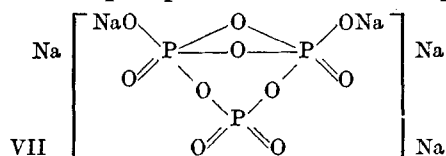
Es liegt nun auf der Hand, dass je zwei der benachbarten inneren Hydroxyle zur komplexen Bindung eines zweiwertigen Kations befähigt sein werden, da sich hierbei sechsgliedrige Ringe bilden können. In Übereinstimmung mit der Erfahrung würde das Hexametaphosphat VI den Calciumkomplex:



bilden. Weder mit einer einfachen Ringformel, noch mit einer Kettenformel lässt sich diese Komplexbildung zusammen mit dem oben erwähnten acidimetrischen Verhalten so gut ausdrücken, wie mit der Formel VI. Die Hexametaphosphorsäure VI scheint auch die wichtigste Komponente der Polymetaphosphat-Enthärtungsmittel zu sein.

5. Pentanatrium-tripolyphosphat: Nach *H. Huber*²⁾, der in neuester Zeit die Darstellung der Säure bearbeitet hat, entsteht das Salz beim Schmelzen eines äquimolaren Gemisches von Natriumpyrophosphat mit einem $\frac{1}{6}$ Mol Hexametaphosphat.

Die Vereinigung der Komponenten dürfte sich nach ähnlichen Grundsätzen vollziehen, wie die Anlagerung des Dinatriumpyrophosphats an Tetrametaphosphat zum Hexametaphosphat:



Durch die Bildung der Sauerstoffbrücken werden zwei der Phosphoratome koordinativ fünfwertig und verlegen je eines ihrer Natriumatome in die äussere Sphäre der Molekel.

Aber auch das dritte Phosphoratom, welches noch koordinativ vierwertig geblieben ist, wird in diesem Fall sein Natriumatom in die äussere Sphäre der Molekel verlegen, weil es ganz symmetrisch von Sauerstoffatomen umgeben ist und sich daher wie ein grosses, undeformierbares, einwertiges Anion verhält.

Die Tripolysäure VII sollte demnach 3 sehr stark dissoziierende Wasserstoffatome in der äusseren Sphäre aufweisen und 2 mittelstarke Hydroxyle in der inneren Sphäre, welche zur Bildung von Komplexen befähigt sein müssen. Die Fähigkeit der Tripolysäure VII zur Komplexbildung wäre somit im Einklang mit den Befunden

¹⁾ Helv. **10**, 931 (1937).

²⁾ Z. anorg. Ch. **230**, 123 (1937); Z. angew. Ch. **50**, 323 (1937).

Analyse Nr. 1.
Einwaage = 1000 mg.

Gefundene Bestandteile			P ₂ O ₅		Na ₂ O		CO ₂		H ₂ O	
m Mole	Formel	mg	m Mole	mg	m Mole	mg	m Mole	mg	m Mole	mg
0,2725	Na ₂ CO ₃	28,90	—	—	0,2725	16,90	0,2725	12,00	—	—
0,6096	Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇	135,36	0,6096	86,61	0,6096	37,79	—	—	0,6096	10,98
0,3879	Na ₃ HP ₂ O ₇	94,66	0,3879	55,11	0,5805	35,99	—	—	0,1939	3,49
0,1050	Na ₂ HPO ₄	14,90	0,0530	7,50	0,1050	6,51	—	—	0,0530	0,95
	Summe:	273,82	1,0505	149,22	1,5676	97,19	0,2725	12,00	0,8565	15,42
	Gesamtbestimmung		4,548	646,0	5,0473	312,90	—	—	1,1100	20,00
	Rest (Metaphosphat)		3,497	496,78	3,4797	215,71	Ca-Titration:			
1,1658	(NaPO ₃) ₆	713,75	$\frac{P_2O_5}{Na_2O} = \frac{3,4975}{3,4797} = 1,005$			1,1658 m Mole (NaPO ₃) ₆ brauchen nach der Theorie				
	Feuchtigkeit	20,00				9,33 cm ³ 0,5-n. CaCl ₂				
	Total	1007,57				Korrektur für Pyrophosphat 3,00 „				
						Summe: 12,33 „				
						Gemessen+r Verbrauch: 12,70 „				

Ein weiteres Analysenmuster derselben Herkunft ergab die folgenden Resultate:
Na₂CO₃ = 29,15 mg; Na₂H₂P₂O₇ = 127,02 mg; Na₃HP₂O₇ = 48,54 mg; Na₂HPO₄ = 8,52 mg; (NaPO₃)₆ = 779,38 mg; Feuchtigkeit = 18,00 mg; Total = 1011,51 mg bei einer Einwaage von 1000 mg. Theoretischer Verbrauch von 0,5-n. CaCl₂ für den als (NaPO₃)₆ gerechneten Salzrest. = 10,19 cm³; Korrektur für das anwesende Pyrophosphat = 2,30 cm³; Summe = 12,49; Gefundener Wert bei der Titration von 1 g der ursprünglichen Substanz mit 0,5-n. CaCl₂ bei p_H = 6 = 12,30 cm³. Säure-Basenquotient für den Salzrest P₂O₅: Na₂O = 1,032.

Aus der Analyse ist zu ersehen, dass zur Herstellung des Hexametaphosphates ein um einen geringen Betrag zu alkalischer Ansatz verwendet worden ist. Eine quantitative Umsetzung zum Hexametaphosphat hat nicht stattgefunden. Die im Reaktionsprodukt verbliebenen sauren Salze sind durch einen nachträglichen Zusatz von wenig Soda kompensiert worden.

Der Umstand, dass der Salzrest das Säure-Basenverhältnis P₂O₅: Na₂O = 1,005 aufweist, zeigt, dass praktisch reines Metaphosphat entstanden ist. Für die Bildung von Pentanatriumtripolyphosphat war die Ausgangsmischung zu sauer.

Die Vergleichstitrationen mit 0,5-n. CaCl₂ lassen erkennen, dass nur das wertvolle Hexametaphosphat in dem Präparat entstanden ist und keine der niedrigeren Stufen der Metaphosphorsäuren, welche nicht zur komplexen Bindung von Calciumion befähigt sind.

Zusammenfassung.

1. Für die wichtigsten Metaphosphate und das Pentanatrium-tri-polyphosphat werden Konstitutionsformeln vorgeschlagen, welche die Stärke der Säuren und ihre Fähigkeit zur Komplexbildung zum Ausdruck bringen.

2. Es wurde reines Natriumtrimetaphosphat dargestellt und seine Verdrängungskurve mit Chlorwasserstoffsäure elektrometrisch aufgenommen. In Übereinstimmung mit der aufgestellten Konstitutionsformel erwies sich die Trimetaphosphorsäure als eine starke Säure, ohne Neigung zur Bildung von Metallkomplexen.

3. Für technisches Metaphosphat, das frei von Polyphosphaten ist, wird ein Analysengang vorgeschlagen und an Hand von zwei Zahlenbeispielen erläutert.

Laboratorium für anorganische Chemie, Eidg. Techn. Hochschule
Zürich.

163. 6-Desoxy-*d*-arabo-ascorbinsäure (*d*-Erythro-6-methyl-3-keto-pentonsäure-lacton)

von W. Th. J. Morgan¹⁾ und T. Reichstein.

(15. IX. 38.)

Zur weiteren Prüfung der Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und antiskorbutischer Wirksamkeit in der Ascorbinsäure-gruppe wurde die 6-Desoxy-*d*-arabo-ascorbinsäure (*d*-Erythro-6-methyl-3-keto-pentonsäure-lacton) (IV) synthetisiert.

Die Herstellung der als Ausgangsmaterial benötigten 2,3-Monoaceton-*d*-fructo-methylose (I) ist vor kurzem beschrieben worden²⁾. Durch vorsichtige Oxydation mit Permanganat lässt sich bei diesem Stoff die primäre Hydroxylgruppe zur Carboxylgruppe oxydieren, und es resultiert die 2,3-Monoaceton-*d*-gluco-methylosensäure (II), die in gut krystallisierter Form erhalten werden konnte. Sie wurde weiter durch ihren krystallisierten Methylester charakterisiert.

Durch Erwärmen von (II) mit wässrig-alkoholischer Salzsäure wird die Acetongruppe abgespalten. Die entstehende freie *d*-Gluco-methylosensäure (III) ist aber unter den angewandten Bedingungen nicht beständig, sondern wandelt sich dabei gleich weiter in die 6-Desoxy-*d*-arabo-ascorbinsäure (IV) um. Die Säure (III) verhält sich dabei also ganz analog wie dies für Pentosonsäuren schon früher

¹⁾ Ich danke der *Rockefeller-Foundation* für ein Fellowship, das mir die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte.

²⁾ W. Th. J. Morgan, T. Reichstein, *Helv.* **21**, 1023 (1938).