

Kondensierte Phosphate als Ionenaustauscher. I

**Das Verhalten von Lösungen der Alkalipolyphosphate
(Me^IPO₃)_x · H₂O und der ihnen entsprechenden Säure
((HPO₃)_x · H₂O) · aq
gegen Lösungen von Erdalkalichloriden**

VON ERICH THILO UND KARL HEINZ RATTAY

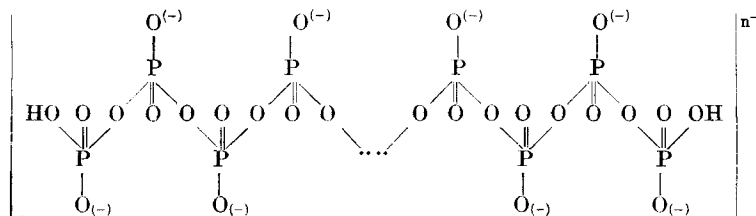
Mit 6 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es werden die Abhängigkeiten des „Kalkbindungsvermögens“ von Alkalipolyphosphatlösungen (Me^IPO₃)_x · H₂O und der ihnen entsprechenden Säure ((HPO₃)_x · H₂O) · aq mit einem mittleren Molekulargewicht von rund 50 (NaPO₃)-Gruppen im Molekül von der Konzentration der Lösungen, von der Art des Alkalis im Polyphosphat und vom Gehalt an zugesetztem Natriumchlorid durch Bestimmung der für eine bleibende Fällung von Ca-Polyphosphat benötigten Konzentrationen an Calciumchlorid ermittelt, die dabei herrschenden Gesetzmäßigkeiten beschrieben und einige Versuche über die Bindungsfähigkeit der Na-Polyphosphatlösungen für Mg-Ionen mitgeteilt. Die beobachteten Tatsachen werden als Ionenaustauschvorgänge gedeutet.

I. Einleitung

Von den kondensierten Phosphaten haben die dreifach oder höher kondensierten Polyphosphate, deren Anionen aus einer mehr oder weniger großen Zahl von linear über Sauerstoff miteinander verknüpften (PO₄)-Tetraedern bestehen¹⁾,



vielfache technische Anwendung gefunden.

¹⁾ E. THILO, a) *Angew. Chem.* **63**, 508 (1951); b) *Wiss. Ann.* **1** 294 (1952); c) *Chem. Technik* **4**, 345 (1952); d) *Angew. Chem.* **64**, 510 (1952).

Ihre bekannteste Anwendung zum „Weichmachen“ von Wasser beruht auf ihrer Eigenschaft, die Fällung schwer löslicher Erdalkalikoncarbonate beim Erhitzen von industriellen Gebrauchswässern zu verhindern.

Bisher nahm man allgemein ²⁾ an, daß diese, auch als „Kalkbindungsvermögen“ bezeichnete Eigenschaft, auf der Bildung von in Wasser leicht löslichen „Komplexen“ beruhe, ohne daß es bisher aber möglich gewesen ist, eindeutige Angaben über die Zusammensetzung dieser vermeintlichen „Komplexe“ zu erhalten.

Nachdem durch zuverlässige Konstitutionsbeweise ³⁾ sichergestellt war, daß die Polyphosphate Salze mit kettenförmigen Anionen sind und sich gezeigt hatte, daß die Fällbarkeit von Polyphosphatlösungen von der Art der fallenden Ionen und von der Gegenwart von Neutralsalzen abhängt ⁴⁾, kamen wir zu dem Schluß, daß ihre Fällungen verhindernde Wirkung nicht auf die Bildung von löslichen „Komplexsalzen“ — mit dem fallenden Kation im „Komplex“ — zurückzuführen sei, sondern daß es sich bei diesen Vorgängen um Ionenaustauschphänomene an den hochgeladenen Polyphosphatanionen handele ⁴⁾. Die Polyphosphate — so meinen wir — verhalten sich wie Permutite oder Austauschharze für Kationen und stellen hochmolekulare Salze dar, die ihrer hohen Anionenladung wegen nur noch wenig dissoziieren.

Diese Anschauung fand eine weitgehende Stütze durch Untersuchungen von U. SCHINDEWOLF und K. F. BONHOEFFER ⁵⁾ und U. SCHINDEWOLF ⁶⁾, in denen durch Potentialmessungen an Austauschermembranen und durch Leitfähigkeitsmessungen an Polyphosphatlösungen nachgewiesen war, daß die Alkalipolyphosphate in nicht sehr verdünnten wäßrigen Lösungen nur wenig (zu $\sim 25\%$) dissoziieren. Auch daß sich, den genannten Autoren ⁵⁾ zufolge, Kaliumpolyphosphate, entgegen einer allgemeinen Annahme, nur durch einen geringen Unterschied in den Dissoziationskonstanten von den entsprechenden Natriumsalzen unterscheiden (s. auch weiter unten S. 21 ff.) und daß auch die

²⁾ Vgl. neben vielen anderen Angaben z. B. K. R. ANDRESS u. K. WÜST, Z. anorg. allg. Chem. **237**, 113 (1938); H. RUDY, H. SCHLOSSER u. R. WATZEL, Angew. Chem. **53**, 525 (1940); K. KARBE u. G. JANDER, Kolloid-Beih. **54**, 1 (1943); W. TEICHERT u. K. RINMAN, Acta Chem. Scand. **2**, 225 (1948); W. TEICHERT, Ebenda **2**, 414 (1948); K. F. JAHR u. W. WENDLAND, Forschg. u. Fortschr. **24**, 3 (1948).

³⁾ E. THILO, G. SCHULZ, E. M. WICHMANN, Z. anorg. allg. Chem. **272**, 182 (1953) und frühere Arbeiten von E. THILO und Mitarbeitern.

⁴⁾ Vgl. ³⁾, Seite 190.

⁵⁾ U. SCHINDEWOLF u. K. F. BONHOEFFER, Z. Elektrochem. **57**, 216 (1953).

⁶⁾ U. SCHINDEWOLF, Z. physik. Chem. (Neue Folge) **1**, 129 (1954).

Alkylammoniumsalze, deren Kationen sicherlich nicht in einen „Komplex“ eingebaut werden können, sich den Alkalisalzen durchaus analog verhalten, sprach für unsere Anschauung.

Um endgültige Klarheit über das Verhalten der Polyphosphatlösungen zunächst in bezug auf ihr „Kalkbindungsvermögen“ zu erhalten, haben wir in einer ersten Reihe von Experimenten untersucht, von welchen Bedingungen die Fällbarkeit der Erdalkalipolyphosphate selbst durch die Chloride des Calciums und Magnesiums abhängt, die in reinem Wasser schwer löslich sind. Im folgenden wird darüber berichtet.

Weitere Untersuchungen über die Verhinderung der Fällung schwerlöslicher Erdalkalisalze mit anderen Anionen durch Polyphosphate sind im Gang und weitere Eigenschaften zur Untersuchung vorgesehen.

II. Die Beobachtungstatsachen

A. Die Ausgangsmaterialien

Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden mit Lösungen von GRAHAM'Schem Salz, dem glasig erstarrten Na-Polyphosphat (NaPO_3)_x · H₂O, und Lösungen von Kalium-, Ammonium- und Lithium-Polyphosphat, sowie der ihnen entsprechenden Säure ((HPO₃)_xH₂O) · aq durchgeführt. Die Säure wurde über einen mit H⁺-Ionen beladenen Ionenaustauscher (Wofatit F) aus Lösungen des Na-Salzes hergestellt und die anderen Alkalisalze aus der so gewonnenen Säure durch Neutralisation mit der entsprechenden Lauge in Form ihrer Lösungen gewonnen. Das GRAHAM'Sche Salz wurde durch Vorentwässern von reinstem NaH₂PO₄ · 2H₂O bei 50°, Schmelzen des so entstandenen NaH₂PO₄ · H₂O und 3stündiges Tempern der NaPO₃-Schmelze bei 650–660°C im unglasierten Porzellantiegel und Ausgießen der Schmelze in eine mit Wasser gekühlte polierte Kupferschale bereitet. Es wurde bis zur Verwendung im Exsikkator über CaCl₂ aufbewahrt. Das mittlere Molekulargewicht dieses Na-Salzes, das durch Endgruppentitration nach SAMUELSON⁷⁾, die die schwach dissoziierenden sauren OH-Gruppen an den Kettenenden der Poly-anionen erfaßt, bestimmt wurde, betrug rund 5000, einer Kettenlänge von etwa 50 NaPO₃-Gruppen pro Anion entsprechend. Durch Wiederholung der Endgruppentitration wurde jeweils kontrolliert und sichergestellt, daß bei der Herstellung der „GRAHAM-Säure“ und der aus ihr durch Neutralisation bei 0°C möglichst schnell (etwa 10 Minuten) gewonnenen anderen Alkalisalzlösungen keine merkliche hydrolytische Spaltung der Anionenketten erfolgt war. (Nach TEI-

⁷⁾ O. SAMUELSON, Svensk Kemisk Tidskr. **56**, 343 (1944).

CHERT²⁾ soll die Halbwertszeit für die hydrolytische Spaltung der Polyphosphorsäuren bei Zimmertemperatur 51,5 Stunden betragen.)

Die Bestimmung der Grenzen für das Inlösungsbleiben des Ca-Polyphosphates, hier also einer Mischung von Salzen mit polydispersen Anionen einer mittleren Kettenlänge von ~ 50 (PO_3^-) -Gruppen pro Anion geschah durch titrimetrische Bestimmung der CaCl_2 -Menge, die zu der zu untersuchenden Lösung bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlages hinzugegeben werden muß. Diese Titrationsen wurden bei Zimmertemperatur ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen in bezug auf Temperaturkonstanz durchgeführt, da die Temperatur, wie RUDY und Mitarbeiter²⁾ gezeigt haben, auf die Fällungen nur einen geringen Einfluß hat. Das Auftreten des bleibenden Niederschlages wurde visuell beobachtet. Durchgeführte Kontrollen ergaben, daß eine Beobachtung mit dem Nephelometer keine merklichen Unterschiede gegenüber der visuellen Beobachtung brachte.

B. Das Verhalten der Lösungen von GRAHAM'Schem Salz $(\text{NaPO}_3)_x \cdot \text{H}_2\text{O}$ gegen Lösungen von CaCl_2

Versetzt man eine Lösung von GRAHAM'Schem Salz mit einer Lösung von Calciumchlorid, so entsteht an der Eintropfstelle eine Trübung, die sich aber schnell wieder auflöst. Erst bei einer ganz bestimmten Menge von zur Phosphatlösung gegebener CaCl_2 -Lösung bleibt der einmal entstandene ölige Niederschlag erhalten. Er besteht aus Na-freiem, aber wasserhaltigem Calciumpolyphosphat, $(\text{Ca}(\text{PO}_3)_2)_x \cdot aq$ mit einer mittleren Anionenlänge von 50 (PO_3^-) -Gruppen. Die öligen Fällungen trocknen an der Luft zu glasigen amorphen Filmen ein.

Bei der Bildung der bleibenden Niederschläge handelt es sich um eindeutige Gleichgewichte zwischen den Lösungen und Bodenkörpern. Sie stellen sich schnell, im Verlauf von Sekunden oder höchstens Minuten ein, unabhängig davon, ob man von der Lösung oder schon gebildeten, aber noch öligen Niederschlägen ausgeht. Einmal eingetrocknete Niederschläge lösen sich nur langsam, da sie erst wieder quellen müssen.

Die Menge CaCl_2 , die notwendig ist, um den bleibenden Niederschlag zu erzeugen, hängt nicht nur von der vorgegebenen Menge an Na-Polyphosphat, sondern auch von der Konzentration der verwendeten Lösungen ab.

Trägt man die beim ersten Auftreten einer bleibenden Fällung vorliegenden Konzentrationen an Na-Polyphosphat, $(\text{NaPO}_3)_x \cdot \text{H}_2\text{O}$, im folgenden der Einfachheit halber als $[\text{NaPO}_3]$ bezeichnet, gegen die Konzentration an Calciumchlorid, im folgenden als $[\text{CaCl}_2]$ bezeichnet,

Tabelle 1

Beginn der bleibenden $(\text{Ca}(\text{PO}_3)_2)_x \cdot \text{aq}$ -Ausscheidung aus Natriumpolyphosphatlösungen in Abhängigkeit von den Konzentrationen

Vorgelegt (NaPO_3) _x		titr. mit cm^3 0,1 m	Gesamt- vol.	Konzentration in mmol/l		gef. Atom- verh.	ber. ⁸⁾ Atom- verh.	ber. ⁸⁾ Konzentration CaCl_2
cm^3	mmol/l	CaCl_2	cm^3	(NaPO_3) _x	CaCl_2	P:Ca	P:Ca	in mmol/l
40	5	0,94	40,94	4,88	2,30	2,122	2,204	2,214
40	7,5	1,32	41,32	7,26	3,20	2,27	2,295	3,163
40	10	1,70	41,70	9,60	4,07	2,36	2,361	4,066
40	13	2,15	42,15	12,34	5,10	2,42	2,423	5,093
40	16	2,59	42,59	15,00	6,075	2,47	2,471	6,070
40	20	3,15	43,15	18,55	7,30	2,54	2,525	7,347
40	25	3,90	43,90	22,80	8,88	2,57	2,579	8,841
40	30	4,55	44,55	26,95	10,20	2,64	2,624	10,271
40	40	5,98	45,98	34,8	13,00	2,68	2,693	12,922
20	50	3,68	23,68	42,2	15,55	2,715	2,747	15,362
20	60	4,34	24,34	49,3	17,80	2,77	2,791	17,664
20	80	5,65	25,65	62,4	22,00	2,84	2,858	21,833
20	100	6,90	26,90	74,3	25,65	2,895	2,910	25,533
20	120	8,15	28,15	85,3	29,0	2,94	2,951	28,905
20	140	9,45	29,45	95,0	32,1	2,96	2,983	31,847
20	160	10,70	30,70	104,2	34,9	2,99	3,012	34,594
20	180	11,90	31,90	113,8	37,3	3,02	3,036	37,154
20	200	13,00	33,00	121,2	39,4	3,08	3,058	39,633
20	250	16,20	36,20	138,2	44,7	3,095	3,100	44,580
20	300	19,00	39,00	154,0	48,7	3,16	3,134	49,138
20	350	22,17	42,17	166,0	52,5	3,16	3,158	52,531

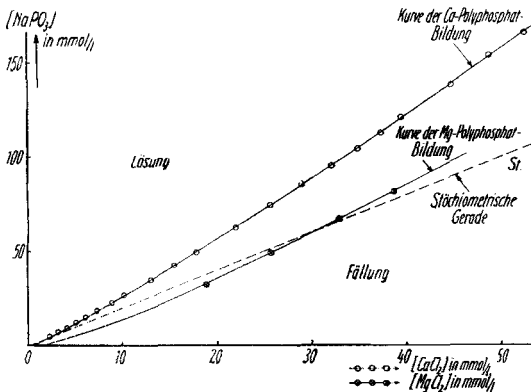


Abb. 1. Konzentrationen an $[\text{NaPO}_3]$ und $[\text{CaCl}_2]$ bzw. $[\text{NaPO}_3]$ und $[\text{MgCl}_2]$ in mmol/l im Augenblick bleibender Fällung

auf, so erhält man das in Abb. 1 wiedergegebene Diagramm, das den in Tabelle 1 zusammengestellten Meßdaten entspricht.

Man erkennt, daß mit zunehmender Konzentration an Polyphos-

⁸⁾ Die in den beiden letzten Spalten angegebenen Daten sind mit Hilfe der Gleichung $[\text{CaCl}_2] = 0,533 [\text{NaPO}_3]^{0,898}$ berechnet.

phat die in Lösung gehaltene Menge an CaCl_2 zunimmt, aber weniger als proportional. Die Kurve beginnender Fällung ist keine Gerade, sondern in Richtung zunehmender $[\text{CaCl}_2]$ -Werte konvex gekrümmt. Das entspricht der allgemein bekannten Tatsache des sogenannten „Kalkbindungsvermögens“ der

Alkalipolyphosphate, das darin besteht, Ca^{++} -Ionen an der Bildung schwer löslicher Verbindungen zu hindern und in Lösung zu halten. Die Menge an Polyphosphat, die notwendig ist, um ein g-atom Ca^{++} zu binden, wird aber mit zunehmender Konzentration

der Polyphosphatlösung größer, d. h., das relative „Kalkbindungsvermögen“ nimmt mit zunehmender Konzentration ab, und zwar im Bereich von etwa 5–170 mmol Polyphosphat/l von etwa 4,7 bis auf 3,2 mg-atom Ca pro mmol Polyphosphat (s. Tabelle 1 und Abb. 3).

Welcher Art die quantitativen Beziehungen zwischen den Konzentrationen sind, erkennt man leichter, wenn man, wie in Abb. 2 geschehen, die sich entsprechenden Daten logarithmisch aufträgt. Es ergibt sich dann eine Gerade, die der

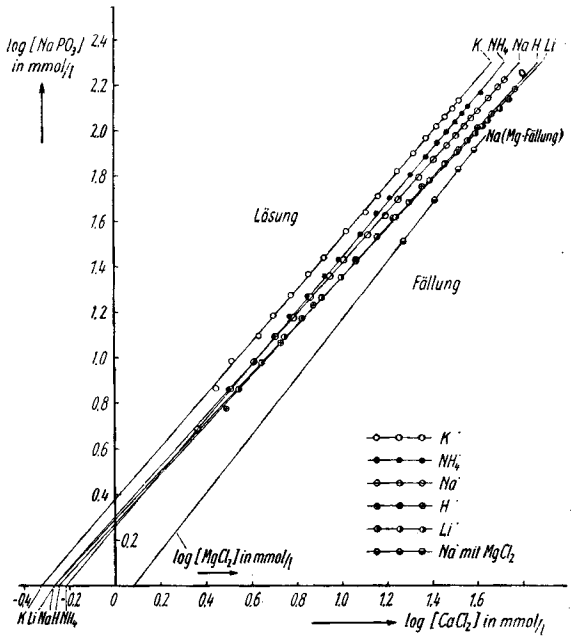


Abb. 2. Kurve des Beginns bleibender Ca-Polyphosphatfällung in logarithmischer Darstellung

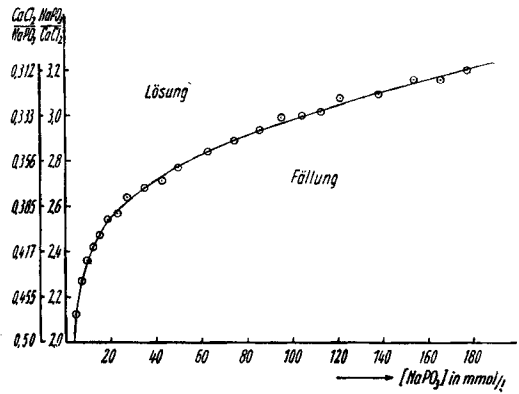


Abb. 3. Abhängigkeit des $\text{CaCl}_2:(\text{NaPO}_3)_x$ und des $(\text{NaPO}_3)_x:\text{CaCl}_2$ -Verhältnisses von der Polyphosphatkonzentration im Augenblick des Beginns bleibender Fällung

Gleichung

$$\log [\text{CaCl}_2] = b \cdot \log [\text{NaPO}_3] + k \quad (1)$$

gehört und entlogarithmiert

$$[\text{CaCl}_2] = a [\text{NaPO}_3]^b \quad \text{oder} \quad (2)$$

$$\frac{[\text{CaCl}_2]}{[\text{NaPO}_3]^b} = a \quad (2a)$$

lautet, wobei b und $k = \log a$ Konstanten sind, die für die hier verwendeten Lösungen von GRAHAM'SCHEM Salz mit einer mittleren Anionlänge von etwa 50 PO_3 -Gruppen die Werte

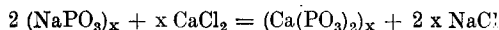
$$b = 0,898; \quad k = \log a = -0,273; \quad a = 0,533$$

haben. Hieraus geht hervor, daß die an der Fällung verhinderte Menge an Ca^{++} der Gleichung einer FREUNDLICH'SCHEN Adsorptionsisotherme der allgemeinen Form

$$x = \beta \cdot c^{\gamma}$$

gehört.

Eine stöchiometrische Beziehung, die in Abb. 1 durch eine mit St bezeichnete Gerade für den Idealfall wiedergegeben ist, bei dem pro Mol NaPO_3 ein halbes g-atom Ca der Gleichung



gemäß gebunden werden müßte, besteht ebensowenig, wie jede andere lineare Beziehung zwischen den Molzahlen an Polyphosphat und CaCl_2 .

Schon dieses Verhalten ist ein Hinweis darauf, daß es sich bei der „Kalkbindung“ des hochmolekularen Na-Polyphosphates nicht um die Bildung eines definierten „Komplexes“ handelt, sondern um kontinuierlich verlaufende Vorgänge und damit um Phänomene, die denen bei den Harz- oder mineralischen Kationenaustauschern entsprechen, nur mit dem Unterschied, daß sich die Austauschvorgänge im Falle des Polyphosphates in homogener, bei den üblichen Austauschern in heterogener Phase abspielen. Würde es sich dabei um die Bildung definierter Komplexverbindungen handeln, dann müßten die Löslichkeitskurven Knicke aufweisen und Abschnitte zeigen, die den betreffenden Bodenkörpern entsprechen.

In welchem Maße sich das „Kalkbindungsvermögen“, das hier durch die pro mmol Polyphosphat/l maximal in Lösung gehaltene Menge in mmol Ca/l wiedergegeben wird, ändert, erkennt man aus Tabelle 1 und Abb. 3, aus denen hervorgeht, daß es mit zunehmender Konzentration an Polyphosphat zunächst steil, dann zunehmend schwächer abnimmt. Anders gesagt, wird die Zahl der zur Bindung eines mmol Ca notwendigen mmole Polyphosphat mit zunehmender Konzen-

tration an Polyphosphat zunächst schnell und dann immer langsamer größer. Der Wert $2 \text{NaPO}_3 : 1 \text{CaCl}_2$, der der Zusammensetzung des Niederschlages entspricht, ist in keiner Weise ausgezeichnet. Im Fall der nicht erreichbaren unendlichen Verdünnung würden die Verhältnisse $\text{Ca}:\text{P} = 1,88$ und $\text{P}:\text{Ca} = 0,533$ vorliegen, was sich aus Gl. (1) durch Extrapolation der $[\text{NaPO}_3]$ -Werte auf Null ergibt.

C. Das Verhalten anderer Alkalipolyphosphate $(\text{Me}^1\text{PO}_3)_x \cdot aq$ und der ihnen entsprechenden Säure $(\text{HPO}_3)_x \cdot aq$ gegen Lösungen von Calciumchlorid

Führt man ganz entsprechende Versuche mit den anderen, nach dem oben S. 15ff. angegebenen Verfahren hergestellten hochmolekularen Alkaliphosphaten und der ihnen entsprechenden Säure durch, so ergeben sich die in Tabelle 2–5 zusammengestellten Daten, die graphisch in Abb. 4 und für kleine Konzentration in vergrößertem Maßstab in Abb. 5 wiedergegeben sind.

Man erkennt, daß das Verhalten der anderen Alkalipolyphosphate dem des Na-Polyphosphates durchaus analog ist. Für sie gelten dieselben Gleichungen 1–2a. Auch bei ihnen bestehen lineare Beziehungen zwischen den Logarithmen der Konzentrationen an Polyphosphat und Calciumchlorid bzw. FREUNDLICHSCHE Adsorptionsisothermen. Nur die — am besten aus Abb. 2 zu ermittelnden — Konstanten haben andere

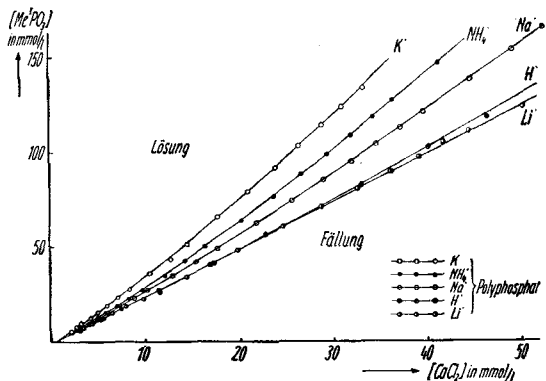


Abb. 4. Die Abhängigkeit des Beginns bleibender Niederschläge von Ca-Polyphosphat aus Lösungen der Alkalipolyphosphate und der ihnen entsprechenden Säure in Abhängigkeit von den Konzentrationen an CaCl_2 und Polyphosphat

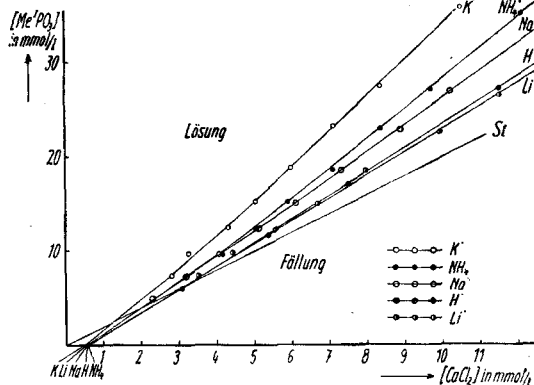


Abb. 5. Wie Abb. 4, im Gebiet kleiner Konzentrationen 5fach vergrößert dargestellt

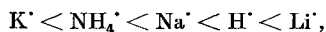
Tabelle 2

Beginn der bleibenden $(\text{Ca}(\text{PO}_3)_2)_x \cdot \text{aq}$ -Ausscheidung aus Kaliumpolyphosphatlösungen in Abhängigkeit von den Konzentrationen

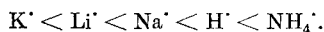
Vorgelegt (KPO_3) _x		titriert mit cm^3	Gesamt- volumen	Konzentration in mmol/l		gef. Atom- verh.	ber. ⁹⁾ Atom- verh.
cm^3	mmol/l	0,1m CaCl_2	cm^3	(KPO_3) _x	CaCl_2	P:Ca	P:Ca
40	7,5	1,15	41,15	7,29	2,795	2,61	2,775
40	10	1,35	41,35	9,68	3,265	2,96	2,879
40	13	1,80	41,80	12,43	4,30	2,89	2,974
40	16	2,10	42,10	15,20	4,98	3,05	3,052
40	20	2,54	42,54	18,80	5,97	3,15	3,138
40	25	3,05	43,05	23,22	7,09	3,28	3,225
40	30	3,65	43,65	27,50	8,36	3,29	3,296
40	40	4,70	44,70	35,80	10,50	3,41	3,411
20	50	2,92	22,92	43,65	12,75	3,42	3,500
20	60	3,40	23,40	51,30	14,53	3,53	3,574
20	80	4,30	24,30	65,85	17,70	3,72	3,692
20	100	5,28	25,28	79,10	20,90	3,78	3,781
20	120	6,20	26,20	91,70	23,70	3,87	3,854
20	140	7,15	27,15	103,2	26,34	3,92	3,914
20	160	8,07	28,07	114,0	28,75	3,97	3,965
20	180	8,92	28,92	124,5	30,85	4,04	4,010
20	200	9,88	29,88	134,0	33,10	4,05	4,049

Werte als beim Natrium-Polyphosphat. Sie sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Diese Daten zeigen, daß das molare „Kalkbindungsvermögen“ für die verschiedenen Alkalipolyphosphate verschieden ist und daß sich außerdem ihre Reihenfolge in Richtung größeren Kalkbindungsvermögens mit der Konzentration an Polyphosphat und an CaCl_2 ändert. Bei einer Konzentration von rund 3 bis 4 mmol/l und höher gilt für das Bindevermögen die Reihenfolge



bei kleineren Konzentrationen die allerdings nicht mit ebenso großer Sicherheit anzugebende Reihenfolge



⁹⁾ Die Werte dieser Spalte sind mit Hilfe der Formel $[\text{CaCl}_2] = 0,4664 [\text{KPO}_3]^{0,8702}$ berechnet.

Tabelle 3

Beginn der bleibenden $(\text{Ca}(\text{PO}_3)_2)_x \cdot \text{aq}$ -Ausscheidung aus Ammoniumpolyphosphatlösungen in Abhängigkeit von den Konzentrationen

Vorgelegt $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_x$		titriert mit cm^3 0,1 m	Gesamt- volumen	Konzentration in mmol/l		gef. Atom- verh.	ber. ¹⁰⁾ Atom- verh.
cm^3	mmol/l	CaCl_2	cm^3	$(\text{NH}_4\text{PO}_3)_x$	CaCl_2	P:Ca	P:Ca
40	7,5	1,30	41,30	7,26	3,15	2,30	2,249
40	10	1,73	41,73	9,58	4,15	2,31	2,348
40	13	2,13	42,13	12,33	5,05	2,44	2,442
40	16	2,49	42,49	15,10	5,87	2,57	2,520
40	20	3,05	43,05	18,60	7,08	2,63	2,603
40	25	3,65	43,65	22,90	8,36	2,74	2,688
40	30	4,30	44,30	27,10	9,71	2,79	2,760
40	40	5,52	45,52	35,15	12,10	2,90	2,873
20	50	3,30	23,30	42,9	14,17	3,03	2,964
20	60	3,90	23,90	50,2	16,32	3,08	3,037
20	80	5,07	25,07	63,8	20,2	3,16	3,152
20	100	6,16	26,16	76,5	23,6	3,24	3,242
20	120	7,20	27,20	88,3	26,5	3,33	3,316
20	140	8,33	28,33	99,0	29,4	3,37	3,375
20	160	9,35	29,35	109,0	31,9	3,42	3,426
20	180	10,40	30,40	118,4	34,2	3,46	3,470
20	200	11,40	31,40	127,4	36,3	3,51	3,510
20	250	14,00	34,00	147	41,2	3,57	3,589

Von besonderem Interesse ist aber die Tatsache, daß die hochmolekulare Polyphosphorsäure in ihrem Verhalten CaCl_2 -Lösungen gegenüber keinerlei Sonderstellung einnimmt und dem ihrer Alkalisalze durchaus analog ist. Es erscheint uns dies als ein Beweis dafür, daß das „Kalkbindungsvermögen“ nicht auf der Bildung definierter „Komplexe“ beruht, denn Komplexe, in denen Wasserstoff an ein Zentralatom komplex gebunden ist, sind selten und stets von besonderer Art. Die Polyphosphorsäure verhält sich vielmehr wie ein mit H^+ -Ionen beladener Kationenaustauscher, nur mit dem Unterschied, daß ihre H^+ -Ionen zu einem Teil frei in die Lösungen hineindiffundieren.

Das „Kalkbindungsvermögen“ der Polyphosphorsäure ähnelt im Bereich von Konzentrationen von etwa 4 mmol (HPO_3) und höher am meisten dem des Li-Polyphosphates, das das größte „Kalkbindungsvermögen“ von allen Alkalipolyphosphaten hat.

¹⁰⁾ Die Werte dieser Spalte sind mit Hilfe der Formel $[\text{CaCl}_2] = 0,6051 [\text{NH}_4\text{PO}_3]^{0,8416}$ berechnet.

Tabelle 4

Beginn der bleibenden $(\text{Ca}(\text{PO}_3)_2)_x$ -aq-Ausscheidung aus Lithiumpolyphosphatlösungen in Abhängigkeit von den Konzentrationen

Vorgelegt (LiPO_3) _x		titriert mit cm^3 0,1 m CaCl_2	Gesamt- volumen cm^3	Konzentration in mmol/l		gef. Atom- verh. P:Ca	ber. ¹¹⁾ Atom- verh. P:Ca
cm^3	mmol/l			(LiPO_3) _x	CaCl_2		
40	7,5	1,45	41,45	7,245	3,50	2,07	2,125
40	10	1,85	41,85	9,55	4,42	2,16	2,16
40	13	2,35	42,35	12,30	5,55	2,22	2,193
40	16	2,85	42,85	14,93	6,65	2,25	2,218
40	20	3,45	43,45	18,44	7,95	2,32	2,246
40	25	4,40	44,40	22,55	9,92	2,27	2,273
40	30	5,20	45,20	26,55	11,50	2,31	2,295
40	40	6,70	46,70	34,25	14,35	2,39	2,33
20	50	4,16	24,16	41,45	17,25	2,40	2,356
20	60	4,94	24,94	48,15	19,80	2,43	2,377
20	80	6,53	26,53	60,30	24,60	2,45	2,409
20	100	8,03	28,03	71,30	28,65	2,49	2,432
20	120	9,68	29,68	80,80	32,60	2,48	2,45
20	140	11,29	31,29	89,50	36,10	2,48	2,465
20	160	12,90	32,90	97,25	39,20	2,48	2,477
20	180	14,31	34,31	105,0	41,75	2,51	2,489
20	200	16,0	36,0	111,0	44,45	2,50	2,500
20	250	20,1	40,1	124,8	50,15	2,49	2,514
10	300	12,0	22,0	136,4	54,55	2,50	2,527

Bemerkenswert ist, daß in bezug auf das K' -, Na' - und Li -Polyphosphat die Reihenfolge des „Kalkbindungsvermögens“



bei Konzentrationen über 4 mmol/l entgegengesetzt zu der Reihenfolge ihrer scheinbaren „Dissoziationsgrade“ in 0,01 m Lösung ist, die SCHINDEWOLF und BONHOEFFER⁵⁾ zu ungefähr

Polyphosphat	K'	Na'	Li'
„Dissoziationsgrad“ in 0,01 m Lösung	0,32	0,23	0,19

bestimmten.

¹¹⁾ Die Werte dieser Spalte sind mit Hilfe der Formel $[\text{CaCl}_2] = 0,5280 [\text{LiPO}_3]^{0,9413}$ berechnet.

Tabelle 5

Beginn der bleibenden (Ca(PO₃)₂)_x · aq-Ausscheidung aus Polyphosphorsäurelösungen in Abhängigkeit von den Konzentrationen

Vorgelegt (HPO ₃) _x		titriert mit cm ³ 0,1 m CaCl ₂	Gesamt- volumen	Konzentration in mmol/l		gef. Atom- verh.	ber. ¹²⁾ Atom- verh.
cm ³	mmol/l	CaCl ₂	cm ³	(HPO ₃) _x	CaCl ₂	P:Ca	P:Ca
40	5	1,27	41,27	5,95	3,08	1,932	2,051
40	10	2,27	42,27	11,60	5,37	2,160	2,160
40	15	3,24	43,24	17,02	7,49	2,272	2,225
40	25	5,20	45,20	27,15	11,50	2,361	2,307
40	40	8,15	48,15	40,80	16,92	2,411	2,381
20	60	5,89	25,89	56,80	22,75	2,497	2,443
20	100	9,80	29,80	82,25	32,90	2,500	2,514
20	140	13,42	33,42	102,7	40,15	2,558	2,558
20	180	17,30	37,30	118,3	46,40	2,550	2,586
10	250	12,04	22,04	139,1	54,65	2,545	2,619
10	300	14,20	24,20	152,1	58,70	2,591	2,637

Tabelle 6

Werte der Konstanten b, $K = \log a$ und a der Gleichungen $\log [CaCl_2] + b \cdot \log [MePO_3] + k$ und $[CaCl_2] = a [MePO_3]^b$ für die verschiedenen Alkalipolyphosphate und die ihnen entsprechende Polyphosphorsäure, in der bei 0,01 m CaCl₂-Lösung beobachteten Reihenfolge der Kationen

Kation	b	k = log a	a	$\frac{1}{a}$
K ⁺	0,8702	-0,3312	0,4664	2,144
NH ₄ ⁺	0,8446	-0,2181	0,6051	1,652
Na ⁺	0,8985	-0,2730	0,5333	1,875
H ⁺	0,9225	-0,2520	0,5598	1,787
Li ⁺	0,9413	-0,2773	0,5280	1,894

Tabelle 6a

Die entsprechenden Konstanten für das Verhalten von Na-Polyphosphat gegen Lösungen von MgCl₂

Kation	b	k = log a	a	$\frac{1}{a}$
Na ⁺	0,798	+0,077	1,194	0,838

¹²⁾ Die Werte dieser Spalte sind mit Hilfe der Formel $[CaCl_2] = 0,5598 [HPO_3]^{0,9225}$ berechnet.

D. Das Verhalten des GRAHAM'Schen Salzes zu Lösungen von $MgCl_2$

In bisher nur orientierenden Versuchen wurde auch das Verhalten von Na-Polyphosphatlösungen gegenüber Lösungen von Magnesiumchlorid untersucht. Das Auftreten eines bleibenden Mg-Polyphosphatniederschlages gehorcht (s. Tabelle 7 und Abb. 1 und 2) allem Anschein nach ebenfalls einer linearen logarithmischen Beziehung bzw. einer FREUNDLICH'Schen Adsorptionsisotherme. Die entsprechenden Konstanten sind in Tabelle 6a S. 25 angegeben. Aus den Abbildungen erkennt man, daß die Polyphosphate mehr Mg^{++} als Ca^{++} in Lösung zu halten vermögen, bei Konzentrationen unterhalb 0,03 mmol Polyphosphat sogar erheblich mehr als dem stöchiometrischen Verhältnis 1 $Mg:2 NaPO_3$ entspricht und im Fall unendlicher Verdünnung schließlich noch mehr als 1 Mg^{++} pro 1 $NaPO_3$.

Tabelle 7

Beginn der bleibenden $(Mg(PO_4)_2)_x \cdot aq$ -Ausscheidung aus Natriumpolyphosphatlösungen in Abhängigkeit von den Konzentrationen

Vorgelegt ($NaPO_3$) _x		titriert mit cm^3 0,1 m $MgCl_2$	Gesamt- volumen	Konzentration in mmol/l		gef. Atom- verh.	ber. Atom- verh.
cm^3	mmol/l	cm^3	cm^3	($NaPO_3$) _x	$MgCl_2$	P:Mg	P:Mg
25	40	5,8	30,8	32,5	18,85	1,724	1,746
30	67	10,38	40,38	49,5	25,7	1,93	1,908
20	100	9,8	29,8	67,1	32,9	2,04	2,034
30	189	18,9	48,9	81,8	38,65	2,12	2,121

E. Der Einfluß von NaCl-Zusatz auf das Verhalten der Na-Polyphosphatlösungen $CaCl_2$ -Lösungen gegenüber

Wenn es sich beim „Inlösunghalten“ von Erdalkalitionen durch Alkalipolyphosphate um Austauschvorgänge handelt, dann ist zu erwarten, daß die Gegenwart von Alkaliionen in der Lösung einen Einfluß auf das Auftreten einer bleibenden Fällung hat. Das ist der Fall, aber für diese Lösungen gelten die Gln. (1) und (2) nicht mehr, denn auch im logarithmischen Maß aufgetragen ergeben sich keine Geraden, sondern S-förmige Kurven. Aus Tabelle 8a, b, c und Abb. 6, die die Beziehungen zwischen den numerischen Werten der Konzentration an Polyphosphat und $CaCl_2$ wiedergeben, erkennt man, daß bei Konzentrationen von rund 15 mmol Polyphosphat an das „Kalkbindungsvermögen“ mit steigender Konzentration und wachsendem $NaCl:(NaPO_3)_x$ -Verhältnis immer stärker abnimmt.

Tabelle 8a

Beginn der bleibenden $(\text{Ca}(\text{PO}_3)_2)_x \cdot \text{aq}$ -Ausscheidung aus Natriumpolyphosphatlösungen bei Gegenwart von Natriumchlorid ($\text{NaCl}:\text{NaPO}_3 = 1:1$) in Abhängigkeit von den Konzentrationen

Vorgelegt			titriert mit cm^3 0,1 m CaCl_2	Gesamt- volumen cm^3	Konzentration in mmol/l		
$(\text{NaPO}_3)_x$ cm^3	NaCl mmol/l	NaCl mmol/l			$(\text{NaPO}_3)_x$	CaCl	NaCl
40	5	5	0,96	40,96	4,88	2,345	4,88
40	7,5	7,5	1,31	41,31	7,26	3,17	7,26
40	10	10	1,70	41,70	9,60	4,075	9,60
40	13	13	2,13	42,13	12,36	5,05	12,36
40	16	16	2,60	42,60	15,01	6,10	15,01
40	20	20	3,15	43,15	18,55	7,30	18,55
40	25	25	3,84	43,84	22,80	8,75	22,80
40	30	30	4,50	44,50	26,96	10,11	26,94
40	40	40	5,82	45,82	34,90	12,72	34,90
20	50	50	3,60	23,60	42,40	15,25	42,40
20	60	60	4,21	24,21	49,55	17,38	49,55
20	80	80	5,38	25,38	63,10	21,21	63,10
20	100	100	6,54	26,54	75,40	24,65	75,40
20	120	120	7,75	27,75	86,50	28,00	86,50
20	140	140	8,86	28,86	97,00	30,70	97,00
20	160	160	10,05	30,05	106,5	33,45	106,5
20	180	180	11,01	31,01	116,0	35,50	116,0
20	200	200	12,09	32,09	124,6	37,70	124,6
20	250	250	14,70	34,70	144,2	42,35	144,2
20	300	300	17,20	37,20	161,4	46,20	161,4

Bei kleinen Konzentrationen an Polyphosphat (zwischen ~ 1 und 10 mmol Polyphosphat/l) hat NaCl -Zusatz aber eine gegenteilige Wirkung, das Kalkbindungsvermögen wird größer, und zwar um so größer, je größer das $\text{NaCl}:(\text{NaPO}_3)_x$ -Verhältnis wird. Bei extrem kleinen Konzentrationen scheint es aber wieder abzusinken. Auch das Verhalten von Lösungen mit

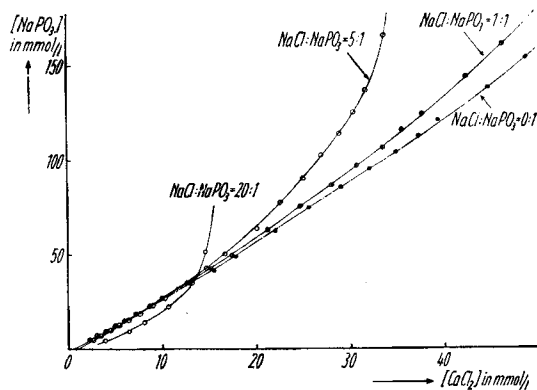


Abb. 6. Abhängigkeit des Beginns bleibender Fällung von $(\text{Ca}(\text{PO}_3)_2)_x \cdot \text{aq}$ aus NaCl -haltigen Lösungen von Alkalipolyphosphat

Tabelle 8b

Beginn der bleibenden $(\text{Ca}(\text{PO}_3)_2)_x \cdot \text{aq}$ -Ausscheidung aus Natriumpolyphosphatlösungen bei Gegenwart von Natriumchlorid ($\text{NaCl}:\text{NaPO}_3 = 5:1$) in Abhängigkeit von den Konzentrationen

Vorgelegt $(\text{NaPO}_3)_x$		NaCl mmol/l	titriert mit cm^3 0,1 m CaCl_2	Gesamt- volumen cm^3	Konzentration in mmol/l		
cm^3	mmol/l				$(\text{NaPO}_3)_x$	CaCl_2	NaCl
40	5	2,5	1,12	41,12	4,85	2,72	24,25
40	7,5	37,5	1,45	41,45	7,25	3,50	36,25
40	10	50	1,87	41,87	9,55	4,46	47,75
40	13	65	2,30	42,30	12,30	5,44	61,50
40	16	80	2,75	42,75	14,98	6,44	74,90
40	20	100	3,30	43,30	18,50	7,62	94,00
40	25	125	3,95	43,95	22,80	8,99	114,0
40	30	150	4,61	44,61	26,90	10,33	134,5
40	40	200	5,80	45,80	34,90	12,66	174,5
20	50	250	3,45	23,45	42,60	14,70	213,0
20	60	300	4,00	24,00	50,0	16,66	250,0
20	80	400	5,04	25,04	63,8	20,10	319,0
20	100	500	5,84	25,84	77,3	22,60	386,5
20	120	600	6,65	26,65	90,0	25,00	450,0
20	140	700	7,35	27,35	102,4	26,90	512
20	160	800	8,04	28,04	114,0	28,68	570
20	180	900	8,70	28,70	125,4	30,33	627
20	200	1000	9,25	29,25	136,8	31,60	684
20	250	1250	10,12	30,12	166,0	33,60	830

Tabelle 8c

Beginn der bleibenden $(\text{Ca}(\text{PO}_3)_2)_x \cdot \text{aq}$ -Ausscheidung aus Natriumpolyphosphatlösungen bei Gegenwart von Natriumchlorid ($\text{NaCl}:\text{NaPO}_3 = 20:1$) in Abhängigkeit von den Konzentrationen

Vorgelegt $(\text{NaPO}_3)_x$		NaCl mmol/l	titriert mit cm^3 0,1 m CaCl_2	Gesamt- volumen cm^3	Konzentration in mmol/l		
cm^3	mmol/l				$(\text{NaPO}_3)_x$	CaCl_2	NaCl
40	5	100	1,64	41,64	4,80	3,94	96,0
40	10	200	2,77	42,77	9,35	6,48	187,0
40	15	300	3,55	43,55	13,78	8,15	275,6
40	25	500	4,80	44,80	22,32	10,71	446,4
40	40	800	6,05	46,05	34,74	13,14	754,8
20	60	1200	3,42	23,42	51,24	14,60	1024,8

NaCl-Zusatz spricht für den Austauschcharakter der hier in Rede stehenden Vorgänge.

Bei noch höheren Konzentrationen an $(\text{NaPO}_3)_x$ als 60 mmol/l macht sich infolge der hohen NaCl-Konzentration der Aussalzeffekt störend bemerkbar!

F. Zusammenfassung

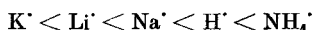
Faßt man die oben beschriebenen Beobachtungen kurz zusammen, so zeigt sich:

Die Fähigkeit der Alkalipolyphosphate, die Bildung von unlöslichem Ca-Polyphosphat $(\text{Ca}(\text{PO}_3)_2)_x \cdot \text{aq}$ zu verhindern — ausgedrückt durch das „Kalkbindungsvermögen“, das angibt, wieviel Mole Polyphosphat (als $\text{Me}^{\text{I}}\text{PO}_3$ berechnet) benötigt werden, um 1 g-atom Ca^{II} -Ionen in Lösung zu halten — hängt von einer ganzen Reihe von Faktoren ab.

In Lösungen, die 4 oder mehr mmole/l Alkalipolyphosphat enthalten, wie folgt:

1. Mit der Verdünnung an Polyphosphat nimmt es kontinuierlich zu.
2. Es wächst in der Reihe $\text{K}^{\text{I}} < \text{NH}_4^{\text{I}} < \text{Na}^{\text{I}} < \text{H}^{\text{I}} < \text{Li}^{\text{I}}$; dabei nehmen die Wasserstoffionen keine Sonderstellung ein.
3. Ein Zusatz von NaCl vermindert das Kalkbindungsvermögen ebenfalls kontinuierlich.
4. Das Bindungsvermögen für Mg^{II} -Ionen ist größer als das für Ca^{II} -Ionen.

Bei kleinen Konzentrationen zwischen ~ 1 und 10 mmol/l an Polyphosphat ändert sich die Reihenfolge der Alkalipolyphosphate in bezug auf ihr Bindungsvermögen für Ca^{II} -Ionen so, daß diese Reihe dann

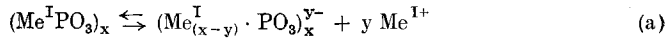


zu lauten scheint. Ein Zusatz von NaCl wirkt in diesem Gebiet zunächst erhöhend auf das Kalkbindungsvermögen.

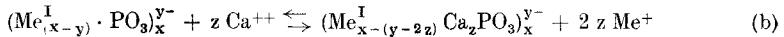
III. Allgemeine Schlußbemerkungen

Für das oben zusammengestellte Beobachtungsmaterial eine befriedigende und quantitative theoretische Deutung zu geben, ist uns bisher nicht gelungen. Eine nur als qualitativ zu betrachtende Übersicht erhält man mit der Annahme, daß das bei der Kalkbindung der Polyphosphatlösungen wirksame Agens eine Reihe polymerhomologer „partieller“ Ionen der hochpolymeren Salze sind, die sich durch elek-

trolytische Dissoziation gemäß dem Schema



bilden und die dann in Austauschgleichgewichte



mit den Erdalkaliionen in der Lösung eintreten.

Die Dissoziationsreaktionen vom Typus a gehorchen dem Massenwirkungsgesetz, die Austauschreaktionen vom Typus b dagegen Adsorptionsisothermen. Beide Reaktionstypen müssen durch die einzelnen wirksamen Faktoren in verschiedener Richtung und in verschiedenem Ausmaß beeinflusst werden.

In vereinfachender Übersicht etwa in folgendem Sinne:

Beeinflussender Faktor	Für die Dissoziationsreaktionen Typ a)	Für die Austauschreaktionen Typ b)
Verdünnung	günstig	Mit verschiedener Potenz günstig für Herstellung der austauschfähigen Anionen, ungünstig wegen Bildung freibeweglicher Kationen
Zunehmender Dissoziationsgrad der Me^{I} -Polyphosphate	günstig	
NaCl-Zusatz	ungünstig	ungünstig
Ersatz von Ca^{++} durch Mg^{++}		günstig ?

Mit Hilfe dieser, allerdings nur sehr summarischen Überlegungen ließe sich mit geeigneten Koeffizienten und Exponenten in großen Zügen das gefundene Tatsachenmaterial deuten. Nicht zu deuten ist damit aber, warum sich bei kleinen Konzentrationen (zwischen rund 1 und 10 mmol/l) an Polyphosphat die Reihenfolge im Kalkbindungsvermögen der verschiedenen Alkalipolyphosphate ändert und sich die Wirkung des zugesetzten NaCl umkehrt.

Hierbei spielen Feinheiten eine Rolle, die bisher nicht zu übersehen sind, aber mit folgenden zwei Tatsachen in Zusammenhang stehen dürften:

1. Erfahrungsgemäß sind in bezug auf ihren Kationengehalt „gemischte Polyphosphate“ jeweils sehr viel leichter löslich, als die reinen Endglieder. — Während z. B. reines kristallisiertes Na- und K-Polyphosphat für sich in reinem Wasser praktisch unlöslich sind, wird eine

Mischung aus ihnen von Wasser aufgenommen¹³⁾. Außerdem können alle in reinem Wasser schwer löslichen Polyphosphate auf Grund von Beobachtungen von TAMMANN und vielen späteren Angaben zufolge, durch Behandeln mit Lösungen von Salzen anderer Kationen in Lösung gebracht werden. Schließlich scheinen optimale Mischungsverhältnisse von Kationen in Polyphosphaten in bezug auf die Löslichkeit der „gemischten Salze“ zu bestehen. Im Falle des (K, Na)-Polyphosphates dürfte, eigenen Beobachtungen zufolge, das im Verhältnis Na:K = 1:1 gemischte Salz am leichtesten löslich sein.

2. Bei allen Betrachtungen wäre zu berücksichtigen, daß die hochmolekularen Kettenanionen der Polyphosphate, wie alle hochmolekularen Polysalze mit Kettenanionen in konzentrierterer wäßriger Lösung geknäuel vorliegen und im Knäuel Wasser einschließen, das dem Quellungswasser der Harzaustauscher entsprechen würde. Bei Verdünnung nehmen die Anionen zunehmend gestreckte Formen an, die sicher anders begrenzte Wasserhüllen mit sich führen und in denen die Dissoziationsvorgänge nicht mehr dieselben sein werden, wie im verknäuelten Molekül. Aus beiden Formen gelangen aber im Gegensatz zu Harzaustauschern Kationen in die Lösung, was SCHINDEWOLF⁶⁾ durch Aktivitäts- und Leitfähigkeitsmessungen bewiesen hat. Durch NaCl-Zusatz wird, wie uns Herr SCHINDEWOLF freundlichst mitteilte, auch der scheinbare Dissoziationsgrad der Na-Polyphosphate herabgedrückt.

Bei der „Kalkbindung“ durch Alkalipolyphosphate spielen somit eine ganze Reihe von z. T. antagonistisch wirkenden Vorgängen eine Rolle, die quantitativ zu erfassen — vorerst wenigstens — noch schwieriger sein dürfte, als die Aufstellung einer lückenlosen Theorie der Austauschvorgänge an Harzaustauschern, die bisher auch noch nicht gelungen ist. Dennoch aber halten wir alle bisher bekannten Tatsachen für Argumente zugunsten der Annahme, daß es sich bei der „Kalkbindung“ der Polyphosphate um Ionenaustauschphänomene handelt, die ihrem Wesen nach mit dem Salzcharakter der Stoffklasse dieser hochmolekularen linearpolymeren Substanzen und ihrer nur partiellen Dissoziierbarkeit zusammenhängen.

Auf das Hauptargument, das zugunsten der Komplexsalztheorie angeführt wird, das Ergebnis der konduktometrischen Titration, derzufolge sich die Leitfähigkeit der Alkalipolyphosphatlösungen bei Zugabe von Erdalkaliacetaten, bei einem $(\text{Ca}:\text{PO}_3)$ -Verhältnis von 1:4 sprunghaft ändern, werden wir demnächst eingehen.

¹³⁾ H. HUBER, DRP. 743 002, 1943; E. P. PARTRIDGE, USA. Pat. 2 582 353, 1952.

Herrn GÜNTER ENGEL danken wir für die unermüdliche saubere Durchführung der sehr zahlreichen Messungen.

Berlin-Adlershof, Institut für anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juni 1954.