

Zur Chemie der kondensierten Phosphate und Arsenate. XVII<sup>1)</sup>

## Der Verlauf und die Produkte der Entwässerung der Monophosphorsäure $H_3PO_4$

VON ERICH THILO UND RUDOLF SAUER

Mit 9 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Bei der thermischen Entwässerung der Monophosphorsäure bilden sich Gemische von Polyphosphorsäuren mit linearen Kettenanionen, solange der  $P_2O_5$ -Gehalt  $\leq \sim 85\%$  bleibt. Bei höheren  $P_2O_5$ -Gehalten treten auch vernetzte Phosphorsäuren auf. Die Zusammensetzung der Entwässerungsprodukte entspricht Gleichgewichten zwischen den verschiedenen Polyphosphorsäuren.

Auch auf andere Weise hergestellte  $P_2O_5-H_2O$ -Schmelzen haben bei gleichem  $P_2O_5$ -Gehalt dieselbe Zusammensetzung. Alle Schmelzen, auch die  $P_2O_5$ -reichsten, enthalten noch  $H_3PO_4$  und diejenigen, deren  $P_2O_5$ -Gehalt nicht  $> 83\%$  ist, nicht konstitutionell gebundenes Wasser. Aus reiner  $H_3PO_4$  läßt sich auf thermischem Wege keine reine Polyphosphorsäure einheitlichen Kondensationsgrades herstellen.

Die Zusammensetzungen der einzelnen Schmelzen ergeben sich aus der quantitativen chromatographischen Analyse. Kurz eingegangen wird auf die Bildung wasserhaltiger Kalium-Polyphosphate, die Umwandlung K-Polyphosphat  $\rightleftharpoons$  Na-Polyphosphat und einen Vergleich zwischen dem Verlauf der Entwässerung der  $H_3PO_4 = H[H_2PO_4]$  und  $Li[H_2PO_4]$ , der bei beiden Substanzen praktisch gleich ist.

### I. Einleitung

Nachdem wir uns durch Untersuchungen über die Produkte und den Verlauf der thermischen Entwässerung der Dihydrogenphosphate ein-, zwei- und dreiwertiger Kationen einen Überblick darüber verschafft hatten, welche Art von kondensierten Anionen zwischen den Grenzzusammensetzungen  $[H_2PO_4]^{1-}$  und  $[PO_3]_x^{3-}$  in Gegenwart der verschiedenen Kationen als an normaler Atmosphäre nachweisbare Baugruppen auftreten<sup>1-4)</sup>, haben wir nun auch analoge Versuche über die

<sup>1)</sup> XVI. Vgl. E. THILO u. I. GRUNZE, Z. anorg. allg. Chem. im Druck (1957).

<sup>2)</sup> E. THILO u. I. GRUNZE, Z. anorg. allg. Chem. im Druck (1957).

<sup>3)</sup> E. THILO u. H. GRUNZE, Z. anorg. allg. Chem. **281**, 262 (1955).

<sup>4)</sup> H. GRUNZE u. E. THILO, Z. anorg. allg. Chem. **281**, 284 (1955).

thermischen Entwässerungsprodukte der Phosphorsäure selbst durchgeführt<sup>5)</sup>).

Über eine große Zahl älterer Untersuchungen zum selben Thema berichten, um nur die wichtigsten Arbeiten zu nennen, GRAHAM<sup>6)</sup>, TAMMANN<sup>7)</sup>, BERTHELOT und ANDRÉ<sup>8)</sup>, TILDEN und BARNETT<sup>9)</sup> und BALAREW<sup>10)</sup>. In neuerer Zeit erschienen zum selben Problem Arbeiten von TARBUTTON und DEMING<sup>11)</sup>, BROWN und WHITT<sup>12)</sup>, SIMON und Mitarb.<sup>13)14)</sup> und besonders von BELL<sup>15)</sup>. Alle diese Arbeiten, die jeweils nur einen Ausschnitt aus der kaum noch zu übersehenden Gesamtliteratur zum Problem der Reindarstellung der kristallinen Phosphorsäure, ihrer Entwässerung und der dabei entstehenden Produkte darstellen, bringen wichtige Beobachtungen und Einzelbeiträge, auf die im folgenden jeweils an geeigneter Stelle einzugehen sein wird. In analytischer Hinsicht haftet aber allen der Mangel an, daß bei der Untersuchung der Entwässerungsprodukte gravimetrische oder titrimetrische Verfahren verwendet wurden, die, wie sich jetzt eindeutig gezeigt hat<sup>16)</sup>, bei Gemischen kondensierter Phosphate im allgemeinen höchstens zu rohen und nur in Sonderfällen zu exakten Resultaten führen können.

Bei den im folgenden zu beschreibenden Versuchen und Resultaten haben wir die papierchromatographische Methode benutzt<sup>17)</sup>, die es gestattet, auch komplizierte Gemische der verschiedenen Phosphorsäuren mit Kondensationsgraden  $n = 1$  bis 10 einwandfrei zu trennen und quantitativ zu analysieren. Dabei gingen wir so vor, daß wir die durch Entwässern reiner kristallisierter Phosphorsäure bei verschiedenen

<sup>5)</sup> Erste Angaben darüber befinden sich in den Vortragsreferaten von R. SAUER, *Angew. Chem.* **67**, 409 (1955) und *Chem. Technik* **7**, 630 (1955).

<sup>6)</sup> TH. GRAHAM nach KRAUT-GMELIN I, **3**, 149 (1911).

<sup>7)</sup> G. TAMMANN, *J. prakt. Chem.* **45**, 429 (1892).

<sup>8)</sup> BERTHELOT u. G. ANDRÉ, *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* **123**, 776 (1896).

<sup>9)</sup> W. A. TILDEN u. R. E. BARNETT, *J. chem. Soc. [London]* **69**, 154 (1896).

<sup>10)</sup> D. BALAREW, *Z. anorg. allg. Chem.* **103**, 34 (1917).

<sup>11)</sup> G. TARBUTTON u. M. E. DEMING, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 2086 (1950).

<sup>12)</sup> E. H. BROWN u. C. D. WHITT, *Ind. Engng. Chem.* **44**, 615 (1952).

<sup>13)</sup> A. SIMON u. G. SCHULZE, *Z. anorg. allg. Chem.* **242**, 313 (1939).

<sup>14)</sup> A. SIMON u. M. WEIST, *Z. anorg. allg. Chem.* **268**, 301 (1952).

<sup>15)</sup> R. N. BELL, *Ind. Engng. Chem.* **40**, 1464 (1948).

<sup>16)</sup> E. THILO, *Chem. Technik* **8**, 256 (1956). Ein ausführlicher Bericht zum Thema der Analyse von Gemischen kondensierter Phosphate von H. GRUNZE befindet sich in *Chem. Techn.* **9** (1957) im Druck

<sup>17)</sup> H. GRUNZE u. E. THILO, Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate. *Sitzungsber. d. Dtsch. Akad. d. Wiss., Berlin, Kl. Math. u. allg. Naturwiss.*, 2. Auflage 1955.

Temperaturen<sup>18)</sup> oder auch auf andere Art erhaltenen Produkte nach dem Abkühlen im Exsikkator über  $P_4O_{10}$  in äquivalenten Mengen kalter Natronlauge lösten, in aliquoten Teilen dieser Lösungen den Gesamt- $P_2O_5$ -Gehalt und den mittleren Kondensationsgrad bestimmten und außerdem diese Lösungen chromatographisch qualitativ und quantitativ auf ihre Bestandteile hin analysierten.

Fünf Etappen der thermischen Einwirkung auf kristalline reine  $H_3PO_4$  in normaler Atmosphäre lassen sich unterscheiden:

1. Bei Temperaturen bis  $\sim 100^\circ C$  finden, wie auch SIMON und Mitarb.<sup>13) 14)</sup> schon gefunden haben, in der Schmelze der kristallinen  $H_3PO_4$  Umlagerungen ohne Abgabe von Wasser statt. (Die auf Zimmertemperatur abgekühlte Substanz ist flüssig; mittlerer Kondensationsgrad  $\bar{n} \sim 1$ .)

2. Bis etwa  $220^\circ C$  laufen Kondensationsreaktionen unter alleiniger Abgabe von Wasser ab, wobei sich Gemische von Polyphosphorsäuren mit linearen Kettenanionen bilden. (Die abgekühlten Substanzen sind sirupös;  $\bar{n} \sim 2-3$ .)

3. Oberhalb  $220^\circ C$ , deutlich ab  $\sim 300^\circ C$ , entweicht neben Wasser mit steigender Temperatur in zunehmendem Maße  $P_4O_{10}$ . Es liegen Polyphosphorsäuregemische vor, die nach Abkühlen mechanisch noch verformbar und fadenziehend sind. ( $\bar{n} = 4 - \sim 10$ )

4. Oberhalb  $\sim 450^\circ C$  entwässert bilden die abgekühlten Produkte feste Gläser, in denen neben Polyphosphorsäuren mit linearen Anionen auch vernetzte Phosphorsäuren vorliegen. ( $\bar{n} \gtrsim 10$ )

5. Bei  $869^\circ C$  und 753 mm Hg siedet nach TARBUTTON u. DEMING<sup>11)</sup> das 92,1%  $P_2O_5$  enthaltende Produkt azeotrop.

Das erste Resultat unserer Versuche besteht in der auch schon von BELL<sup>15)</sup> angegebenen Beobachtung, daß die Zusammensetzung der einzelnen Präparate in bezug auf den Anteil der einzelnen Komponenten unabhängig von der Art ihrer Herstellung ist. Thermisches Entwässern, „Entwässern“ durch Lösen von  $P_4O_{10}$  in den Schmelzen oder die Reaktion zwischen  $H_3PO_4$  und  $POCl_3$  führen zu gleich zusammengesetzten Pro-

<sup>18)</sup> Bis  $\sim 180^\circ C$  lassen sich Pyrex- und Duranglas verwenden, bis  $\sim 300^\circ C$  Platintiegelgefäße und bis mindestens  $750^\circ C$  Gefäße aus goldreichen Gold-Platinlegierungen. Graphittiegel sind bei allen in Frage kommenden Temperaturen verwendbar, nachdem sich einmal durch Reaktion der  $H_3PO_4$  mit den Bindemitteln eine Schutzhülle aus Al-Tetrametaphosphat und  $SiO_2 \cdot P_2O_5$  gebildet hat. Allerdings verfärben sich in Graphittiegeln die Schmelzen durch Spuren von kolloidal gelöstem Kohlenstoff.

dukten, deren Zusammensetzung einem Gleichgewicht zwischen verschiedenen Polyphosphorsäuren entspricht, das allein vom  $P_2O_5$ -Gehalt des Produktes abhängt, vorausgesetzt, daß wirklich homogene Schmelzen vorgelegen haben: Außerdem enthalten alle Schmelzen noch monomere  $H_3PO_4$  und alle Polyphosphorsäuregemische mit  $\bar{n} \leq 2-3$  gewisse Anteile nicht konstitutionell gebundenen „freien“ Wassers (s. S. 343).

## II. Der Verlauf der thermischen Entwässerung reiner kristallisierter Phosphorsäure

Reine, nach SIMON u. SCHULZE<sup>13)</sup> oder WEBER u. KING<sup>19)</sup> durch Auskristallisieren aus  $H_3PO_4$ -Lösungen hergestellte kristalline 100proz. Phosphorsäure schmilzt bei  $42,4^\circ C$ . Sie ist, wie auch SIMON u. Mitarb.<sup>13)</sup> angeben, bei Zimmertemperatur in trockener Atmosphäre beliebig lange beständig und wie das Chromatogramm zeigt (s. Abb. 3, S. 332) frei von Spuren jeglicher Art kondensierter Säuren, wenn man die Kristallisation abbricht, nachdem etwa die Hälfte der angewandten Menge  $H_3PO_4$  fest geworden ist und die von der Restschmelze kaum benetzbaren  $H_3PO_4$ -Kristalle in einem trockenen Luftstrom scharf abgesaugt werden. Bei vollständiger Kristallisation werden kleine Mengen von in der Schmelze stets anwesender Di-Pyrophosphorsäure in der festen  $H_3PO_4$  eingeschlossen.

Beim Schmelzen der  $H_3PO_4$ -Kristalle (72,4%  $P_2O_5$ ) findet eine partielle Kondensation zu Diphosphorsäure (s. Abb. 3, S. 332) statt, die nach SIMON u. Mitarb.<sup>13)</sup> dem Schema



folgt und ohne Austritt von Wasser aus der Schmelze vor sich geht. Die Menge an gebildeter Diphosphorsäure, die nach HIGGINS u. BALDWIN<sup>20)</sup> bei  $100^\circ C$  maximal  $\sim 5\%$  beträgt<sup>21)</sup>, wird offensichtlich durch ein temperaturabhängiges Gleichgewicht geregelt, was daraus hervorgeht, daß die aus der Schmelze auskristallisierende Monophosphorsäure frei von  $H_4P_2O_7$  zu erhalten ist und die feste Substanz — bei Erstarren der gesamten Schmelze — stets weniger  $H_4P_2O_7$  enthält als in der Ausgangsschmelze vorhanden war.

<sup>19)</sup> A. G. WEBER u. G. B. KING, Inorg. Syntheses **1**, 101 (1939).

<sup>20)</sup> C. E. HIGGINS u. W. H. BALDWIN, Analytic. Chem. **27**, 1780 (1955).

<sup>21)</sup> HIGGINS und BALDWIN<sup>20)</sup> benutzen für die Identifizierung und die quantitative Bestimmung der mit P-32 markierten Polyphosphorsäuren mit  $n \leq 5$ , die Ionenaustauschermethode, die genaue quantitative Ergebnisse liefert, aber im Trenneffekt nicht an den der papierchromatographischen Methode heranreicht.

Die der reinen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  entsprechenden Schmelzen und Kristalle mit 72,4%  $\text{P}_2\text{O}_5$  sind äußerst hygroskopisch und nehmen an normaler Atmosphäre auch beim Erhitzen bis auf  $\sim 100^\circ\text{C}$  Wasser aus der Luft auf. Oberhalb  $110^\circ\text{C}$  wird der  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampfdruck der Schmelze größer als der  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdruck der Atmosphäre, so daß erst bei  $110^\circ\text{C}$  die eigentliche Entwässerung der Phosphorsäure beginnt, die aber nicht in der Abgabe des schon vorher gebildeten Wassers besteht, sondern stets mit der Bildung weiterer Kondensationsprodukte — zunächst von Triphosphorsäure (s. Abb. 3, S. 332) — verknüpft ist.

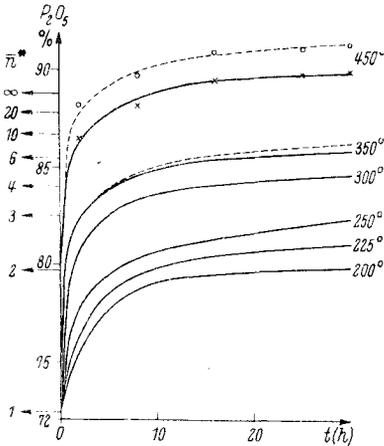


Abb. 1. Isotherme Entwässerung der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in normaler Atmosphäre

Erhitzt man die  $\text{H}_3\text{PO}_4$  isotherm auf verschiedene Temperaturen, so wird bis etwa  $300^\circ\text{C}$  praktisch nur Wasser abgegeben<sup>22)</sup>, wobei der  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt der Schmelzen zunächst schnell ansteigt (s. Abb. 1).

Nach etwa 10 Stunden verlangsamt sich die  $\text{H}_2\text{O}$ -Abgabe und nach etwa 30 Stunden wird ein Grenz Zustand erreicht, der sich mit zunehmender Erhitzungsdauer nur noch sehr langsam ändert (zwischen 10 und 30 Stunden beträgt er noch rund 1% Gewichtsverlust). Oberhalb  $300^\circ\text{C}$  wird die bei  $220^\circ\text{C}$  beginnende Abgabe von  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , die neben der Abgabe von Wasser einherläuft, durch Rauchbildung deutlich erkennbar. Außerdem zeigt die Analyse des Dampfes, daß nun der aus dem als  $\text{H}_2\text{O}$ -Abgabe interpretierte Gewichtsverlust und der aus direkter Titration der Schmelze berechnete Gehalt an  $\text{P}_2\text{O}_5$  nicht mehr übereinstimmen. (In Abb. 1 sind die aus dem Gewichtsverlust berechneten „ $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalte“ durch die gestrichelten Kurven wiedergegeben.)

Schon der kontinuierliche Verlauf der Entwässerungskurven zeigt, daß sich beim Entwässern von  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , wie auch schon GRAHAM<sup>6)</sup> und BERTHELOT und ANDRÉ<sup>8)</sup> erkannten, in keinem Punkt definierte einheitliche Produkte bilden. Auch eine Schmelze mit 88,8%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , die der Zusammensetzung  $\text{HPO}_3$  entspricht, ist im Gegensatz zu den Befunden von TILDEN und BARNETT<sup>9)</sup> in keiner Weise ausgezeichnet. In allen entwässerten

<sup>22)</sup> Tatsächlich erfolgt nach Dampfdruckmessungen von BROWN und WHITT<sup>12)</sup> schon bei  $220^\circ\text{C}$  die Abgabe von  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  neben der von Wasser.

$H_3PO_4$ -Schmelzen liegen, wie unten gezeigt wird, Gemische von Polyphosphorsäuren vor, die zunächst nur durch ihren mittleren „scheinbaren Kondensationsgrad“  $\bar{n}^*$  = Zahl der titrimetrisch bestimmten P-Atome pro Mol noch nicht abgegebenes  $H_2O$  zu charakterisieren sind<sup>23)</sup>. Die entsprechenden Werte sind in Abb. 1 neben dem  $P_2O_5$ -Gehalt angegeben. Trägt man die so berechneten mittleren scheinbaren Kondensationsgrade  $\bar{n}^*$ , die sich nach jeweils 24stündigem Erhitzen ergeben, in Abhängigkeit von der Temperatur, auf die erhitzt wurde, auf, so ergibt sich die in Abb. 2 wiedergegebene Kurve.

Auch hier ist kein Haltepunkt zu erkennen, der irgendeiner definierten einheitlichen Verbindung entsprechen würde.

Extrapoliert man aus der Kurve der Abb. 2 die Temperatur, bei der nach 24stündigem Erhitzen 1 Mol  $H_2O$  pro Mol  $H_3PO_4$  abgegeben sein sollte, die Schmelze also die Zusammensetzung  $HPO_3$  haben und  $\bar{n}^* = \infty$  geworden sein müßte, so ergibt sich eine Temperatur von  $\sim 450^\circ C$ . Diese Extrapolation ist aber nicht eindeutig, denn wie BALAREW<sup>10)</sup>, TARBUTTON und DEMING<sup>11)</sup>, sowie BROWN und WHITT<sup>12)</sup> bereits gezeigt haben, ändert sich die Zusammensetzung des Dampfes laufend mit steigender Temperatur und beim Erhitzen auf konstant gehaltene Temperaturen auch mit der Zeit. Die Änderung der Zusammensetzung des entweichenden Dampfgemisches über einer auf  $450^\circ C$  erhitzten  $H_3PO_4$ -Schmelze ist in Tab. 1 angegeben.

Ebenso wie die Schmelzen besteht somit auch der Dampf über den Schmelzen nicht aus einheitlichen Verbindungen. Ob der Dampf aber, wie BALAREW<sup>10)</sup>, TARBUTTON und DEMING<sup>11)</sup>, sowie BROWN und WHITT<sup>12)</sup> meinen, als eine Mischung von  $P_4O_{10}$  und  $H_2O$  aufzufassen ist, bleibt fraglich, denn es ist uns nicht gelungen, im mit flüssiger Luft abgeschrecktem Dampf Tetrametaphosphorsäure nachzuweisen, die, wie früher gezeigt wurde<sup>24)</sup>, das erste nachweisbare Hydrolysenprodukt des  $P_4O_{10}$  darstellt. In abgeschrecktem Dampf haben wir chromatographisch nur hochmolekulare Polyphosphorsäuren beobachtet.

<sup>23)</sup> Der so definierte „scheinbare mittlere Kondensationsgrad  $\bar{n}^*$ “ unterscheidet sich vom „wahren mittleren Kondensationsgrad  $\bar{n}$ “, über den weiter unten zu sprechen ist, dadurch, daß sich  $n^*$  auf das Gesamtwasser,  $\bar{n}$  nur auf das als Konstitutionswasser gebundene Wasser bezieht.

<sup>24)</sup> E. THILO u. W. WIEKER, Z. anorg. allg. Chem. **277**, 27 (1954).

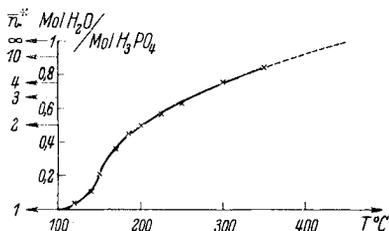


Abb. 2. Konstitutionswasserabgabe der  $H_3PO_4$  in Abhängigkeit von der Temperatur

Tabelle 1

Zusammensetzung des entweichenden Dampfgemisches über einer auf 450°C erhitzten  $H_3PO_4$ -Schmelze

Erhitzungs- dauer (Stunden)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Gehalt der Säureschmelze		Berechnetes molares P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /H <sub>2</sub> O-Verhältnis im Dampf
	berechnet durch Gew.-Verlust (Gew.-%)	bestimmt durch Titration (Gew.-%)	
2	88,2%	86,5%	1:39
8	89,7%	88,2%	1:22
17	90,9%	89,5%	1: 9,8
25	91,1%	89,8%	1: 3,6
38	92,2%	89,9%	1: 0,8
Zusammensetzung des azeotropen Gemisches nach TARBUTTON und DEMING <sup>25)</sup> bei 869°C und 753 mm Hg:			
		92,1%	1:0,66

Wie nicht anders zu erwarten, wirkt Verminderung des äußeren Druckes bei gleichbleibender Temperatur begünstigend auf die Abgabe des Wassers aus den  $H_3PO_4$ -Schmelzen bzw. die Einstellung höherer mittlerer Kondensationsgrade. Vergleicht man die Resultate von BOULLÉ und JARY<sup>25)</sup>, die sie beim Entwässern von  $H_3PO_4$  im „Vakuum“ erhielten, mit den von uns gefundenen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalten der Schmelzen (s. Tab. 2), so ergibt sich, daß die „Druckerniedrigung“ unter sonst gleichen Bedingungen zu Säureschmelzen mit annähernd doppelt so großen mittleren Kondensationsgraden führte.

Tabelle 2

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt bzw.  $\bar{n}^*$  der Entwässerungsprodukte beim Erhitzen von  $H_3PO_4$ -Schmelzen auf verschiedene Temperaturen bei Atmosphärendruck und im Vakuum

T	h	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Gehalt	
		bei Normaldruck erhitzt	im Vakuum erhitzt
200° C	8	78,8%	80,4%
	12	79,2%	82,4%
	16	79,5% ( $\bar{n}^* \sim 2$ )	83,4% ( $\bar{n}^* \sim 3,5$ )
250° C	8	80,3%	82,6%
	24	81,9% ( $\bar{n}^* \sim 2,5$ )	85,9% ( $\bar{n}^* \sim 6$ )
300° C	< 10	84% ( $\bar{n}^* \sim 4$ )	88,7% ( $\bar{n}^* > 10$ )

<sup>25)</sup> A. BOULLÉ u. R. JARY, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **236**, 258 (1953).

### III. Die Natur der Entwässerungsprodukte der Phosphorsäure

Alle Entwässerungsprodukte der Phosphorsäure sind bei Zimmertemperatur stark hygroskopisch. Die Konsistenz der Produkte nach dem Abkühlen, das im Exsikkator über  $P_4O_{10}$  erfolgen muß, ist nach dem Erhitzen auf  $100\text{--}200^\circ\text{C}$  bei einem mittleren scheinbaren Kondensationsgrad  $\bar{n}^* = 1\text{--}2$  ölig; zwischen  $200\text{--}300^\circ\text{C}$  hergestellt mit  $\bar{n}^* = 2\text{--}\sim 4$  zäh sirupös. Bei oberhalb  $300^\circ\text{C}$  entwässerten Produkten nimmt die Viskosität weiter zu. Bei  $> 350^\circ\text{C}$  hergestellte Säuregemische mit  $\bar{n}^* > 10$  sind nach dem Erkalten gerade noch deformierbar und nach Erhitzen auf oberhalb  $\sim 450^\circ\text{C}$  erstarren sie bei einer Zusammensetzung der Schmelze von  $P_2O_5:H_2O > 1$  zu glasigen festen Massen.

Läßt man die verschiedenen Produkte an der Zimmerluft liegen, so zerfließen sie nach und nach. Dabei tritt aber nicht nur Lösung ein, sondern es finden auch Hydrolysen statt, so daß nur von trocken aufbewahrten Präparaten die ursprüngliche Zusammensetzung der Schmelzen ermittelt werden kann. Beim Lösen der Produkte unterbleibt die Hydrolyse — wie besondere Versuche zeigten<sup>26)</sup> — wenn man das Lösen in soviel eiskühlter n-Natron- oder Kalilauge vornimmt, daß die Lösung stets alkalisch bleibt und die Schmelzen keine vernetzten Phosphorsäuren enthalten (s. unten S. 341 f.).

Die trocken aufbewahrten Präparate bleiben im allgemeinen amorph, nur solche, deren mittlerer scheinbarer Kondensationsgrad  $n^* \sim 1$  oder  $\sim 2$  beträgt, kristallisieren nach längerem Stehen, wobei die Kristalle aber stets eine andere Zusammensetzung als die amorphen Phasen haben, weil sich in den Kristallen die Mono- bzw. die Di-Pyrophosphorsäure anreichern. Darüber wird unten auf S. 343 berichtet.

Wie sich die Zusammensetzung der Entwässerungsprodukte reiner Phosphorsäure (Abb. 3, Bahn I) in Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur nach jeweils 24stündigem oder auch längerem Erhitzen ändert, zeigt Abb. 3.

Nach 24 Stunden Tempern bei  $43^\circ\text{C}$  kurz oberhalb des Schmelzpunktes ( $42,4^\circ\text{C}$ ) bilden sich in reiner Phosphorsäure die ersten erkennbaren Mengen von Diphosphorsäure (Abb. 3, Bahn II). Bei  $100^\circ\text{C}$  nimmt die Menge an  $H_4P_2O_7$  deutlich zu (Bahn III) und steigt nach HIGGINS und BALDWIN<sup>20)</sup> bis zu einem Gehalt von maximal  $\sim 5\%$  an. Der Gesamtgehalt der Schmelze an  $P_2O_5$  ändert sich dabei — wie gesagt — aber nicht. Erst oberhalb  $110^\circ\text{C}$  beginnt die Wasserabgabe und bei

<sup>26)</sup> E. THILO u. W. WIEKER. Erscheint demnächst in Z. anorg. allg. Chem.

120° C (73 %  $P_2O_5$ ), wenn 0,04 Mol  $H_2O/H_3PO_4$  abgegeben sind, befinden sich in der Schmelze deutliche Anteile an Triphosphorsäure  $H_5P_3O_{10}$  (Bahn IV). Bis 150° C ( $\sim 75\%$   $P_2O_5$ ), wenn  $\sim 0,2$  Mol  $H_2O/H_3PO_4$  abgegeben sind (Bahn IV), bleibt die Zusammensetzung qualitativ unverändert und das Mengenverhältnis  $H_3PO_4:H_4P_2O_7:H_5P_3O_{10}$  ändert sich

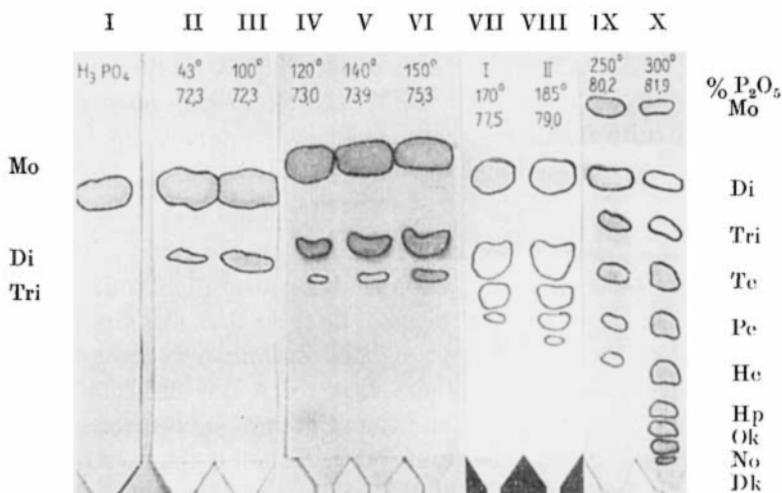


Abb. 3 Papierchromatogramme der krist.  $H_3PO_4$  und der beim Erhitzen bis  $\leq 300^\circ C$  entstehenden Entwässerungsprodukte (saures Lösungsmittel).

Bahn I: Krist.  $H_3PO_4$

Bahn II–X:  $H_3PO_4$  24 Std. auf 43°, 100°, 120°, 140°, 150°, 170°, 185°, 250° und 300° in normaler Atmosphäre erhitzt.

Es bedeuten:

- |   |   |
|---|---|
| Mo = Monophosphat ( $PO_4$ ) <sup>3-</sup>                                    | Di = Diphosphat ( $P_2O_7$ ) <sup>4-</sup>          |
| Tri = Triphosphat ( $P_3O_{10}$ ) <sup>5-</sup>                               | Te = Tetraphosphat ( $P_4O_{13}$ ) <sup>6-</sup>    |
| Pe = Pentaphosphat ( $P_5O_{16}$ ) <sup>7-</sup>                              | He = Hexaphosphat ( $P_6O_{19}$ ) <sup>8-</sup>     |
| Hp = Heptaphosphat ( $P_7O_{22}$ ) <sup>9-</sup>                              | Ok = Oktaphosphat ( $P_8O_{25}$ ) <sup>10-</sup>    |
| No = Nonaphosphat ( $P_9O_{28}$ ) <sup>11-</sup>                              | Dk = Dekaphosphat ( $P_{10}O_{31}$ ) <sup>12-</sup> |
| Ho = Hochmolekulares Polyphosphat ( $P_nO_{3n+1}$ ) <sup>n+2</sup> , $n > 10$ |   |

zugunsten der beiden kondensierten Säuren. Bei 170° C ( $\sim 77\%$   $P_2O_5$ ,  $\sim 0,3$  Mol  $H_2O$  abgegeben) tritt Tetraphosphorsäure (Bahn VII) auf, bei 185° C ( $\sim 79\%$   $P_2O_5$ ,  $\sim 0,4$  Mol  $H_2O$ -Abgabe) ist auch die Pentaphosphorsäure zu erkennen. Nach Abgabe von  $\sim 0,5$ – $0,7$  Mol  $H_2O$  zwischen 200 und 250° C (80–82%  $P_2O_5$ ) tritt Hexaphosphorsäure auf (Bahn IX), und von 300° C ab ( $\gtrsim 83\%$   $P_2O_5$ ) liegen in den hochviskosen Schmelzen mit  $\bar{n}^* \leq 3$  alle Oligophosphorsäuren mit  $n = 1$ – $10$  nebeneinander vor (Bahn X).

Wenn oberhalb  $300^\circ C$  0,7 oder mehr Mol  $H_2O/H_3PO_4$  abgegeben sind, sind hochmolekulare Polyphosphorsäuren mit Kondensationsgraden  $\bar{n}^* > 10$  auf Kosten der Oligophosphorsäuren entstanden (Abb. 4, Bahn I—V), die im Chromatogramm nicht mehr wandern.

Besonders deutlich wird dies bei einer auf  $750^\circ C$  erhitzten, glasig erstarrten Probe, die nach Abgabe von 1,1 Mol  $H_2O$  90,3%  $P_2O_5$  enthält, auf deren Chromatogramm neben viel hochmolekularer Substanz nur noch relativ kleine Mengen an Mono-, Di- und Triphosphorsäure zu erkennen sind. Der vierte Fleck entspricht nicht der Tetraphosphorsäure, sondern wie die ammoniakalisch gelaufenen Chromatogramme (Abb. 5, Bahn VIII) zeigen, einem Gehalt von  $\sim 3\%$  Trimetaphosphorsäure.

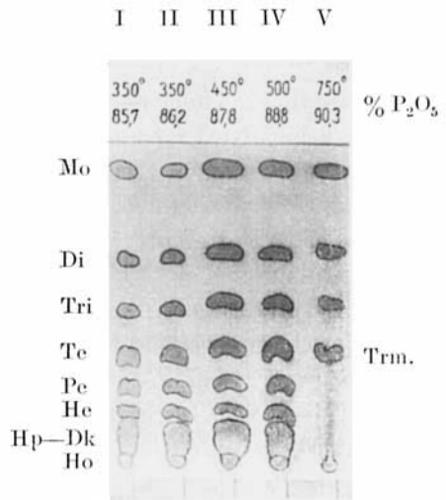


Abb. 4. Papierchromatogramme der bei Temperaturen  $> 300^\circ C$  erhaltenen Produkte (saurer Lösungsmittel). Bahn I—V:  $H_3PO_4$  auf  $350^\circ, 450^\circ, 500^\circ$  und  $750^\circ C$  in normaler Atmosphäre erhitzt

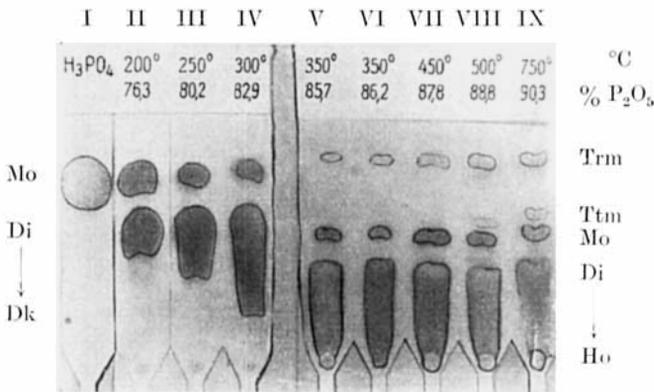


Abb. 5. Papierchromatogramme der krist.  $H_3PO_4$  und der beim Erhitzen entstehenden Produkte (ammoniakalisches Lösungsmittel).

Bahn I: Krist.  $H_3PO_4$

Bahn II—IX:  $H_3PO_4$  auf  $200^\circ, 250^\circ, 300^\circ, 350^\circ, 450^\circ, 500^\circ$  und  $750^\circ C$  in normaler Atmosphäre erhitzt.

Es bedeuten: Trm = Trimetaphosphat  $(P_3O_9)^{3-}$

Ttm = Tetrametaphosphat  $(P_4O_{12})^{4-}$

Das Auftreten von Trimetaphosphorsäure, die nach Erhitzen auf  $350^{\circ}\text{C}$  in ersten Spuren erkennbar wird, ist (s. Abb. 5, Bahn V) stets an das Auftreten von hochmolekularen Polyphosphorsäuren geknüpft. Ihre Menge steigt, wie gesagt, bis auf maximal  $\sim 3\%$  an; nur bei einer Erhitzungstemperatur von  $450^{\circ}\text{C}$  wird auch Tetrametaphosphorsäure, deren Maximalmenge  $\sim 1\%$  entspricht, erkennbar. Bisher ließ sich nicht entscheiden, ob diese kleinen Gehalte an Metaphosphorsäure mit ringförmigen Anionen tatsächlich in den Entwässerungsschmelzen vorliegen oder ob sie sich eventuell erst sekundär bei der Lösung und damit verbundener Hydrolyse vernetzter Phosphorsäuren gebildet haben.

Die aus den Abb. 3 bis 5 zu ersehende Zusammensetzung der Entwässerungsprodukte wurden nach 24stündigem oder längerem Erhitzen auf die jeweils angegebene Temperatur erhalten. Ganz entsprechende Resultate erhält man bei Präparaten, die durch kurzzeitiges Erhitzen bzw. durch stufenweises 6stündiges Erhitzen auf schrittweise höhere Temperaturen oder auch durch HCl-Abspaltung aus  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{POCl}_3$  nach einem

Tabelle 3

$\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalte und qualitative Zusammensetzung der Entwässerungsprodukte bei verschiedenen Herstellungsbedingungen in normaler Atmosphäre

T $^{\circ}\text{C}$	Erhitzungs- dauer h	$\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt %	n*	Qualitative Zusammensetzung
120	24	73,0	1,1	1 + 2 + (3)
140	24	73,9	1,1	1 + 2 + (3)
200	6	74,2	1,2	1 + 2 + (3)
150	24	75,3	1,3	1 + 2 + 3
250	6	77,0	1,5	1 + 2 + 3
170	24	77,5	1,6	1 + 2 + 3 + 4
$\text{POCl}_3 + 5 \text{H}_3\text{PO}_4$				
< 65	12	78,8	1,8	1 + 2 + 3 + 4 + 5
185	24	79,0	1,8	1 + 2 + 3 + 4 + 5
300	6	80,2	2,1	1 + 2 + 3 + 4 + 5 + (6)
350	0,25	?	?	1 + 2 + 3 + 4 + 5 + 6 + 7*)
350	6	82,8	3,1	1 + 2 + ..... 10
300	> 24	82,9	3,2	1 + 2 + ..... 9 + (10)
350	> 24	85,7	6,3	1 + 2 + ..... 10 + Ho
450	> 24	87,8	20,8	1 + 2 + ..... 10 + Ho
500	> 24	88,8	$\infty$	1 + 2 + ..... 10 + Ho

\*) nach ROUX, THILO, GRUNZE u. VISCONTINI<sup>27)</sup>

<sup>27)</sup> H. ROUX, E. THILO, H. GRUNZE u. M. VISCONTINI, *Helv. chim. Acta* **38**, 15 (1955)

modifizierten Verfahren von GEUTHER<sup>28)</sup> und PARTINGTON und WALLSOM<sup>29)</sup> nach 12stündigem Erwärmen der Mischung unter Feuchtigkeitsausschluß auf nur 65° C erhalten wurden. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt und nach dem  $P_2O_5$ -Gehalt bzw. dem mittleren scheinbaren Kondensationsgrad des jeweiligen Endproduktes geordnet. Man erkennt, daß sich bei dieser Art der Ordnung eine kontinuierliche Reihe in bezug auf die qualitative Zusammensetzung der Produkte ergibt, d. h. die Zusammensetzung der Entwässerungsprodukte hängt nicht von ihrer Herstellungsart, sondern nur von ihrem  $P_2O_5$ -Gehalt ab.

#### IV. Die quantitative Zusammensetzung der Entwässerungsprodukte

Die quantitative Zusammensetzung der Entwässerungsprodukte, die nach den von WIEKER ausgearbeiteten Methoden, die in der Monographie von GRUNZE und THILO<sup>17)</sup> beschrieben sind, ermittelt wurden, ergab die in Tab. 4 zusammengestellten Daten, deren Einzelwerte auf  $\pm 1$ —3% genau sind.

Sie wurden durch Mitteln aus zwei Analysen derselben Substanz gewonnen. Um einen Eindruck von der Genauigkeit der Analysen zu bekommen, sind aus den Einzelwerten die mittleren wahren Kondensationsgrade  $\bar{n}$  berechnet und in Spalte 6 angegeben. Im Vergleich mit den direkt durch Titration erhaltenen scheinbaren  $\bar{n}^*$ -Werte in Spalte 4 zeigt eine ausreichend gute Übereinstimmung, solange im Gemisch nur Polyphosphorsäuren enthalten sind, deren Kondensationsgrad maximal  $n \leq 10$  ist. Von dem Moment an, bei dem auch hochpolymere Phosphorsäuren, die im Chromatogramm nicht wandern, auftreten, versagt der Vergleich, weil eine Brechnung der  $\bar{n}$ -Werte wegen Unkenntnis der Zusammensetzung der „nicht wandernden“ Polyphosphorsäuren bisher nicht möglich ist.

Daß die aus den chromatographisch bestimmten Einzelwerten berechneten  $\bar{n}$ -Werte immer etwas kleiner als die titrimetrisch aus dem Gesamt- $P_2O_5$ -Gehalt ermittelten  $\bar{n}^*$ -Werte sind, beobachtete auch GRUNZE<sup>30)</sup> bei analogen Bestimmungen an Polyphosphatgemischen. Diese geringen Differenzen sind eine nicht geklärte allgemeine Erscheinung bei der quantitativen Auswertung der Chromatogramme. Tatsächlich ergibt sich aus der Endgruppentitration (s. S. 340), daß die wahren mittleren Kondensationsgrade  $\bar{n}$  in den Polyphosphorsäuregemischen mit  $n^* \gtrsim 3$  sogar etwas größer als die aus dem  $P_2O_5$ -Gehalt erhaltenen  $n^*$ -Werte sind, da in diesen Schmelzen neben Konstitutionswasser noch „freies Wasser“ enthalten ist.

<sup>28)</sup> A. GEUTHER, J. prakt. Chem. **8**, 359 (1873).

<sup>29)</sup> J. R. PARTINGTON u. H. E. WALLSOM, Chem. News **136**, 97 (1928).

<sup>30)</sup> H. GRUNZE, Silikattechnik **7**, 134 (1956).

Tabelle 4

Zusammensetzung der bei der Entwässerung der Monophosphorsäure entstehenden flüssigen bis glasig erstarrenden Oligo- und Polyphosphorsäuregemische

1	2	3	4	5	6									
						Herstellungs- temperatur °C	Erhitzungs- dauer h	Konst.- Wasser- abgabe in Mol H <sub>2</sub> O/ Mol H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Durch Titration ermittelt: %-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , n*	Phosphorgehalt der Poly- und Metaphosphorsäuren eines Entwässerungsproduktes in % des Gesamt-P				Aus dem %-P- Gehalt der Kom- ponenten errech- nete wahre mitt- lere Kondensa- tionsgrade n
										Polyphosphorsäuren H <sub>n+2</sub> P <sub>n</sub> O <sub>3n+1</sub>				
				n=1	2	3	4	5	6	7-10	>10	3	4	
120	24	0,04	72,3 73,0	1,0 1,1	100 89	— Spuren	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	1,0 1,1
HIGGINS und BALDWIN <sup>19)</sup> :														
176	> 10	?	?	?	49	40	2	0,2	—	—	—	—	—	1,4
170	24	0,36	77,5	1,6	42	44	11	3	—	—	—	—	—	1,5
185	24	0,45	78,8	1,8	29	49	16	4	2	—	—	—	—	1,7
			79,0	1,8	29	47	16	6	2	—	—	—	—	1,7
300	> 24	0,69	82,9	3,2	7	23	18	17	13	7	12	3	—	3,1
350	> 24	0,84	85,7	6,3	4	7	9	11	9	10	28	22	—	Keine genaue Be- rechnung mehr möglich, da n der Polyphosphor- säuren (n > 10) unbekannt
450	> 24	0,95	87,8	20,8	2	8	4	6	3	4	13	60	0,7	
500	> 24	1,0	88,8	∞	1	1	2	3	12	—	81	0,3	Spuren	
750	3	1,08	90,3	(∞)	3	2	8	—	—	87	—	3,6	Spuren	

Auch aus den Daten der Tab. 4 geht hervor, daß die Zusammensetzung der Entwässerungsprodukte nur vom  $P_2O_5$ -Gehalt und nicht von der Art ihrer Herstellung abhängt. Dies bedeutet, daß jedem  $P_2O_5$ -Gehalt ein ganz bestimmtes Gleichgewicht zwischen den verschieden hoch kondensierten Phosphorsäuren entspricht.

In Abb. 6 sind die Daten der Tab. 4 noch einmal graphisch wiedergegeben.

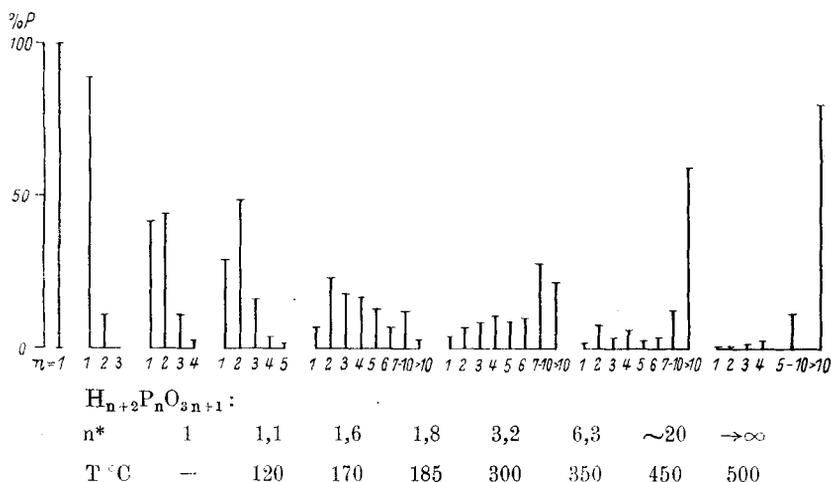


Abb. 6. Die Oligo- und Polyphosphorsäuremengen in % P des Gesamt-P-Gehaltes der bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Säuregemische

Man erkennt, daß zunächst nur Diphosphorsäure gebildet wird. Diese reichert sich nach und nach an, während gleichzeitig auf Kosten der Monophosphorsäure Oligophosphorsäuren bis zu  $n = 5$  gebildet werden. Dann, bei einem mittleren scheinbaren Kondensationsgrad  $\bar{n}^* \sim 3$  nehmen auch die Gehalte an Diphosphorsäure ab, während sich die Mengen der Oligophosphorsäuren annähernd ausgleichen, und schließlich entstehen nach und nach immer mehr hochmolekulare Polyphosphorsäuren mit  $n > 10$ , die im Chromatogramm nicht wandern und bisher nicht in die Einzelkomponenten aufzuteilen sind.

Besonders zu bemerken ist, daß in keinem Fall die niedermolekularen Säuren völlig verschwinden. Auch die Monophosphorsäure ist noch in Präparaten enthalten, die zum größten Teil aus hochmolekularen Säuren bestehen, und außerdem erkennt man, daß keine Gleichgewichtschmelze existiert, die nur aus einer Säureart besteht.

In Abb. 7a ist das Gesamtergebnis unserer quantitativen Untersuchungen noch einmal derart zusammengestellt, daß die Phosphorgehalte, die

den einzelnen Komponenten entsprechen, übereinander in Abhängigkeit vom Gesamt- $P_2O_5$ -Gehalt bzw. dem scheinbaren Kondensationsgrad  $\bar{n}^*$ , beginnend mit der reinen 100proz.  $H_3PO_4$ , aufgetragen sind.

Aus dem Vergleich mit dem entsprechenden Diagramm (Abb. 7b) von BELL<sup>15)</sup> erkennt man deutlich den Fortschritt, den die Chromatographie der kondensierten Phosphate mit sich bringt. Während BELL

mit seinen gravimetrisch-titrimetrischen Methoden einigermaßen zutreffende Angaben nur über die Mono- und Diphosphorsäure machen konnte, und in seinen für die Triphosphorsäure ermittelten Daten notwendig einen unbekanntem Anteil von Oligophosphorsäuren mit erfassen mußte, ist es jetzt möglich, zuverlässige Angaben über alle Komponenten bis zu Kondensationsgraden  $n = 10$  zu machen. Im Diagramm (Abb. 7a) sind die kleinen Mengen an Metaphosphorsäuren nicht berücksichtigt einestells, weil ihre Mengen tatsächlich sehr klein sind (s. Tab. 4, S. 336), andererseits aber auch deswegen, weil — wie auf S. 337 gesagt — ihre Herkunft nicht sicher ist.

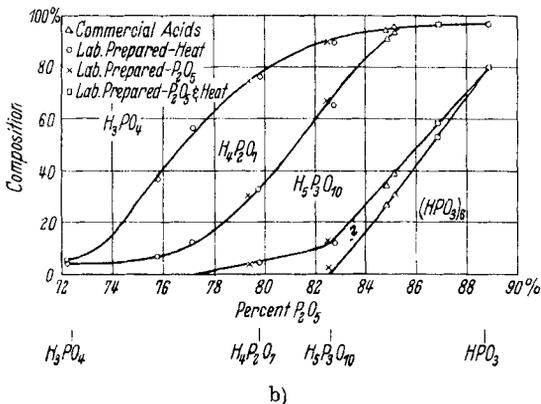
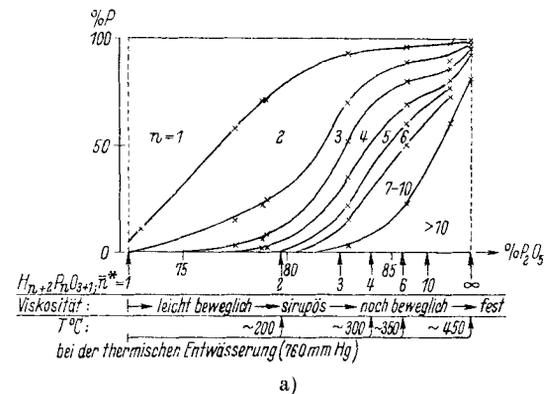
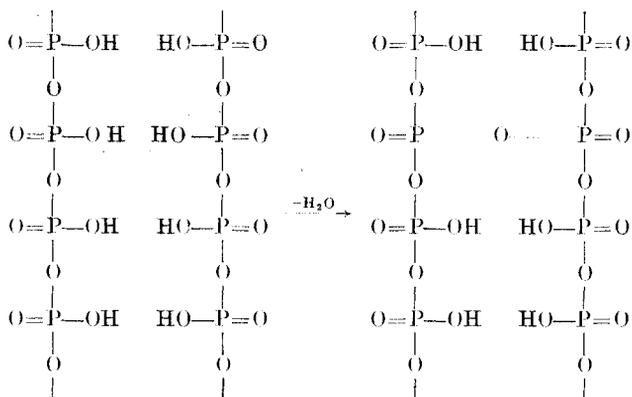


Abb. 7. Die Oligo- und Polyphosphorsäuregemische im Konzentrationsbereich  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ ,  $n = 1 \rightarrow \infty$   
 a) nach unseren Ergebnissen, b) nach BELL<sup>15)</sup>

Aber auch für die Entwässerungsprodukte mit mehr als  $\sim 85\%$   $P_2O_5$  sind die gefundenen Prozentgehalte nicht mehr eindeutig, denn diese Gemische enthalten neben Polyphosphorsäuren auch vernetzte Phosphorsäuren, die beim Lösungsvorgang hydrolysiert werden und in Gemische von normalen Polyphosphorsäuren übergehen, deren Zusammensetzung nicht mehr ohne weiteres aus dem Vernetzungsgrad abzuleiten ist. Dieser Teil des Diagramms benötigt daher noch einer

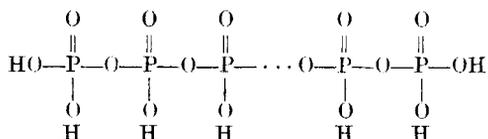
eingehenderen Untersuchung. Daß in Schmelzen mit mehr als 85%  $P_2O_5$  aber tatsächlich vernetzte Phosphorsäuren vorliegen, ergibt sich aus folgenden Tatsachen:

Vernetzte Phosphate, über die in Kürze ausführlich berichtet wird <sup>31)</sup>, entstehen durch Kondensation saurer Polyphosphate nach dem Schema:



Sie sind dadurch ausgezeichnet, daß sie tertiäre P-Atome enthalten, die über drei ihrer 4 Sauerstoffnachbarn mit anderen P-Atomen verknüpft sind. Im Gegensatz zu den P—O—P-Bindungen der normalen Polyphosphate, die in neutralem Medium und bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind, ist jeweils eine der P—O—P-Bindungen der tertiären P-Atome sehr leicht hydrolysierbar. Schon bei gewöhnlicher Temperatur und unabhängig vom  $p_H$  des Mediums werden alle Vernetzungsstellen eines vernetzten Phosphates im Verlauf weniger Stunden vollständig hydrolysiert, was sich durch schnelle Abnahme der Viskosität ihrer Lösungen und das Auftreten stark saurer OH-Gruppen genau verfolgen läßt.

Auf Grund dessen muß die Neutralisation normaler Polyphosphorsäuren und die vernetzter Säuren verschieden verlaufen. Bei der Neutralisation normaler Polyphosphorsäuren sind zwei Arten von OH-Gruppen zu unterscheiden:



<sup>31)</sup> E. THILO u. A. SONNTAG, Z. anorg. allg. Chem. (1957) im Druck.

Erstens stark saure OH-Gruppen, von denen je eine an je ein P-Atom gebunden ist, die sich durch Titration auf ein  $p_H$  von 4,5 (Bromphenolblau als Indikator) ermitteln lassen. Sie sind äquivalent mit der Zahl der P-Atome in den Polyphosphorsäuren. Zweitens enthalten die Polyphosphorsäuren schwach saure OH-Gruppen, die die Endgruppen der Polyphosphorsäureketten bilden und durch Titration von  $p_H = 4,5-9$  (Thymolphthalein als Indikator) zu ermitteln sind. Beide Bestimmungen liefern nach der Formel  $\bar{x} = \frac{2a}{b}$  den mittleren Kondensationsgrad eines Gemisches von Polyphosphorsäuren mit  $n \geq 2$ , wenn

a = die Zahl der stark sauren OH-Gruppen und

b = die Zahl der schwach sauren OH-Gruppen

bedeuten (Tab. 5, S. 342, Spalte 2 und 4). Da aber in der Mono- und Diphosphorsäure  $H_3PO_4$  und  $H_4P_2O_7$  das Verhältnis von stark zu schwach sauren titrierbaren OH-Gruppen gleich (1:1) ist, muß, um den richtigen mittleren Kondensationsgrad eines Polyphosphorsäuregemisches bei Gegenwart von Monophosphorsäure durch Titration zu ermitteln, die Monophosphorsäure gesondert — z. B. kolorimetrisch — bestimmt und das Resultat entsprechend korrigiert werden. Die Berechnung des wahren mittleren Kondensationsgrades  $\bar{n}$  ergibt sich dann nach

$$\bar{n} = \frac{100}{\left(y_1 + \frac{y_2}{x}\right)}$$

$$\text{mit } x = \frac{2(a - c)}{(b - c)}$$

wobei c die Zahl der Moleküle von Monophosphorsäure (Tab. 5, S. 342, Spalte 6);  $y_1$  die Gew.-%  $H_3PO_4$  im Polyphosphorsäuregemisch (Tab. 5, Spalte 5) und  $y_2$  die Gew.-%  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$  mit  $n \geq 2$  im Säuregemisch bedeuten.

Die Titrationsen lassen sich so durchführen, daß je eine Probe des Gemisches nach Einbringen in Wasser von 0—5° C laufend auf  $p_H = 4,5$  bzw.  $p_H = 9$  titriert wird. Die Bestimmung der schwach sauren OH-Gruppen kann auch durch Rücktitration der alkalischen Lösungen erfolgen. Im Moment der völligen Lösung, die bei den flüssigen Entwässerungsprodukten in wenigen Minuten erfolgt, sind die Titrationsen beendet und nach kurzem Aufkochen der nun neutralen bzw. schwach alkalischen Lösungen tritt keine Nachbildung saurer OH-Gruppen ein.



Tabelle 5  
Titration der Entwässerungsprodukte zur Bestimmung von n

Präparat Nr.	100 mg des Säuregemisches benötigen ml n/10 NaOH			Kolorimetrisch be- stimmter $H_3PO_4$ -Gehalt Gew.-% = 1/10 mMol bzw. ml n/10 NaOH	Aus Titration der 1. Stufe nach Erhitzen %- $P_2O_5$ = n*	n berechnet nach Formeln S. 340	Mol $H_2O$ gesamt /Mol $P_2O_5$ aus n*	Mol $H_2O$ gebunden /Mol $P_2O_5$ aus n	Mol $H_2O$ frei /Mol $P_2O_5$ aus n* u. n			
	1. Stufe in der Kälte	1. Stufe nach dem Erhitzen	2. Stufe in der Kälte									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
$H_3PO_4$	1	10,19	10,19	100	10,19	72,4	0,99	—	3,01	—	—	
	2	10,72	10,72	45	4,82	76,1	1,36	1,56	2,48	2,28	0,20	
	3	10,88	10,88	39	4,24	77,2	1,51	1,64	2,32	2,22	0,10	
	4	11,20	11,20	20	2,24	79,5	1,94	2,01	2,03	2,03	1,99	0,04
	5	11,28	11,28	17	1,92	80,1	2,09	2,29	1,96	1,96	1,88	0,08
		11,67	11,67	8	0,93	82,9	3,16	3,18	1,63	1,63	0,00	
6	12,04	12,04	4,55	4	0,48	85,5	5,86	4,79	1,34	1,42	-0,08	
7	12,28	12,34	1,68	3	0,37	87,6	17,2	12,0	1,12	1,17	-0,05	
8	12,18	12,51	1,22	2	0,25	88,8	∞	17,0	0,99	1,12	-0,03	

Ionen, die ja — wie oben auf S. 327 ausgeführt — schon beim Übergang von der Mono- in die Diphosphorsäure auftreten. Berechnet man aus der Differenz der beiden „ $n$ “-Werte den Gehalt an diesem „freien Wasser“, so erhält man die in Spalte 12 angegebenen Werte, aus denen hervorgeht, daß mit abnehmendem  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Gehalt der Polyphosphorsäuregemische auch die Menge an nicht konstitutionell gebundenem Wasser in den Säureschmelzen abnimmt.

Bei einem Gehalt der Schmelzen von  $\gtrsim 85\%$   $\text{P}_2\text{O}_5$  nehmen dann die aus den Differenzen der direkt und aus den  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalten erhaltenen  $\bar{n}$ - und  $\bar{n}^*$ -Werte resultierenden Mengen an „freiem Wasser“ negative Werte an. Dieses sind aber die Schmelzen, in denen man das Vorliegen vernetzter Phosphorsäuren anzunehmen hat, die beim Lösen wegen der Vergrößerung der Molekülzahl durch die Hydrolyse der Vernetzungsstellen eine scheinbar zu kleine mittlere Kettenlänge vortäuschen müssen.

Bevor, was aber weitere Versuche ergeben werden, keine Bestimmung der Zahl der Vernetzungsstellen durchgeführt ist, läßt sich nicht angeben, ob auch in Schmelzen, die vernetzte Phosphorsäuren enthalten, noch „freies Wasser“ enthalten ist. Daher kann bisher auch nicht exakt angegeben werden, von welchem  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt der Schmelzen an vernetzte Phosphorsäuren in ihnen auftreten. Jedenfalls sind sie aber in allen  $\text{P}_2\text{O}_5$ -reicheren Schmelzen, wie die Titrationswerte in Tab. 5, Spalte 3, zeigen, vorhanden. Bei einem Gehalt der Schmelzen von  $87,6\%$   $\text{P}_2\text{O}_5$  und mehr werden durch Aufkochen der in der Kälte erhaltenen Lösungen neue OH-Gruppen nachgeliefert, die nur durch die Hydrolyse der noch nicht beim Lösungsvorgang, der bei den glasigen  $\text{P}_2\text{O}_5$ -reichen Schmelzen in der Kälte mehrere Stunden in Anspruch nimmt, hydrolysierten Vernetzungsstellen gebildet werden können.

Parallel mit dem Auftreten vernetzter Phosphorsäuren in den  $\text{P}_2\text{O}_5$ -reichen Schmelzen geht eine schon von BERZELIUS<sup>33)</sup> beobachtete Erscheinung. Alle glasig erstarrenden Schmelzen mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalten  $> 88,8\%$  zerspringen beim Eintragen in Wasser mit einem knisternden Geräusch in fadenförmige Teilchen, das um so stärker wird, je reicher die Präparate an  $\text{P}_2\text{O}_5$  sind.

## V. Kristalline Entwässerungsprodukte der $\text{H}_3\text{PO}_4$

Auf S. 331 wurde angedeutet, daß Entwässerungsprodukte der Phosphorsäure, deren mittlerer scheinbarer Kondensationsgrad in der Gegend

<sup>33)</sup> BERZELIUS, zitiert bei TAMMANN, J. prakt. Chem. **45**, 429 (1892).

von 2 liegt, nach längerem Stehen in trockener Atmosphäre zu kristallisieren vermögen. Daß sich aus Schmelzen mit einem  $H_2O:P_2O_5$ -Verhältnis gleich 3:1 reine  $H_3PO_4$  erhalten läßt, die frei von irgendwelchen Kondensationsprodukten ist, ist lange bekannt und wurde oben auf S. 327 gezeigt. Eine uns interessierende Frage war, ob es möglich ist, auf analoge Weise auch reine Di- = Pyrophosphorsäure  $H_4P_2O_7$  herzustellen. Zu diesem Zweck haben wir chromatographisch die Kristalle untersucht, die sich aus  $H_3PO_4$ -Entwässerungsprodukten mit 77,7%  $P_2O_5$ ,  $\bar{n}^* = 1,6$ ; 78,8%  $P_2O_5$ ,  $\bar{n}^* = 1,8$  und 80,2%  $P_2O_5$ ,  $\bar{n}^* = 2,1$  nach tagelangem Stehen bilden. Dabei ergab sich (s. Abb. 8 a), daß in den Kristallen aus den Schmelzen mit 77,7 und 78,8%  $P_2O_5$  neben hauptsächlich Diphosphorsäure auch erhebliche Mengen an Mono- und Triphosphorsäure enthalten sind. Die in den Ausgangsschmelzen vorhandenen Tetra- und Pentaphosphorsäuren treten in den Kristallen nicht mehr auf. In den aus der nur noch zum Teil kristallisierenden Schmelze mit 80,2%  $P_2O_5$  gebildeten Kristallen, die allerdings nicht völlig frei von der Mutterlauge zu erhalten sind, finden sich alle Oligophosphorsäuren mit Kondensationsgraden bis  $n = 6$ .

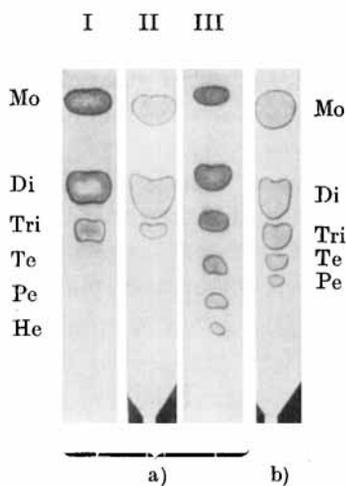


Abb. 8. a) Zusammensetzung der kristallinen Produkte aus den Säureschmelzen mit der Zusammensetzung  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ ,  $\bar{n}^* \sim 2$ ; Bahn I: Kristalle aus einer Säureschmelze mit  $\bar{n}^* = 1,6$  (77,7%  $P_2O_5$ ), Bahn II: Kristalle aus einer Säureschmelze mit  $\bar{n}^* = 1,8$  (78,8%  $P_2O_5$ ), Bahn III: Kristalle aus einer Säureschmelze mit  $\bar{n}^* = 2,1$  (80,2%  $P_2O_5$ ). b) Zusammensetzung der bei 150°C 2 Std. lang getemperten Kristalle mit  $\bar{n}^* = 1,8$  (78,8%  $P_2O_5$ )

Tempert man die Kristalle der ersten beiden Schmelzen 2 Stunden bei 150°C, so bilden sich — ohne Abgabe von Wasser — die Tetra- und Pentaphosphorsäure wieder zurück (s. Abb. 8 b).

Einen Vergleich der quantitativen Zusammensetzung des aus der 78,8%  $P_2O_5$  enthaltenden Schmelze entstandenen Kristallisates und der aus der kristallinen Substanz wieder entstehenden Schmelze bringt Tab. 6.

Sie zeigt, daß sich ebenso wie bei der  $H_3PO_4$ -Kristallisation auch aus den Schmelzen mit  $\bar{n}^* \sim 2$  Kristalle bilden, die Diphosphorsäure angereichert enthalten und daß sich beim Kristallisationsvorgang das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen kondensierten Säuren zu-

...

Tabelle 6

Quantitative Zusammensetzung des flüssigen bzw. kristallinen Entwässerungsproduktes mit  $\bar{n}^* = 1,8$  (78,8%  $P_2O_5$ ).

(Darstellung nach  $POCl_3 + 5 H_3PO_4 \rightarrow 3 H_4P_2O_7 + 3 HCl$ )

$H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ -Mengen in % P

n =	1	2	3	4	5
flüssig	29,3	49,6	15,6	4,0	1,5
fest	18,9	77,6	3,5	—	—

gunsten der Diphosphorsäure verschiebt und sich beim Aufschmelzen, was auch schon BELL<sup>15)</sup> angibt, wieder reversibel einstellt.

Da, wie uns besondere Versuche zeigten, die Zusammensetzung der Schmelze und Kristalle unabhängig von der Art der Herstellung der Schmelzen ist — auch bei ihrer Herstellung aus  $H_3PO_4$  und  $POCl_3$  —, kommen wir zu dem Schluß, daß es nicht möglich ist, durch Entwässern von  $H_3PO_4$  und Kristallisation der Schmelzen mit  $\bar{n}^* \sim 2$  zu reiner Di- = Pyrophosphorsäure zu kommen.

Entsprechend ergab sich, daß alle uns erreichbaren Handelspräparate, die als „reine Pyrophosphorsäure“ deklariert sind, tatsächlich nur Gemische von Mono-, Di- und Triphosphorsäure darstellen, auch wenn ihr Gesamt- $P_2O_5$ -Gehalt, den wir im allgemeinen zwischen 77—79% fanden, dem theoretischen Wert von  $H_4P_2O_7$  mit 79,7% sehr nahe kommt.

Die sogenannte Metaphosphorsäure glaciale erwies sich als ein Gemisch der gesamten Reihe von Polyphosphorsäuren mit Kettenlängen bis über  $n = 10$ . Alle enthalten stets bis zu 13% Natriumionen. Die Angabe von TRAVERS und CHU<sup>34)</sup>, derzufolge die handelsübliche Metaphosphorsäure glaciale zu 61% aus Na-Trimetaphosphat bestehen soll, haben wir nicht bestätigen können. Nur gerade erkennbare Spuren von  $[P_3O_9]^{3-}$ -Ionen ließen sich chromatographisch nachweisen.

Es ist möglich, bisher aber nicht eingehend untersucht, daß in frischen Präparaten von „Metaphosphorsäure“ auch vernetzte Phosphate enthalten sind. Die üblicherweise in Stangenform gelieferte „Metaphosphorsäure“ überzieht sich bei längerem Stehen mit einer undurchsichtigen Kruste. Diese Kruste besteht aus einem Gemisch saurer Na-, Mono-, Di- und Triphosphate, die bei der Hydrolyse der höhermolekularen Anteile durch Luftfeuchtigkeit entstehen.

## VI. Die Neutralisationsprodukte der durch Entwässern von $H_3PO_4$ entstehenden Polyphosphorsäure-Gemische

Wie BELL<sup>15)</sup> zeigte, lassen sich aus  $H_3PO_4$ -Schmelzen mit  $\bar{n}^* \sim 2$ , die mit NaOH neutralisiert sind, durch fraktionierte Fällung mit Alko-

<sup>34)</sup> A. TRAVERS u. YU KWONG CHU, Helv. chim. Acta 16, 913 (1938).

hol und schließlichem Zusatz von NaCl Kristalle von  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  isolieren. Aus mit NaOH neutralisierten Lösungen von Schmelzen mit  $\bar{n}^* \geq 3$  fallen nach Zusatz von Aceton oder Alkohol nur ölige Mischungen der verschiedensten Polyphosphate.

Neutralisiert man die Lösungen der Schmelzen mit  $\bar{n}^* \gtrsim 10$  aber mit Kalilauge, so entstehen, wie schon TAMMANN<sup>7)</sup> fand und von BOULLÉ und JARY<sup>25)</sup> kürzlich bestätigt wurde, wasserhaltige kristalline Kaliumpolyphosphate; in größerer Menge besonders dann, wenn die Fällung durch Zusatz von Aceton oder Alkohol begünstigt wird. Bei kleinerem mittleren Kondensationsgrad ( $\bar{n}^* = 3 - \sim 10$ ) sind auch die Fällungen mit Kalilauge nach Zusatz von Aceton oder Alkohol ölig. Die kristallinen Fällungen lassen sich nach Auflösen in Wasser und Zugabe von Aceton oder Alkohol umfällen. Sie stellen die Salze hochmolekularer Polyphosphorsäuren dar mit Kettenlängen  $n \geq 10$ . Stets enthalten sie Wasser. Ihr Wassergehalt hängt vom  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdruck der sie umgebenden Atmosphäre ab (s. Tab. 7) und ist, solange er nicht durch völliges Ent-

Tabelle 7  
Die mittlere molare Zusammensetzung  
der wasserhaltigen Kalium-Polyphosphate

K	P	$\text{H}_2\text{O}$	
0,98 - 1,05	1,00	$\sim 1,35$ $\sim 0,65$ $\sim 0,47$ 0	lufttrockene Substanz über $\text{P}_2\text{O}_{10}$ getrocknet bei $100^\circ \text{C}$ getrocknet bei $300^\circ \text{C}$ entwässert

wässern auf null gebracht wurde, reversibel. Bei längerem Stehen in verschlossenem Gefäß werden die Anionen dieser leicht löslichen, wasserhaltigen K-Polyphosphate nach und nach zu niedermolekularen Bruchstücken hydrolysiert. Durch Umfällen lassen sich die Hydrolysenprodukte außer Monophosphat wieder abtrennen.

Das Debyeogramm der wasserhaltigen K-Polyphosphate ist, wie schon BOULLÉ und JARY<sup>25)</sup> angeben, verschieden von dem aller anderen bekannten K-Phosphate. Es ändert sich — anscheinend reversibel — mit abnehmendem Wassergehalt und geht bei völliger Entwässerung, dann aber irreversibel, in das des wasserfreien sehr hochmolekularen K-Polyphosphates (dem unlöslichen KURROLSchen Kaliumsalz) über.

Das Debyeogramm der wasserhaltigen Kaliumpräparate ist unabhängig von der Kettenlänge der Anionen, die wir als zwischen  $n = 8$  bis  $n = 20$  liegend fanden. Daß es sich um Polyphosphate handelt, geht

daraus hervor, daß auch diese „wasserhaltigen Kalium-Polyphosphate“ wie alle anderen höhermolekularen Polyphosphate<sup>35) 26)</sup> bei der Hydrolyse in heißer neutraler Lösung primär in Trimeta- und Monophosphat im Molverhältnis 1:1 aufgespalten werden.

Zu denselben wasserhaltigen und löslichen kristallinen Kalium-Polyphosphaten kommt man auch<sup>36)</sup> durch Austausch der Na'-Ionen des MADRELLSchen Salzes gegen K'-Ionen bei Digerieren des Na-Polyphosphates in KCl-Lösung. Dagegen wird das unlösliche KURROLSche Kaliumsalz durch Behandeln mit NaCl-Lösung in ölige Na-Polyphosphate übergeführt.

### VII. Vergleich des Verlaufes der thermischen Entwässerung der Phosphorsäure mit dem der Li- und $NH_4$ -Dihydrogenphosphate

Wie sich aus dem Vorstehenden ergibt, verläuft die Entwässerung der Phosphorsäure kontinuierlich. In keinem Stadium tritt ein einheitliches Produkt auf, sondern stets liegen Gemische der verschiedensten Polyphosphorsäuren vor, deren anteilige Mengen durch bestimmte Gleichgewichtsbeziehungen geregelt werden. Dies steht in vollständiger Analogie zur Entwässerung der Dihydrogenmonophosphate des Lithiums und Ammoniums<sup>3)</sup>. Besonders auffällig ist, wie Abb. 9 zeigt, die Analogie zwischen der  $H_3PO_4 = H[H_2PO_4]$ -

und der  $Li[H_2PO_4]$ -Entwässerung.

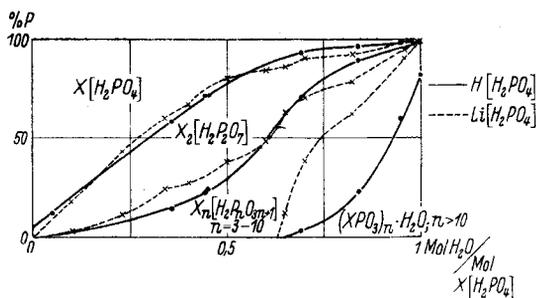


Abb. 9. Zusammensetzung der Entwässerungsprodukte der  $H[H_2PO_4]$  und des  $Li[H_2PO_4]$  in Abhängigkeit vom Konstitutionswasserverlust

In beiden Fällen handelt es sich offenbar um den Entwässerungsmechanismus von  $[H_2PO_4]^-$ -Ionen, die durch die Kationen  $H^+$  oder  $[H_3O]^+$  bzw.  $Li^+$  ganz ähnlich beeinflußt werden. Die Analogie geht soweit, daß entsprechende Schmelzen praktisch die gleichen Gehalte an kondensierten Anionen aufweisen.

Diese große Analogie verliert etwas an Sonderbarkeit, wenn man bedenkt, daß sich auch die Dichten und Molvolumina der  $H_3PO_4 = H[H_2PO_4]$  und des  $Li[H_2PO_4]$  sehr ähnlich sind, was auf eine sehr ähnliche elektrostatische bzw. polarisierende Wirkung des  $H^+$ - und  $Li^+$ -Ions in beiden Verbindungen hinweist.

<sup>35)</sup> E. THILO, G. SCHULZ u. E. M. WICHMANN, Z. anorg. allg. Chem. **272**, 193 (1953).

<sup>36)</sup> R. MÜNCHMEYER, Diplomarbeit Berlin 1956.

	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Mol-Vol. cm <sup>3</sup>
H[H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	2,08	47,0
Li[H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	2,10	49,5

### VIII. Zusatz

Im Begriff, das vorliegende Manuskript der Redaktion einzusenden, kommt uns die im Juniheft des Canadian Journal of Chemistry erschienene Arbeit von HUHTI und GARTAGANIS<sup>37)</sup> über „Die Zusammensetzung der starken Phosphorsäuren“ in die Hände, in der die Autoren praktisch dasselbe Thema behandeln. Die Autoren untersuchen die Zusammensetzung der bei 350° C aus H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> entstehenden Schmelzen ebenso wie wir mit Hilfe der Papierchromatographie und kommen zu praktisch gleichen Werten für die einzelnen Polyphosphorsäuren. Auch sie finden Unabhängigkeit der Zusammensetzung von der Art der Herstellung der Schmelzen und kommen ebenfalls zur Annahme gewisser Anteile „freien Wassers“ in den Schmelzen.

Außerdem gelingt es ihnen, angenäherte Werte für die Konstanten einiger Kondensationsgleichgewichte zwischen den verschiedenen Polyphosphorsäuren anzugeben. Soweit die Arbeit der kanadischen Forscher und unsere hier vorliegende sich dem Inhalt nach decken, können wir völlige Übereinstimmung konstatieren.

Da in unserer hier vorliegenden Untersuchung aber viele Dinge zur Sprache kommen, von denen die kanadischen Forscher nichts berichten, besonders die Problematik der vernetzten Phosphorsäuren, glaubten wir, trotz der nun vorhandenen partiellen Überschneidung dennoch unser gesamtes Manuskript vorlegen zu sollen, weil sonst die logische Entwicklung der gedanklichen Zusammenhänge stark beeinträchtigt werden würde.

<sup>37)</sup> A. L. HUHTI u. P. A. GARTAGANIS, Can. Journ. chem. Soc. **34**, 785 (1956).

*Berlin, Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften in Berlin-Adlershof und I. Chemisches Institut der Humboldt-Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Dezember 1956.

#### Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. E. Leibnitz, Leipzig O 5, Permoserstraße 15; für den Anzeigenteil: VEB Georg Thieme, Anzeigenabteilung, Leipzig C 1, Thomaskirchhof 20, Ruf 21 005. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste Nr. 1; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B; Fernruf: 63105 und 63781. Veröffentlicht unter der Lizenznummer 285/1267 des Amtes für Literatur und Verlagswesen der Deutschen Demokratischen Republik  
Printed in Germany Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 75/57