

Einige Beobachtungen über die Viskosität von Lösungen des KURROLSchen Salzes $(\text{KPO}_3)_x$ in Abhängigkeit von den Herstellungsvoraussetzungen

VON W. DEWALD unter Mitarbeit von H. SCHMIDT

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die Viskosität von Lösungen des sogenannten KURROLSchen Kaliumsalzes $(\text{KPO}_3)_x$ ist nicht nur abhängig von den Herstellungsbedingungen, insbesondere der Temperaturführung, sowie vom genauen Molverhältnis $\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ des Ausgangsmaterials und — hierdurch bedingt — vom Grad der Vernetzung der Polyphosphatketten, sondern auch von der Anwesenheit geringer Verunreinigungen. So läßt sich der höchstviskose Typ nur aus völlig arsenfreien Ausgangsprodukten darstellen. Arsen (V) wird in die Polyphosphatanionen eingebaut. Beim Behandeln mit Wasser hydrolysiert Arsen (V) momentan als Orthoarsenat heraus, wodurch Kettenbruch eintritt, und man erhält Lösungen von geringerer Viskosität, was schon merklich ist, wenn auf 10^6 Atome P 1 Atom Arsen kommt. Hieraus wird geschlossen, daß der durchschnittliche Kondensationsgrad der Polyphosphatanionen im höchstviskosen KURROLSchen Kaliumsalz mindestens von der Größenordnung 10^6 sein muß.

Die sog. KURROLSchen Salze $(\text{MePO}_3)_x$, in der Literatur noch meist als Metaphosphate bezeichnet, sind nach den grundlegenden Untersuchungen von THILO und Mitarbeitern¹⁾ Polyphosphate, also kettenförmig kondensierte Phosphate der allgemeinen Formel $\text{Me}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ bzw. $\text{Me}_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$. Mit ihrem hohen Kondensationsgrad von 1000 und weit darüber stellen sie nach dem heutigen Stand der Wissenschaft die Endglieder der Reihe der Polyphosphate dar.

Das besonders leicht zugängliche KURROLSche Kaliumsalz, das man beispielsweise durch Schmelzen von Monokaliumorthophosphat und langsames Abkühlen der Schmelze darstellen kann, ist bekanntlich in Wasser praktisch unlöslich, löst sich dagegen bei Gegenwart von Natrium-Ionen unter Bildung mehr oder weniger hochviskoser Lösungen auf. Über die Viskosität solcher Lösungen in Abhängigkeit von der Herstellungsart, insbesondere der Temperatur, auf die das Ausgangs-

¹⁾ E. THILO u. Mitarbeiter, „Die chemische Technik“ 4, 345 (1952).

produkt erhitzt wurde, berichten PASCAL²⁾ sowie MALMGREN und LAMM³⁾. Diese Angaben widersprechen einander zum Teil. In jüngster Zeit haben PFANSTIEL und ILER⁴⁾ gezeigt, daß sich die Anionengröße im KURROLSalz und damit auch die Viskosität seiner Lösungen sehr stark mit kleinsten Schwankungen im Molverhältnis $K_2O:P_2O_5$ ändert. Es liegt ein äußerst scharf ausgeprägtes Maximum der Viskosität vor, wenn das Molverhältnis $K_2O:P_2O_5$ ein wenig kleiner als 1:1 ist. Die Autoren erklären das so: Solange das Molverhältnis den Wert 1:1 nicht unterschreitet, liegen, gegebenenfalls neben Kaliumtriphosphat, unverzweigte Kettenanionen vor, deren Kondensationsgrad etwa 1000 beträgt; die Lösungen haben dann nur eine geringe Viskosität. Unterschreitet das Molverhältnis $K_2O:P_2O_5$ den Wert 1:1 ein klein wenig, sind also geringe Mengen überschüssiges P_2O_5 vorhanden, so treten vereinzelt Kettenverzweigungen auf. Es liegen jetzt vielfach höher kondensierte Anionen vor, die aber im großen gesehen noch eindimensional gebaut sind und eine hohe Viskosität der Lösung zur Folge haben. Bei noch kleineren Werten des Molverhältnisses $K_2O:P_2O_5$ werden die Kettenverzweigungen so zahlreich, daß jetzt dreidimensionale Riesenanionen entstehen, die, soweit sie überhaupt noch ein Auflösen zulassen, wieder eine geringere Viskosität bedingen.

Wir wollten zuerst die Versuche der beiden amerikanischen Autoren nacharbeiten unter Abänderung der Methodik des AuflöSENS und der Viskositätsmessung. Als Ausgangsprodukte verwendeten wir verschiedene Proben von reinstem und analysenreinem Monokaliumorthophosphat von zwei der bedeutendsten deutschen Herstellerfirmen für reine Chemikalien (Firma I und II).

Wir stellten zunächst fest, daß solche Handelsprodukte von analysenreinem und vor allem von „reinstem“ bzw. „chemisch reinem“ KH_2PO_4 erhebliche Schwankungen in ihrem Molverhältnis $K_2O:P_2O_5$ aufweisen, die ± 1 bis 2% betragen können. Wir bestimmten das Molverhältnis in jedem Fall relativ zu ein und derselben Vergleichssubstanz (Probe von analysenreinem KH_2PO_4), für die wir $K_2O:P_2O_5 = 1,0000$ setzten, indem wir von Vergleichs- und zu untersuchender Substanz jeweils 0,1 m Lösungen ansetzten und unter Verwendung von Bromkresolgrün als Indikator (zu beiden Lösungen wurden genau gleiche Mengen Indikator zugesetzt) mit 0,01 m KOH bzw. 0,01 m H_3PO_4 auf Farbgleichheit titrierten (auf 0,001 Einheiten genau, 4. Stelle hinter dem Komma unsicher). Die so festgestellten Schwankungen im Mol-

2) P. PASCAL, Bull. Soc. chim. France **9**, 1127 (1924).

3) H. MALMGREN u. O. LAMM, Z. anorg. allg. Chem. **252**, 256 (1942).

4) R. PFANSTIEL u. R. ILER, J. Amer. chem. Soc. **74**, 6059 (1952).

verhältnis wurden in jedem Falle berücksichtigt und durch Zugabe von K_2HPO_4 bzw. $NH_4H_2PO_4$ zu den Ausgangsprodukten ausgeglichen. Trotzdem ergaben die Produkte der Firma I unter keinen Bedingungen das von PFANSTIEL und ILER beschriebene höchstviskose $(KPO_3)_x$, dagegen bereitete dessen Darstellung mit Produkten der Firma II keine Schwierigkeiten.

Experimentelles

Herstellung der Präparate

Je etwa 27 g der Ausgangsmischung aus KH_2PO_4 und dem erforderlichen Zusatz von K_2HPO_4 bzw. $NH_4H_2PO_4$ wurden 1 Std. lang in einer Edelmetallschale auf 900° erhitzt, wobei eine klare Schmelze entstand; dann wurde die Temperatur im Verlaufe von etwa 3 Stdn. allmählich auf 650° gesenkt, wobei Kristallisation eintrat, darauf wurde 15 Stdn. bei 650° getempert und schließlich wurde die Substanz der Abkühlung an der Luft überlassen. Das Reaktionsprodukt wurde fein gepulvert.

Herstellung der auf ihre Viskosität zu untersuchenden Lösungen

0,375 g der zu untersuchenden Substanz wurden mit 1,200 g reinem, fein gepulvertem Natriumphosphatglas des Molverhältnisses $Na_2O:P_2O_5 = 11:10^5$) und 0,300 g $Na_4P_2O_7$ innig gemischt und in einem mit 150 ml dest. Wasser gefüllten 200-ml-Meßkolben gegeben; dieser wurde bei einer Raumtemperatur von $20-25^\circ$ auf einer Rotationserschüttelmaschine (wie für die Bestimmung von wasserl., zitronensäurel. und zitratl. Phosphorsäure in Düngemitteln gebräuchlich) geschüttelt. Nach genau $2\frac{1}{2}$ Stdn. wurde die Lösung in einen Thermostat von genau $20,0^\circ$ gestellt und $22\frac{1}{4}$ Stdn. darin belassen. Dann wurde nochmals kräftig durchgeschüttelt und die Viskositätsmessung durchgeführt. Die lange Vorbereitungszeit hatte zwar ein gewisses Absinken der Anfangsviskosität zur Folge (die Zugabe von $Na_4P_2O_7$ und die dadurch bedingte schwach alkalische Reaktion verhüten einen starken Viskositätsabfall), jedoch wird die Reproduzierbarkeit wesentlich verbessert.

Viskositätsmessung

Um die Fließeigenschaften der hochviskosen Lösungen und damit die Frage des geeignetsten Viskosimeters zu klären, wurden zunächst mit dem selbst-registrierenden Rotations-Struktur-Viskosimeter von Dr. HELMES, Höchst⁶⁾, Fließkurven von Lösungen einiger typischer Proben aufgenommen.

Einige Fließkurven sind in Abb. 1 dargestellt. Nur die relativ niederviskosen Lösungen sind NEWTONsche Flüssigkeiten, bei den hochviskosen ist Strukturviskosität und zum Teil Plastizität zu beobachten, die letztere verbunden mit Thixotropie. Bei bestimmten Typen sind

⁵⁾ Herst. vgl. W. DEWALD u. H. SCHMIDT, *Angew. Chem.* **65**, 78 (1953), *Z. anorg. allgem. Chem.* **272**, 253 (1953).

⁶⁾ *Chemie-Ingenieur-Technik* **7**, 390 (1953). — Den Farbwerken Höchst, insbesondere den Herren Dr. SEYDEL u. Dr. HELMES sei für die großzügige Unterstützung und die wertvollen Hinweise auch an dieser Stelle bestens gedankt.

ausgesprochene Abbaueffekte zu beobachten, also eine irreversible Verringerung der Viskosität durch mechanische Beanspruchung der Lösung. Alle diese Eigenschaften schließen die Verwendung von Kugelfallviskosimetern aus, und auch der Messung mit Kapillarviskosimetern stehen

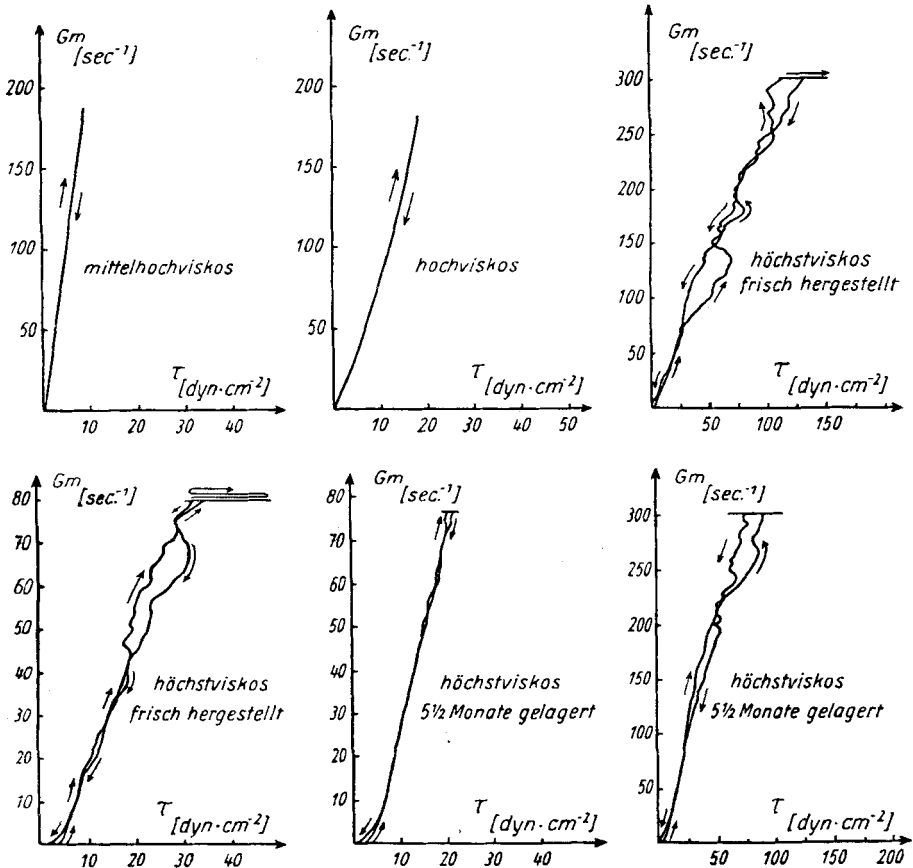


Abb. 1. Fließkurven von $(\text{KPO}_3)_x$ -Lösungen.
 G_m = Geschwindigkeitsgefälle, τ = Schubspannung

Schwierigkeiten im Wege. Am besten hat sich die Verwendung von Rotationsviskosimetern bewährt.

Die höchstviskosen Lösungen haben einen Schwellenwert des Geschwindigkeitsgefälles, oberhalb dessen die Fließkurven in Zickzacklinien übergehen, die in Einzelheiten nicht mehr reproduzierbar sind. Die betreffende Lösung weist hier eine Art Kautschukelastizität auf und verhält sich wie eine Anzahl zwischen Meßbecher und Meßkörper

gespannter Gummifäden, die sich bei der Rotation der beiden konzentrischen Zylinder gegeneinander abwechselnd spannen, mit dem einen festgeklebten Ende von der Zylinderfläche lösen, dabei entspannen, mit dem jetzt freien Ende an einer anderen Stelle der Zylinderwand erneut festkleben usw. In diesem Bereich ist eine absolute Viskositätsmessung

nicht möglich, auch nicht mit Rotationsviskosimetern.

Trotzdem haben wir auch in diesem Bereich mit Rotationsviskosimetern gearbeitet, und zwar, da uns das Gerät von Dr. HELMES für Reihenversuche nicht zur Verfügung stand, mit dem DRAGE-Strukturviskosimeter unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmaßnahmen (s. unten). Wir sind uns klar darüber, daß diese Messungen nur empirische Bedeutung haben. Die durch Mittelwertbildung aus Messungen bei verschiedenen Geschwindigkeitsgefällen errechnete „Durchschnittsviskosität“ (s. unten) ist besonders gut reproduzierbar und diente uns zur Charakterisierung der einzelnen Typen.

Es wurde Meßsystem A verwendet. Die Lösung wurde in den Meßbecher gebracht, dann wurden jeweils 5 Minuten lang die Zeigerausschläge bei Stellung II (Geschwindigkeitsgefälle 126 Sek.^{-1}), dann bei Stellung III (395 Sek.^{-1}) und nochmals bei Stellung II be-

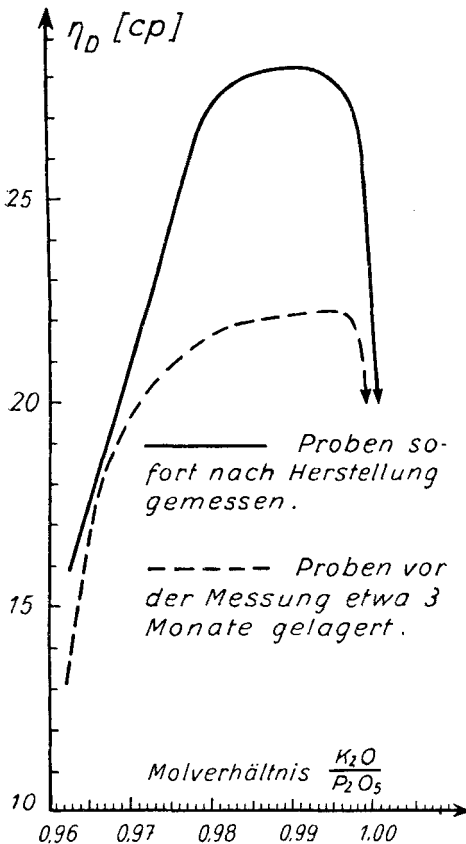


Abb. 2. Durchschnittsviskosität von $(KPO_3)_x$ in Abhängigkeit vom Molverhältnis $K_2O:P_2O_5$

obachtet und jedesmal das arithmetische Mittel des niedrigsten und des höchsten Zeigerausschlages gebildet und die entsprechende Viskosität aus den Eichkurven, die wir uns selbst aufgestellt hatten, gebildet. Das arithmetische Mittel der so erhaltenen Werte wurde als „Durchschnittsviskosität“ η_D bezeichnet.

Die bei Anwendung unserer Arbeitsmethodik sich ergebende Beziehung zwischen Viskosität und Molverhältnis ist in der Abb. 2 dar-

gestellt. Die ausgezogene Kurve bezieht sich auf frisch hergestellte Proben, die gestrichelte auf solche, die drei Monate lang trocken unter Verschuß gelagert worden waren. Es hatte hier offenbar im Laufe der Zeit ein Abbau stattgefunden, wahrscheinlich infolge Aufnahme geringster Mengen von Luftfeuchtigkeit, vielleicht beim Zerkleinern.

Zu den Kurven ist zu bemerken, daß wir von der (nicht nachgeprüften) Voraussetzung ausgehen, daß beim Erhitzen der Gemische von KH_2PO_4 und $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ keine P_2O_5 -Verluste eintreten. Falls diese Voraussetzung falsch sein sollte und ein Teil des über das Molverhältnis $\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 = 1:1$ jeweils vorhandenen P_2O_5 -Überschusses verflüchtigt werden sollte, so hieße das, daß der Abszissenmaßstab hier verzerrt wiedergegeben wäre und daß jeweils der linke Ast der Kurve in Wirklichkeit steiler verlaufen müßte.

Die quantitativen Unterschiede in der Form der hier dargestellten Kurven und der von PFANSTIEL und ILER angegebenen (l. c.) lassen sich mit Verschiedenheiten in der Herstellung der Präparate, der Auflösung derselben (PFANSTIEL und ILER verwenden keine Lösungsvermittler, sondern führen den zum Auflösen notwendigen Austausch eines Teils der Kaliumionen des KURROLSchen Salzes mit Hilfe eines Kationenaustauscher-Harzes durch) und der Technik der Viskositätsmessung erklären.

Der Grund für das oben erwähnte verschiedenartige Verhalten von KH_2PO_4 -Proben der Firmen I und II wurde nach genauen Analysen im verschiedenen Arsengehalt gefunden. Während ein solcher in Proben der Firma II nicht nachzuweisen war, betrug er bei Proben der Firma I auch bei analysenreinen Substanzen durchweg 5–10 Teile pro Million Teile Substanz. Daß ein Arsengehalt tatsächlich die Viskosität von KURROLSalzlösungen herabsetzt, wurde durch systematischen Zusatz steigender Mengen Arsenat zu arsenfreien Ausgangsproben von Monokaliumorthophosphat (Molverhältnis $\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 = 0,9960$) bewiesen: Schon 0,5 Teile Arsen pro Million Teile Ausgangssubstanz gaben einen deutlichen Effekt, die 100fache Menge bewirkt eine radikale Verminderung der Viskosität.

Wie Abb. 3 zeigt, besteht eine etwa lineare Abhängigkeit zwischen der Durchschnittsviskosität und dem Logarithmus des Arsengehaltes.

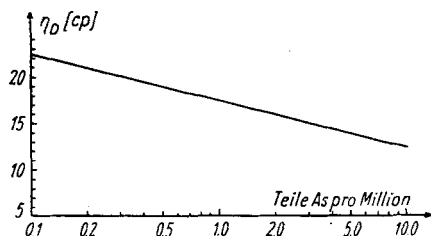


Abb. 3. Einfluß des As^V -Gehaltes auf die Durchschnittsviskosität von $(\text{KPO}_3)_x$ -Lösungen

Die Beobachtung der Viskositätsminderung infolge Arsengehalts legte es nahe, die Ergebnisse von THILO und Mitarbeitern (l. c.) über die gemischt kondensierten Arsenatophosphate auf unser Problem anzuwenden: Fünfwertiges Arsen wird an Stelle von Phosphor in die $\dots - P - O - P - O - \dots$ -Ketten eingebaut. Bei der Zugabe von Wasser hydrolysiert das Arsen momentan als Orthoarsenat heraus, wodurch Kettenbruch erfolgt, was bekanntlich ein Absinken der Viskosität zur Folge hat.

Aus der Feststellung, daß der Einbau von 1 Atom Arsen auf 1 Million Atome Phosphor schon eine Verminderung der Viskosität zur Folge hat, schließen wir, daß der durchschnittliche Kondensationsgrad der höchstviskosen arsenfreien Proben mindestens von der Größenordnung 10^6 sein muß, also das Anionengewicht von der Größenordnung 10^8 , wenn, wie wir annehmen, ein direkter Zusammenhang zwischen der „Durchschnittsviskosität“ und dem Kondensationsgrad der Anionen besteht, etwa entsprechend der STAUDINGERSchen Abhängigkeit der Viskositätszahl vom Polymerisationsgrad. Die Berechnung der durchschnittlichen Kondensationsgrade ist jedoch nach den STAUDINGERSchen Formeln wohl nicht möglich, nicht nur wegen den Schwierigkeiten einer exakten Viskositätsmessung, sondern auch deswegen, weil die STAUDINGERSchen Formeln nur für unverzweigte lineare Hochpolymere gelten, während die extrem hohen Kondensationsgrade der höchstviskosen KURROLSalz-Typen nach PFANSTIEL und ILER gerade durch eine schwache Vernetzung bedingt sein sollen.

Ähnlichen Einfluß auf die Viskosität von KURROLSalz-Lösungen wie das Arsen hat auch das Vanadin, wenngleich wir hier noch nicht recht klar sehen, wahrscheinlich wegen des leichten Wertigkeitswechsels dieses Elements. In stark abgeschwächtem Maße, aber qualitativ ebenso wie das Arsen wirkt auch Schwefel, wenn er als Sulfat vorliegt, ferner Silicium und Bor. Antimonzusätze bis 100 T/Million sind jedoch ohne Einfluß. Die Frage, ob beim Schwefel, Silicium und Bor eine analoge Deutung zulässig ist wie beim Arsen, wobei man entweder annehmen müßte, daß nur ein kleiner Prozentsatz eingebaut wird, oder daß die hydrolytische Spaltung unvollständig ist bzw. sehr langsam verläuft, kann vorläufig nicht beantwortet werden.

Nachtrag

In Abb. 1 bedeutet G_m das mittlere Geschwindigkeitsgefälle, τ die mittlere Schubspannung (in Anlehnung an die oben zitierte Arbeit von HELMES⁶⁾ wäre statt τ das Symbol τ_m zu schreiben!) — Die mit dem DRAGE-Viskosimeter ermittelten „Viskositäts“-Werte sind die aus den Eichkurven abgelesenen, die ihrerseits mit Hilfe von NEWTONSchen Flüssigkeiten bekannter Viskosität (Glyzerin-Wasser-Mischungen) aufgestellt wurden.

Wiesbaden-Biebrich, Chemische Werke „Albert“.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Februar 1955.