

# ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

67. Jahrgang · Nr. 5 · Seite 141–168 · 7. März 1955

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

## Die kondensierten Phosphate

Von Prof. Dr. ERICH THILO\*), Berlin-Adlershof

Institut für anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Unter der Bezeichnung „kondensierte Phosphate“ werden die Metaphosphate ( $\text{Me}_n^1[\text{P}_n\text{O}_{3n}]$ ), Polyphosphate ( $\text{Me}_{n+2}^1[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]$  oder  $\text{Me}_n^1[\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]$ ), die Isometaphosphate und die vernetzten Polyphosphate zusammengefaßt. Definition, Darstellung und Eigenschaften werden zusammenfassend dargelegt; insbesondere wird gezeigt, daß die Salze hochmolekularer Polyphosphate als Ionenaustauscher anzusehen sind und ihre Anionen in der Lösung gefaltet vorliegen.

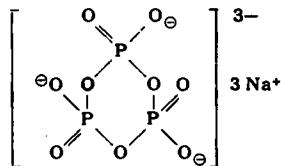
### I. Nomenklatur und Systematik

Dieser Bericht sollte eine Übersicht über das Gebiet der „Metaphosphate“ geben. Leider war der Titel nicht glücklich gewählt, denn mit dem von Thomas Graham im Jahre 1833, also vor rund 120 Jahren, für die Entwässerungsprodukte des  $\text{Na}_2\text{PO}_4$  vorgeschlagenen Namen Metaphosphate<sup>1)</sup>, wird eine Reihe von Stoffen sehr verschiedenen Baues und sehr verschiedener Eigenschaften umfaßt. Das, was allen diesen Stoffen gemeinsam ist, ist ihr Aufbau aus einer mehr oder weniger großen Zahl von über Sauerstoff-Atome miteinander verknüpften ( $\text{PO}_4$ )-Tetraedern, die alle durch Kondensation aus sauren Salzen der Phosphorsäure entstanden gedacht und bis auf wenige Ausnahmen auch durch Wasserabgabe aus ihnen hergestellt werden können. Die Stoffklasse, mit der sich dieser Bericht beschäftigt, wird daher besser mit dem Gruppennamen „Kondensierte Phosphate“ bezeichnet.

Chemische und physikalisch-chemische Untersuchungen der letzten beiden Jahrzehnte haben zu der heute, nach vielen Methoden bewiesenen Ansicht geführt, daß vier verschiedene Arten solcher kondensierten Phosphate zu unterscheiden sind<sup>2)</sup>.

1.) Die Metaphosphate im eigentlichen Sinne der Zusammensetzung  $\text{Me}_n^1[\text{P}_n\text{O}_{3n}]$  mit ringförmigen Anionen, von denen bisher nur Salze und Ester der tri- und tetrameren Säuren  $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$  und  $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$  bekannt sind,

z. B. das Natriumtrimetaphosphat



2.) Die Polyphosphate mit kettenförmigen Anionen der Zusammensetzung  $\text{Me}_{n+2}^1[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]$  oder  $\text{Me}_n^1[\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]$ ,

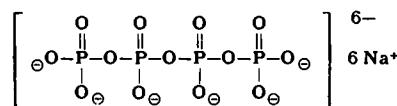
\* Nach einem Vortrag auf dem Kongreß der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie in Münster, 2.–6. Sept. 1954. Der Wortlaut sämtlicher Vorträge der IUPAC erscheint als Sammelband beim Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstraße im Umfang von etwa 300 Seiten zum Preis von etwa 24.— DM.

<sup>1)</sup> Th. Graham, Phil. Transact. 123, 235 [1833]; Poggendorffs Ann. Physik u. Chem. 32, 33 [1834].

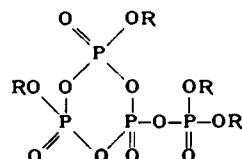
<sup>2)</sup> E. Thilo, diese Ztschr. 63, 508 [1951]; 64, 510 [1952]. Chem. Technik 4, 345 [1952].

bei denen der Kondensationsgrad n alle Werte zwischen 1 und etwa 10<sup>6</sup> annehmen kann,

z. B. das Natrium-tetraphosphat

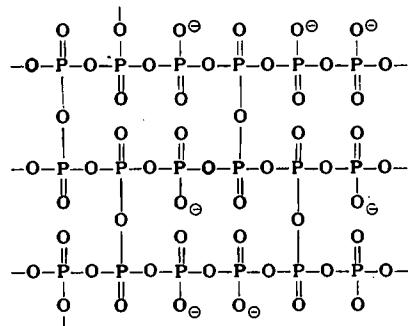


3.) Die Isometaphosphate, deren Anionen Kombinationen von ring- und kettenförmigen Anionen sind. Von diesen sind bisher nur die tetrameren Äthyl- und Iso-propylester bekannt, vom Typus



4.) Die vernetzten Polyphosphate, deren Anionen aus Polyphosphat-Ketten bestehen<sup>3)</sup>, die an mehr oder weniger Stellen über O-Atome miteinander vernetzt sind,

z. B. nach dem Schema:



Schließlich wären bei einer systematischen Betrachtung noch die verschiedenen Formen des Phosphor(V)-oxydes hinzuzurechnen, die zwar elektroneutral sind und keinen Salzcharakter haben, aber, wie die kondensierten Phosphate, ebenfalls aus ( $\text{PO}_4$ )-Tetraedern als Baueinheiten bestehen.

<sup>3)</sup> U. P. Strauss, E. H. Smith u. P. L. Winemann, J. Amer. chem. Soc. 75, 3935, 6186 [1953] und auch die unter<sup>21)</sup> genannten Arbeiten.

## II. Bildung der kondensierten Phosphate

Das einfachste und älteste Verfahren<sup>1)</sup> zur Herstellung kondensierter Phosphate besteht in der thermischen Entwässerung saurer Salze der Ortho- oder Monophosphorsäure nach dem Schema:



Dieses Verfahren führt aber meist nicht zu einheitlichen Produkten, sondern zu Gemischen.

Im allgemeinen ist es daher nicht möglich, von vornherein zu sagen, welche Produkte man bei der thermischen Entwässerung eines sauren Phosphates erhält. Aber auch die Untersuchung der fast stets entstehenden Gemische war bis vor kurzem sehr schwierig, weil ein allgemein verwendbares Analysenverfahren fehlte. Hier half erst die Methode der Papierchromatographie<sup>4)</sup> weiter, die für die kondensierten Phosphate von *Ebel* und Mitarbeitern entwickelt und von *Grunze* und *Thilo*<sup>5)</sup> zu einem sicheren und bequemen Verfahren ausgebaut worden ist. Erst diese Methode hat die Möglichkeit gegeben, viele bisher unlöste Fragen der Chemie dieser Stoffklasse zu beantworten bzw. in Angriff zu nehmen.

Mit Hilfe der Papierchromatographie wurde z. B. in letzter Zeit der Mechanismus der thermischen Entwässerung saurer Phosphate verschiedener Kationen untersucht. Dabei ergab sich<sup>6)</sup>, daß der Bildungsweg und die Art und die Menge der entstehenden Produkte von einer ganzen Reihe schwer zu überschreiternder Faktoren abhängen, nämlich außer vom Verhältnis der Kationenäquivalente zur Gesamtzahl der P-Atome

- 1.) von der Größe und Ladung des Kations, dessen saures Salz als Ausgangsstoff verwendet wird;
- 2.) dem Wasserdampfpartialdruck in der umgebenden Atmosphäre<sup>7)</sup>;
- 3.) der Geschwindigkeit und Art des Erhitzens;
- 4.) der Temperatur, auf die endgültig erhitzt wird.

An dieser Stelle auf Einzelheiten einzugehen, ist aus Platzmangel leider nicht möglich. Nur wie der Bau der stabilen Endprodukte der thermischen Entwässerung an gewöhnlicher Atmosphäre vom Kation abhängt, mag Tabelle 1 zeigen.

Entstehende Anionen	Verwendete Kationen		
	Einwertige	Zweiwertige	Dreiwertige
Ketten	H-Polyphosphorsäuren <sup>8)</sup> Li-Polyphosphat	Be-Polyphosphat	
Ringe		Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn Tetrametaphosphate	Al-Tetrametaphosphat
Ketten und Ringe nebeneinander	Trimeta- + Na (Polyphosphat)	(Trimeta-) + Ca Polyphosphat	
Ketten	K, NH <sub>4</sub> , Rb Polyphosphat	Zn, Cd, Hg, Sr, Ba, Pb Polyphosphat	Fe, Cr, Bi, La Polyphosphat

Tabelle 1

Der Typus des Entwässerungsproduktes saurer Phosphate in Abhängigkeit vom Kation

<sup>1)</sup> J. P. Ebel u. J. Volmar: C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 233, 415 [1951]; J. P. Ebel, ebenda 234, 621 [1952]; Bull. Soc. chim. France 10, 991 [1953].

<sup>2)</sup> H. Grunze u. E. Thilo, Sitzungsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. f. Math. u. phys., Naturwiss. 1953, Nr. 5.

<sup>3)</sup> a) E. Thilo u. H. Grunze; b) E. Thilo u. I. Born, Publikationen in Vorbereitung.

<sup>4)</sup> Vgl. auch G. W. Morey, J. Amer. chem. Soc. 75, 5794 [1953].

<sup>5)</sup> a) E. Thilo u. R. Sauer, noch unveröffentlicht; b) H. Roux, E. Thilo, H. Grunze u. M. Viscontini, Helv. chim. Acta 38, 15 [1955].

Aus ihr geht hervor, daß sehr kleine und sehr große Ionen bevorzugt hochmolekulare Polyphosphate bilden. Ionen mit mittelgroßem Radius liefern bevorzugt Metaphosphate mit ringförmigen Anionen.

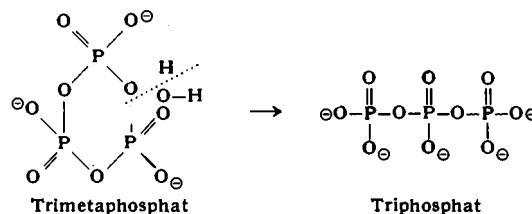
Der Weg, auf dem sich diese Endprodukte bilden, ist aber von Fall zu Fall ganz verschieden und nicht mit kurzen Worten allgemein zu beschreiben. Er hängt vom H<sub>2</sub>O-Dampfdissoziationsdruck der Zwischenprodukte ab, die meist saure Salze verschieden hochkondensierter Phosphorsäuren sind.

So bildet sich z. B. an gewöhnlicher Atmosphäre aus NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> zunächst stets Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und erst wenn alles NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> in das Diphosphat übergegangen ist, kondensiert dieses weiter, und zwar vornehmlich zu Trimetaphosphat. Dagegen entsteht beim thermischen Entwässern von KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> unter gewöhnlichen Bedingungen kein K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, sondern sofort hochmolekulares Polyphosphat, weil der Dissoziationsdruck des K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und der sauren K-Polyphosphate mittleren Kondensationsgrades größer ist als der des KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>9)</sup>.

## III. Eigenschaften der kondensierten Phosphate

### a) Metaphosphate

Die Metaphosphate im engeren Sinne haben die Zusammensetzung Me<sub>n</sub>[P<sub>n</sub>O<sub>3n</sub>]. Sie sind die Salze starker Säuren. Die Konstitution ihrer ringförmigen Anionen folgte aus der Tatsache, daß sie sich — soweit sie in Wasser löslich sind — mit Laugen nach dem Schema



zu Tri- bzw. Tetraphosphaten mit kettenförmigem Anion aufspalten lassen<sup>2)</sup>.

Bemerkenswert ist es, daß die Tetrametaphosphate mehrwertiger Kationen sehr schwer löslich sind. Ganz besonders schwer löslich ist das Magnesium-tetrametaphosphat<sup>3)</sup>, das auch von heißen Säuren nicht merklich angegriffen wird.

### b) Die Polyphosphate

Die Polyphosphate bilden die größte und bisher am besten untersuchte Gruppe kondensierter Phosphate. Zu ihr gehören alle Salze der Zusammensetzung



angefangen mit den Ortho- oder richtiger Monophosphaten über die Pyro- oder Diphosphate, die Tri- und Tetraphosphate, bis zu den hochmolekularen Substanzen mit großen Werten des Kondensationsgrades n.

Die diesen Salzen entsprechenden Säuren (s. Tabelle 2) sind dadurch ausgezeichnet, daß sie alle außer einer ihrem Kondensationsgrad gleichen Zahl von stark, noch zwei schwach dissoziierende H-Atome haben. Die Lösungen ihrer „neutralen“ Salze reagieren daher alkalisch. In den höherkondensierten Salzen sind aber — soweit sie thermisch aus Dihydrogen-monophosphaten hergestellt wurden — die H-Atome der als Endgruppen gebundenen sauren OH-Gruppen im allgemeinen nicht durch Metall ersetzt, so daß die Polyphosphate, wenn nicht besondere Vorkehrungen getroffen werden, als zweifach „saure Salze“ vorliegen. Auf

<sup>9)</sup> S. J. Kiehl u. G. H. Wallace, J. Amer. chem. Soc. 49, 375 [1927].

diese Tatsache gründet sich die wichtige Methode der Bestimmung der mittleren Kettenlänge durch Endgruppentitration von Samuelson<sup>10</sup>).

Konstitution der Säure	Ratio-neller Name	Dissoziierende H-Atome stark	dissoziierende H-Atome schwach
$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{P}}{\text{  }}}-\text{OH}$	Mono-	1	2
$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{P}}{\text{  }}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{P}}{\text{  }}}-\text{OH}$	Di-	2	2
$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{P}}{\text{  }}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{P}}{\text{  }}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{P}}{\text{  }}}-\text{OH}$	Tri-	3	2
$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{P}}{\text{  }}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{P}}{\text{  }}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{P}}{\text{  }}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{P}}{\text{  }}}-\text{OH}$	Tetra-	4	2
$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{P}}{\text{  }}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{P}}{\text{  }}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{P}}{\text{  }}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{P}}{\text{  }}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{P}}{\text{  }}}-\text{OH}$	...	...	2
$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{P}}{\text{  }}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{P}}{\text{  }}}-\text{O}-\dots-\overset{\text{O}}{\underset{\text{P}}{\text{  }}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{P}}{\text{  }}}-\text{OH}$	Poly-phos-phor-säure	n	2

Tabelle 2  
Die den Polyphosphaten der Zusammensetzung  
 $\text{Me}_{n+3}^{\text{I}}[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]$  bzw.  $\text{Me}_{n+1}^{\text{I}}[\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]$   
entsprechenden Säuren

In molekular einheitlichem Zustand haben sich bisher nur die ersten vier Glieder dieser Reihe nach Spezialmethoden darstellen lassen<sup>2</sup>). Denn bisher war kein analytisches Verfahren bekannt, mit dessen Hilfe sich die einmal gemischt vorliegenden polymerhomologen Verbindungen

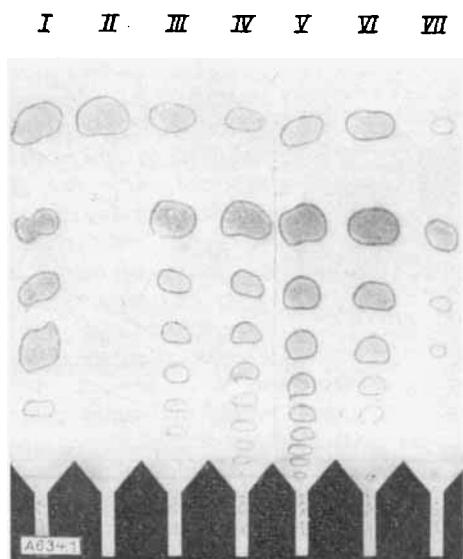


Bild 1

Beispiel einer papierchromatographischen Trennung der homologen Polyphosphate an Hand der verschiedenen Lithium-dihydrogen-polyphosphate, die im Verlauf der thermischen Entwässerung des  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  entstehen. Auf den Startpunkten der einzelnen Bahnen des Chromatogramms wurden folgende Substanzen aufgetragen:

- Bahn I: Als Testsubstanzen die Natriumsalze der Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Tetrametaphosphorsäure.
- Bahn II:  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$
- Bahn III:  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  24 h auf 170 °C erhitzt
- Bahn IV:  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  24 h auf 200 °C erhitzt
- Bahn V:  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  24 h auf 230 °C erhitzt
- Bahn VI:  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  24 h auf 250 °C erhitzt
- Bahn VII:  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  24 h auf 280 °C erhitzt

Die arabischen Zahlen (1–9) geben die Kondensationsgrade der betreffenden Polyphosphate wieder

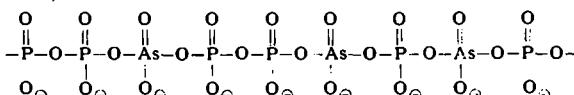
<sup>10</sup> O. Samuelson, Svensk Kem. Tidskr. 56, 343 [1944]. J. R. van Wazer, J. Amer. chem. Soc. 72, 639, 644, 647, 655 [1950].

voneinander in präparativem Maßstab trennen lassen, weil sie sich in ihren Eigenschaften nur sehr wenig voneinander unterscheiden. Erst mit Hilfe der Papierchromatographie ist es möglich geworden, die ersten 10 Glieder einwandfrei voneinander zu trennen und nachzuweisen.

Bild 1 zeigt eine solche Trennung der bei der Entwässerung des  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  an freier Atmosphäre entstehenden Produkte.

Der Beweis für den linearen Bau der ersten vier Glieder ergab sich aus der Zusammensetzung ihrer, in Wasser ganz allgemein schwer löslichen und wasserfrei anfallenden Silbersalze, aus dem Verlauf ihrer hydrolytischen Spaltung und dem Verhältnis der stark und schwach dissoziierenden H-Atome.

Der ebenfalls lineare Bau der höher- und hochpolymeren Glieder folgte aus der Tatsache, daß die kristallinen Polyarsenato-phosphate, die durch teilweisen Ersatz des Phosphors durch Arsen in den Polyphosphat-Ketten entstehen,



mit den ihnen entsprechenden Arsen-freien Polyphosphaten, im besonderen dem Maddrellschen Salz, isomorph sind und daraus, daß sie bei der Hydrolyse unter Herausspalten der ( $\text{AsO}_3$ )-Gruppen als Monoarsenat-Ionen Polyphosphate mit Ketten-Anionen ergeben. Aus gravimetrisch-analytischen Trennungsversuchen wurde zunächst außerdem der unwahrscheinlich erscheinende Schluß gezogen<sup>11</sup>), daß in den Polyarsenato-phosphaten die As-Atome in den Ketten regelmäßig verteilt seien. Denn aus den damaligen Analysen war zu folgern, daß sich bei der Hydrolyse dieser Substanzen neben dem Orthoarsenat nur jeweils diejenigen Polyphosphat-Anionen bilden, die dem angewendeten (P:As)-Verhältnis in der Kette entsprechen. Also bei einem

(P: As) in der Kette	neben dem Monoarsenat folgendes, vermeintlich einheitliches Polyphosphat
1 : 1	Monophosphat
2 : 1	Diphosphat
3 : 1	Triphosphat
4 : 1	Tetraphosphat

2 Dieser Schluß war, wie jetzt papierchromatographisch eindeutig festgestellt ist<sup>12</sup>), falsch. Tatsächlich entstehen bei der Hydrolyse von Polyarsenato-phosphaten mit beliebigem (P:As)-Verhältnis neben Monoarsenat stets Gemische von Polyphosphaten. Dieser Befund ändert nichts an dem Beweis für den linearen Bau der Polyphosphate und Polyarsenatophosphate. Aber er zeigt, daß die As-Atome in den Ketten tatsächlich nicht regelmäßig, sondern statistisch verteilt vorliegen.

Der früher gezogene Schluß war deswegen berechtigt, weil, wie es heute noch ganz allgemein die Analytiker tun, stillschweigend angenommen wurde, daß man Polyphosphate durch Fällungsreaktionen trennen kann. Das ist nicht der Fall und darum nicht, weil Polyphosphate mit Kondensationsgraden  $n \geq 3$  die Fällung von Mono- und Diphosphat und auch ihre eigene gegenseitig stark behindern und bei größerer Konzentration an Polyphosphat sogar vollständig verhindern. Es hängt dies mit dem „Bindungsvermögen“ der Polyphosphate für mehrwertige Kationen zusammen. Eine altbekannte Tatsache, an die in dieser Beziehung bisher nicht gedacht worden ist<sup>13</sup>).

Dem Befund der Chromatographie zufolge, teilt man die Polyphosphate nun am besten in zwei Gruppen ein.

<sup>11</sup> E. Thilo u. I. Plätschke, Z. anorg. allg. Chem. 260, 297 [1949].

<sup>12</sup> E. Thilo u. L. Kolditz, ebenda, im Druck.

Eine erste, die die Polyphosphate bis zum Kondensationsgrad 10 umfaßt, die sich chromatographisch trennen lassen und als Oligophosphate zu bezeichnen sind, und eine zweite, in die die höher- und hochmolekularen Glieder gehören, die im Chromatogramm nicht mehr wandern und daher — bisher wenigstens — nicht in die einzelnen Komponenten aufgetrennt werden können. Allerdings lassen sich durch fraktionierte Fällung gewisse Anreicherungen erzielen<sup>13)</sup>. Im allgemeinen liegen die höhermolekularen Polyphosphate aber stets als Gemische von zweifach sauren Salzen verschiedener Kettenlänge vor.

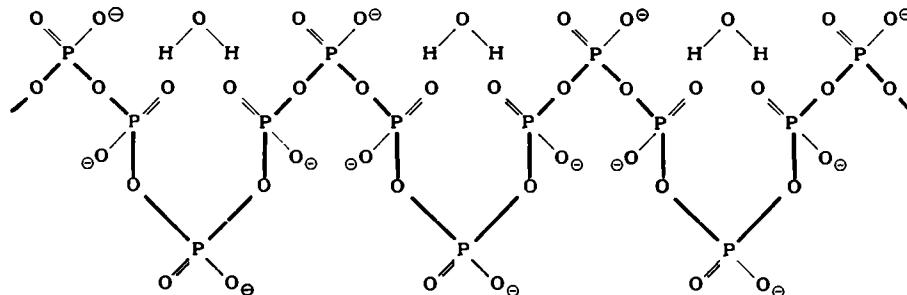
An diesen höher- und hochmolekularen Polyphosphaten sind zwei Gruppen von Erscheinungen ausführlicher studiert, chemische und physikalisch-chemische.

Von den chemischen Eigenschaften fallen zwei besonders auf.

#### a) Hydrolyse der Polyphosphat-Ionen in Lösung

Während die höhermolekularen Polyphosphate in neutrale oder schwach alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur sehr beständig sind, werden sie bei Temperaturen von etwa 60 °C an leicht hydrolytisch abgebaut. Dabei entsteht, wie zuerst Bell<sup>13)</sup> fand, als sehr unerwartetes Produkt das Trimetaphosphat. Dieser Befund wurde zunächst bestätigt<sup>14)</sup>, außerdem zeigte sich, daß sich bei der Hydrolyse in neutralem Medium ausschließlich Mono- und Trimetaphosphatanionen bilden und diese in genauem Molverhältnis 1 Mono- auf 1 Trimetaphosphat<sup>15)</sup>.

Aus den Befunden über die Trimetaphosphat-Bildung an verschiedenen kristallinen und glasigen Polyphosphaten zogen Thilo, Schulz und Wichmann<sup>14)</sup> den Schluß, daß die Polyphosphat-Ketten in der Lösung gefaltet oder spiralförmig gewunden vorliegen müssen, wie es das schematische Bild der Formel



zeigt. Diese Vorstellung ist jetzt dahingehend zu ergänzen, daß die Fältelung wahrscheinlich durch Wasser-Moleküle aufrechterhalten wird, die über H-Bindungen an O-Atome gebunden sind, wodurch sich zwei verschieden polarisierte (PO<sub>3</sub>)<sup>3-</sup>-Gruppen in der Anionen-Kette ausbilden müssen, und zwar in einem Mengenverhältnis 1:1.

Hierfür scheint der neue Befund zu sprechen, daß bei der konduktometrischen Titration von Natriumpolyphosphatlösungen mit Salzen stark dissoziierender Kationen, wie Li<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup>, Th<sup>4+</sup>, jeweils ein Knickpunkt in der Titrationskurve immer dann auftritt<sup>16)</sup>, wenn gerade die Hälfte der Alkali-Ionen durch eine äquivalente Menge der anderen Ionen ersetzt ist.

Daß gefaltete Polyphosphat-Ketten auch im Maddrellschen Salz, einer der kristallinen Formen des hochmolekularen Na-Polyphosphats, und im Na-Polyarsenat vorliegen,

ergibt die röntgenographische Strukturbestimmung dieser Verbindung<sup>17)</sup>.

In saurem Medium verläuft die Hydrolyse der Polyphosphate anders. Unter diesen Bedingungen bilden sich außer Mono- und Trimetaphosphat, den Produkten der neutralen oder alkalischen Hydrolyse, Gemische von Polyphosphaten. In saurem Medium muß daher die Fältelung wenigstens zum Teil aufgehoben sein. Dafür spricht auch<sup>18)</sup>, daß bei der konduktometrischen Titration von Na-Polyphosphat-Lösungen mit Salzen schlecht dissoziierender Ionen oder Säuren die oben erwähnten Knickpunkte nicht auftreten.

#### b) Ionenaustauscher-Natur der Polyphosphate

Die zweite merkwürdige und technisch wichtige chemische Eigenschaft der Polyphosphate besteht darin, daß sie höherwertige Ionen, z. B. Ca<sup>2+</sup>-Ionen, an der Ausfällung durch Anionen, mit denen diese sonst in Wasser schwer lösliche Salze bilden, hindern.

Bisher nahm man an, daß dieses sog. „Kalkbindungsvermögen“ auf der Bildung von Komplexverbindungen beruht. Tatsächlich handelt es sich aber, wie Thilo und Rattay<sup>19)</sup> in Verfolgung früherer Beobachtungen<sup>14)</sup> zeigten, — und dasselbe deuten neuerdings auch Wall und Doremus<sup>20)</sup> an — beim Inlösunghalten der mehrwertigen Ionen um dieselben Phänomene wie bei den festen Ionenaustauschern, die ebenfalls mehrwertige Ionen aus ihren Lösungen aufnehmen und gegen niedrigwertige austauschen. Dafür spricht im Fall der Polyphosphate, die also lösliche Ionenaustauscher sind, daß ihr sog. „Kalkbindungsvermögen“ von einer ganzen Reihe von Faktoren abhängt, welche denselben Gesetzmäßigkeiten gehorchen, die von den üblichen Ionenaustauschern her bekannt sind.

So nimmt z. B. das „relative Kalkbindungsvermögen“ von Natriumpolyphosphat-Lösungen mit der Verdünnung des Phosphates zu und mit der Konzentration an zugesetzten Na-Salzen ab. Das zeigt, daß das mehrwertige Ion an sich an das Polyphosphat fester gebunden wird, als das Na-Ion, aber durch Na<sup>+</sup>-Ionen aus der nicht dissoziablen Bindung verdrängt wird. Außerdem zeigen die freien, gelösten Polyphosphorsäuren Eigenschaften, die voll und ganz

denen der H-Ionenaustauscher entsprechen. H-Ionen in Polyphosphat-Lösungen setzen mit zunehmender Konzentration das „Kalkbindungsvermögen“ genauso herab, wie es die Li-Ionen tun. Würde die Kalkbindung auf der Bildung löslicher definierter Komplexverbindungen beruhen, dann müßte man in diesen Fällen an Komplexe denken, die an Stelle von Ca<sup>2+</sup>-Ionen H<sup>+</sup>-Ionen im Komplex enthalten.

Von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der hochmolekularen Polyphosphate sind besonders interessant und in letzter Zeit vielfach bearbeitet: Ihre geringe elektrolytische Dissoziation<sup>20)</sup>, die 30% kaum überschreitet; die hohe spezifische Viscosität ihrer Lösungen<sup>21)</sup>, die mit zunehmender Verdünnung größer wird, weil die mit der Verdünnung zunehmende Dissoziation auf Grund der entstehenden Ladungen eine Streckung der in konzentrierterer Lösung verknäuelt vorliegenden gefalteten Mole-

<sup>13)</sup> R. N. Bell, Ind. Engng. Chem. 39, 136 [1947].

<sup>14)</sup> E. Thilo, G. Schulz u. E. M. Wichmann, Z. anorg. allg. Chem. 272, 182 [1953].

<sup>15)</sup> E. Thilo u. W. Wieker, unveröffentl.

<sup>16)</sup> E. Thilo, Vortrag auf der Jahrestagung der Chem. Ges. i. d. DDR, Leipzig, Oktober 1954.

<sup>17)</sup> K. Dornberger, F. Liebau u. E. Thilo, Naturwiss. 41, 551 [1954].

<sup>18)</sup> E. Thilo u. K. H. Rattay, J. prakt. Chem. Reihe 4, 7, 14 [1954].

<sup>19)</sup> F. T. Wall u. R. H. Doremus, J. Amer. chem. Soc. 76, 868 [1954].

<sup>20)</sup> U. Schindewolf u. K. F. Bonhoeffer, Z. Elektrochemie 57, 216 [1953].

<sup>21)</sup> R. Pfanslill u. R. K. Iler, J. Amer. chem. Soc. 74, 6059 [1952]. G. Saini: Ann. Chimica. 41, 340 [1951].

keln bewirkt; die Strömungsdoppelbrechung<sup>22)</sup> und besonders die von Schindewolf entdeckte Anisotropie<sup>23)</sup> der elektrolytischen Leitfähigkeit strömender Polyphosphat-Lösungen.

Alle diese Beobachtungen liefern Beweise dafür, daß die hochmolekularen Polyphosphate zur Gruppe der Polyelektrolyte zu zählen und ihre Anionen kettenförmig gebaut, also Fadenmoleküle sind.

#### IV. Die vernetzten Polyphosphate

Über diese Stoffgruppe liegen bisher nur erste Beobachtungen und Hinweise von Saini, Pfanzl und Iler<sup>21)</sup> und von Strauss, Smith und Wineman<sup>23)</sup> vor, die darauf hindeuten scheinen, daß die Vernetzungsstellen zwischen den Polyphosphat-Ketten hydrolytisch leicht aufgespalten werden, wobei sich dann Gemische von gewöhnlichen Polyphosphaten bilden, deren mittlerer Kondensationsgrad von dem Vernetzungsgrad abhängen muß. Vertreter dieser Klasse der vernetzten Polyphosphate bilden sich — aber keinesfalls unbedingt und immer — bei der thermischen Entwässerung saurer Phosphate bei Gegenwart eines mehr oder weniger großen Überschusses an Phosphorsäure.

<sup>21)</sup> J. R. van Wazer, M. Goldstein u. E. Faber, J. Amer. chem. Soc. 75, 1563 [1953].

<sup>23)</sup> U. Schindewolf, Z. physik. Chem., N. F. 1, 129, 134 [1954].

#### V. Physiologische Eigenschaften kondensierter Phosphate

Schon seit langem ist bekannt, daß sowohl rein anorganische kondensierte Phosphate als auch organische Derivate kondensierter Phosphorsäuren bzw. deren Salze in lebenden Zellen vorkommen und darin eine, für die Lebensvorgänge bisher noch kaum übersehbar wichtige Rolle spielen. Die Adenosintriphosphorsäure ist einer der wichtigsten und bekanntesten Vertreter dieser Stoffgruppe.

Bisher hat die Isolierung und Reindarstellung der anorganischen kondensierten Phosphate aus dem Zellinhalt so große Schwierigkeiten bereitet, daß man über ihre Konstitution und Zugehörigkeit zu einer der eben genannten Gruppen noch keine Angaben machen konnte.

Mattenheimer<sup>24)</sup> zeigte, daß die enzymatische Spaltung der verschiedenen Typen von kondensierten Phosphaten eine vom Bautypus des Phosphates abhängige Eigenschaft ist und daß manche phosphatatisch wirkende Enzyme, die sogenannten Phosphatasen, spezifisch auf die einzelnen Phosphat-Typen ansprechen.

Eingeg. am 10. Januar 1955 [A 634]

<sup>24)</sup> H. Mattenheimer, Naturwiss. 40, 530 [1953].

## Phenolische Desinfektionsmittel mit mehreren halogenierten Benzolkernen

Von Prof. Dr. D. JERCHEL und Dr. H. OBERHEIDEN

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Mainz und dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung  
Heidelberg, Institut für Chemie

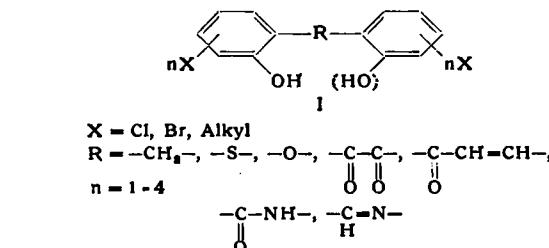
Phenolische Desinfektionsmittel mit mehreren (in der Regel zwei) halogenierten Benzolkernen sind heute in weitem Umfang an die Stelle der einfachen Phenole und deren Abkömmlinge getreten. Man findet sie in zahlreichen Produkten der Desinfektions-, Körperpflege- und Reinigungsmittelindustrie. Die vorliegende Zusammenstellung beschäftigt sich mit der Synthese sowie dem Zusammenhang zwischen Wirkung gegen Mikroorganismen und der Konstitution dieser Körper. Sie zeigt weiter die Vielfalt der unter dem Thema zu nennenden Verbindungen.

Einfache Phenole und ihre Abkömmlinge wurden schon seit langem zur Desinfektion benutzt. Bechhold und Ehrlich<sup>1)</sup> stellten 1906 eine Untersuchung über die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Desinfektionswirkung an, in die außer einfachen Phenolen auch eine Reihe von phenolischen Substanzen mit mehreren halogenierten Benzolkernen einbezogen wurden. Etwa 20 Jahre später erlangten derartige mehrkernige Körper Bedeutung als Schädlingsbekämpfungsmittel<sup>2)</sup>. Aus diesen Verbindungen konnten in der Folgezeit durch mannigfache Konstitutionsänderungen die bisher wirksamsten phenolischen Desinfektionsmittel entwickelt werden. Ihnen allen gemeinsam sind zwei (evtl. auch mehr) Benzolkerne, von denen mindestens einer halogeniert ist und die durch ein Brückenglied verbunden sind. Die wirksamsten Vertreter tragen in o-Stellung zu dieser Bindung ein oder zwei phenolische OH-Gruppen. Formel I gibt die allgemeine Konstitution der wichtigsten hier zu beschreibenden Stoffe wieder. Darunterstehend sind unter der Bezeichnung R eine Reihe von Brückengliedern aufgeführt.

<sup>1)</sup> H. Bechhold u. P. Ehrlich, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 47, 173 [1906].

<sup>2)</sup> I.G.-Farbenindustrie A.G., DRP. 503256 (Frdl. 17, 2103, Chem. Zbl. 101 II, 2331 [1930]) und Zusatzpatente 506989, 513388; B. T. Bush Inc., USP. 2250480 (Chem. Abstr. 35, 7120<sup>a</sup>).

Heute sind solche Verbindungen unter den verschiedensten Handelsnamen bekannt geworden und kommen in zahlreichen technischen Produkten, besonders in Seifen,



Desinfektionszubereitungen, Körperpflege- und Reinigungsmitteln in den Handel. Daneben kann man die Fähigkeit dieser Verbindungsgruppe, auch bei Schädlings, z. B. Pilzen und Motten, wirksam zu sein, sowohl in der Heilkunde als auch für den Schutz von Textilien, Pelzwerk und vielen anderen Materialien ausnutzen.

In diesem zusammenfassenden Bericht sind zum Teil mikrobiologische Ergebnisse aus der Literatur auswählend und zusammenfassend aufgeführt, zum anderen zahlreiche im eigenen Laboratorium unter standardisierten Testbedingungen (Nährboden: Bouillon; Ablesung nach 24 h) erhaltenen Wirkungswerte zur Beurteilung verwendet worden.