

bau aromatischer Ringe — desto größer wird im allgemeinen auch die Sorptionstendenz, sofern die Sorption an Fasern der 2. und 3. Art nicht durch Blockierung von sorptionsaktiven Gruppen behindert wird. Die Art der hydrophilen Gruppe zeigt keinen erkennbaren Einfluß auf die Sorption.

Die chemische Konstitution der Textilfasern übt demgegenüber einen sehr großen Einfluß auf die Sorption aus. Es hat sich gezeigt, daß gewisse Atomgruppen besonders sorptionsaktiv sind. Fasern, die solche sorptionsaktiven Gruppen besitzen, weisen ein wesentlich höheres Sorptionsvermögen auf als andere Fasern. Je größer in einer Faser die Anzahl von sorptionsaktiven Gruppen ist, desto größer ist auch ihr Sorptionsvermögen.

Die stärkste Sorptionsaktivität weist die  $\text{NH}_2$ -Gruppe auf. In saurer Lösung reagiert sie mit grenzflächenaktiven Anionen unter Salzbildung und in neutraler Lösung unter Ausbildung einer Wasserstoff-Brückenbindung. Fasern, die in ihren Molekülen  $\text{NH}_2$ -Gruppen enthalten — also z. B. Wolle und Polyamide — weisen daher speziell in saurer Lösung ein sehr großes Sorptionsvermögen auf.

Weitere sorptionsaktive Gruppen sind die  $\text{NH}$ - und  $\text{OH}$ -Gruppen. Sie reagieren mit grenzflächenaktiven Anionen unter Ausbildung einer Wasserstoff-Brückenbindung. Fa-

sern mit  $\text{NH}$ - und  $\text{OH}$ -Gruppen besitzen daher im allgemeinen ein beträchtliches Sorptionsvermögen.

Die  $\text{CO}$ - und  $\text{CN}$ -Gruppen sind gegenüber anionischen grenzflächenaktiven Stoffen nicht sorptionsaktiv. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Sorption an Polyester- und Polyacrylnitril-Fasern nur auf den geringen Anziehungskräften zwischen den Kohlenwasserstoffketten und -ringen der grenzflächenaktiven Stoffe und der Fasern beruht; derartige Fasern besitzen daher auch ein sehr geringes Sorptionsvermögen.

Bei Fasern mit sorptionsaktiven Gruppen sind darüber hinaus schon kleine Unterschiede in der Molekül-Feinstruktur von wesentlicher Bedeutung: Der Abstand zwischen zwei sorptionsaktiven Gruppen ist dafür bestimmend, welches Glied einer homologen Reihe von grenzflächenaktiven Stoffen am stärksten sorbiert wird. Auch die verschiedene sterische Anordnung der gleichen sorptionsaktiven Gruppen in Fasern gleichen Types kann das Sorptionsvermögen beträchtlich verändern. So besitzen Perlon und Nylon 66 die gleiche Anzahl gleicher sorptionsaktiver Gruppen. Da beim Nylon 66 auf Grund einer etwas anderen sterischen Anordnung die Amid-Gruppen im kristallinen Faseranteil jedoch alle für eine Sorption blockiert sind, sorbiert es bedeutend schwächer als Perlon.

Eingegangen am 12. August 1959 [A 991]

## Der Einfluß von Kieselsäure auf kondensierte Phosphate

Von D. J. du PLESSIS, M. Sc.

*Abteilung Allgemeine Chemie des Wetenskaplike en Navorsingsdepartement, Suid-Afrikaanse Yster en Staal Industriële Korporasie, Bepark, Pretoria, Südafrika*

Der Kondensationsgrad kieselensäure-haltiger kondensierter Calciumphosphate wird durch die Kieselsäure herabgesetzt. Mehrere Anzeichen deuten auf die Existenz einer definierten Verbindung  $(\text{Ca}_2\text{SiP}_4\text{O}_{14})_x$  hin. Der Kondensationsgrad von Alkaliphosphaten wird durch Kieselsäure weniger stark beeinflusst. Die gefundenen Abhängigkeiten sind für die Herstellung von Düngemittel-Phosphaten von Interesse.

### I. Einleitung

Die Struktur kondensierter Phosphate, vor allem der Natrium- und Kaliumphosphate, wurde vor allem von Thilo und Mitarbeitern<sup>1,2)</sup> und von van Wazer und Mitarbeitern<sup>3)</sup> untersucht. Siliciumdioxid bzw. Kieselsäure besitzen ebenfalls starke Polymerisationsneigung, die zur Ausbildung kondensierter Silicate führt. Verschiedentlich wurde deshalb auf die Analogie zwischen den kondensierten Phosphaten und den Polysilicaten hingewiesen<sup>4,5)</sup>. Darüber hinaus bestehen Anzeichen dafür, daß die Phosphate mit Kieselsäure unter Ausbildung von Silicophosphaten Verbindungen bilden können, wofür das Silicopyrophosphat ( $\text{SiP}_2\text{O}_7$ ) von Levi und Peyronel<sup>6)</sup> als Beispiel dienen mag.

Bei der technischen Herstellung von Phosphaten zu Futter- und Düngemittelzwecken tritt Kieselsäure meist als Verunreinigung in den Grundstoffen auf. Deshalb erhebt sich die Frage, welche Rolle, wenn überhaupt, die Kieselsäure bei der Kondensation von Phosphaten spielt, wie sie die Eigenschaften der kondensierten Phosphate beeinflusst, und ob definierte Silico-polyphosphate gebildet werden. Die Antworten wären für die Phosphat-Industrie von größtem Interesse, weil dadurch Fragen großtechnischer Reaktionen aufgeklärt würden.

### II. Grundlagen der Phosphat-Industrie

Phosphate lassen sich im Elektroofen mit Kohlenstoff, z. B. Koks, zu elementarem Phosphor reduzieren, der zu Phosphorpentoxid verbrannt und mit Wasser zu Phosphorsäure umgesetzt wird. Durch Einwirkung der Phosphorsäure auf Phosphat erhält man sog. „Triple“-Superphosphate, hochwertige Düngemittel. Auf Grund von Entwicklungsarbeiten, vor allem von der Tennessee Valley Authority (TVA)<sup>7)</sup>, versucht man neuerdings den Weg über die Phosphorsäure zu umgehen, indem man das heiße Phosphorpentoxid in einem Reaktionsturm direkt an Phosphate heranführt. Dabei fällt eine Schmelzmasse von kondensiertem Phosphat, sog. Metaphosphat, an, das glasartig erstarrt. Dieses Metaphosphat läßt sich zu Monophosphat hydrolysieren:



Wir fanden, daß diese Reaktion bei Einhaltung bestimmter Bedingungen technisch brauchbar ist. Ein Teil der südafrikanischen Phosphat-Industrie, deren Entwicklung in erster Linie auf dieser grundlegenden Reaktion beruht, verwendet sowohl magmatische als auch sedimentäre Phosphate für den Elektroofen-Prozeß. Zur Reaktion mit Phosphorpentoxid im Reaktionsturm zieht man sedimentäre Phosphate vor, da die Industrie bisher auf die Erzeugung von Futter-Phosphaten ausgerichtet war und die lokalen sedimentären Phosphat-Erze frei von schädlichen Spurenelementen, beispielsweise Blei, sind.

<sup>1)</sup> E. Thilo, Chem. Techn. 8, 251 [1956].

<sup>2)</sup> E. Thilo, Phosphat-Symposium der Joh. A. Benckiser GmbH, Ludwigshafen/Rhein, 1956.

<sup>3)</sup> J. R. Van Wazer, J. Amer. chem. Soc. 72, 639 [1950].

<sup>4)</sup> E. Thilo, diese Ztschr. 63, 201 [1951].

<sup>5)</sup> G. R. Levi u. G. Peyronel, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr. 92, 190 [1935].

<sup>7)</sup> TVA. Chemical Engineering Report No. 6, 1953; Superintendent of Documents, U.S. Government Printing Office, Washington D. C., USA.

Die Zusammensetzung des anfallenden Metaphosphat-Glases hängt u. a. von der Zusammensetzung des Phosphates im Turm, der Temperatur der Phosphor-Oxydation, der Temperatur des Reaktionsturms, der Durchsatzgeschwindigkeit der Phosphor-pentoxid-Dämpfe ab. Alle nichtflüchtigen Stoffe wie Eisenoxyde, Tonerde, Magnesiumoxyd u. a., die im Phosphat-Erz als Gangart enthalten sind, finden sich später im Phosphat-Glas. Flüchtige Stoffe wie Kohlendioxyd, Fluorwasserstoff, Wasser u. a., die mit dem Phosphat-Erz in den Reaktionsturm gelangen, werden im Turm in Freiheit gesetzt und entweichen mit den übrigen Abgasen. Kieselsäure wird teilweise als Siliciumtetrafluorid verflüchtigt. Der verbleibende Rest löst sich in der Phosphat-Glasmasse. Tabelle 1 gibt eine für die anfallenden kondensierten Phosphate charakteristische Analyse wieder.

Bestandteil	Prozentgehalt	Molverhältnis
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	65,0	4
SiO <sub>2</sub>	12,0	2
CaO	18,6	3
Rest	4,4	—

Tabelle 1  
Analyse eines Phosphat-Glases nach dem TVA-Verfahren

Das Molverhältnis CaO:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist gewöhnlich < 1; die Produkte müssen also grob als Ultraphosphate eingestuft werden.

Das Calciumphosphat-Glas wird dann einem Zerkleinerungsprozeß unterworfen (80% passieren ein 100-Maschen-Sieb nach Tyler) und mit Wasser von 80 bis 90 °C (0,4 bis 0,5 t H<sub>2</sub>O je t Phosphat) vermischt. Nach einigen Minuten tritt eine exotherme Reaktion zwischen den kondensierten Phosphaten und dem Wasser ein; die Reaktionsmasse verfestigt sich in Gel-Form. Bei diesem Prozeß werden die kondensierten Phosphate zum Orthophosphat abgebaut; die im Phosphat enthaltene Kieselsäure fällt als Gel aus.

Zur Herstellung von Dicalciumphosphat als Futter-Phosphat wird das entstandene Monocalcium-orthophosphat noch vor endgültiger Austrocknung mit Kalk gemischt und zerkleinert. Das Monocalcium-orthophosphat kann mit Alkali-Salzen zu Alkalimonophosphaten umgesetzt werden, die sich beim Erhitzen unter Wasser-Abspaltung zu kondensierten Alkaliphosphaten umsetzen.

Die Hydrolyse des Calciumphosphat-Glases wird u. a. durch den Kieselsäure-Gehalt stark beeinflusst. Abb. 1 gibt den zeitlichen Verlauf der Wärmeentwicklung bei der

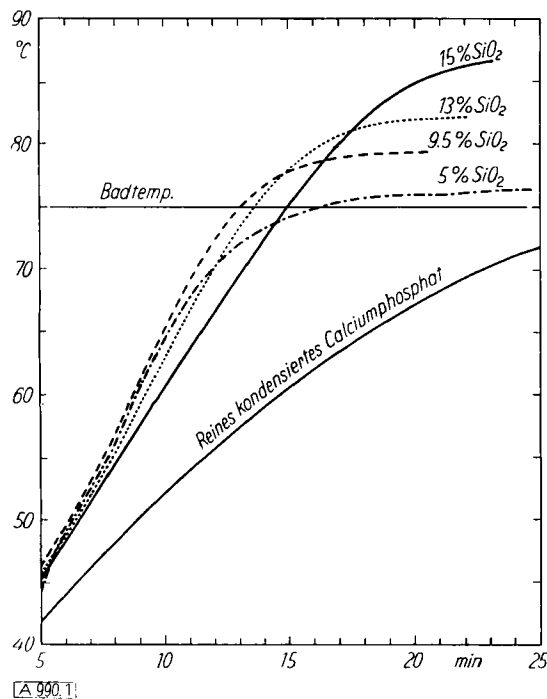


Abb. 1  
Zeitlicher Verlauf der Wärmeentwicklung bei der Reaktion zwischen SiO<sub>2</sub>-haltigen kondensierten Calciumphosphaten und Wasser

Hydrolyse von Phosphat-Proben verschiedener Zusammensetzung unter vergleichbaren Bedingungen wieder. Es scheint, daß kieselsäure-haltige Proben wesentlich schneller als reines kondensiertes Calciumphosphat hydrolysiert werden und der maximale Temperaturanstieg in einem direkten Verhältnis zum Kieselsäure-Gehalt des Phosphates steht.

### III. Untersuchungen an Calciumphosphaten

Monocalcium-orthophosphat ließ sich nach Hill und Hendricks<sup>7)</sup> durch Umkristallisieren aus 50-proz. Orthophosphorsäure (d = 1,34) erhalten. Die Kristalle wurden mit Aceton phosphorsäurefrei gewaschen und bei 70 °C getrocknet. Kondensiertes Calciumphosphat erhält man durch Schmelzen von Orthophosphat bei 980 bis 1000 °C. Die auf diese Weise gewonnenen kondensierten Phosphate besaßen die Zusammensetzung CaO 28,33%; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 71,94% (ber. CaO 28,3%; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 71,7%).

Präparate mit variierendem Kieselsäure-Gehalt wurden aus reinen Calciumphosphat-Proben mit steigenden Zusätzen an trockenem Kieselsäure-Gel (B. D. H. Analar) in Platin-Gefäßen erschmolzen. In allen Fällen erstarrt die Schmelze zu einem Glas, ohne Anzeichen von Kristallbildung.

Kondensierte Phosphate mit einem Molverhältnis CaO:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> < 1 wurden aus Monocalcium-orthophosphat und Phosphor-pentoxid erschmolzen. Dabei ergab sich:

1. Der Schmelzpunkt von reinem kondensiertem Calciumphosphat liegt bei ungefähr 980 °C. Bei 1000 °C ist die Schmelze klar und dünnflüssig.
2. Kondensiertes Calciumphosphat mit einem Molverhältnis CaO:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1 und einem ungefähren Kieselsäure-Gehalt von 12,5% schmilzt zu einer klaren Flüssigkeit und erstarrt als klares Glas, wogegen Proben mit mehr als 12,5% Kieselsäure nicht mehr klar erscheinen. Die Trübung nimmt oberhalb 12,5% mit steigendem Kieselsäure-Gehalt zu.
3. Mit steigendem Kieselsäuregehalt steigen sowohl Schmelzpunkt als auch Viskosität der Präparate.
4. Präparate, denen Phosphor-pentoxid beigemischt wurde, sind bei 1000 °C gut flüssig. Sie neigen zu starker Rauchentwicklung, d. h. es treten Verluste an Phosphor-pentoxid auf. Zugabe von Kieselsäure vermindert das Rauchen beträchtlich.
5. Die Löslichkeit der Kieselsäure in Präparaten mit hohem Phosphor-pentoxid-Gehalt ist wesentlich größer als in Präparaten, deren CaO:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Molverhältnis < 1 ist.

#### Löslichkeit kondensierter Calciumphosphate

Kondensierte Calciumphosphate, die nach der beschriebenen Methode hergestellt wurden, lösen sich sehr langsam in kaltem Wasser. Leichter erhält man Phosphat-Lösungen, indem man die Präparate mit einem Kationenaustauscher (Dowex 50 sauer) und Wasser aufschüttelt (1 bis 2 g des feingepulverten Phosphats, 20 g Austauscher, 100 ml H<sub>2</sub>O 0,5 h, Zimmertemperatur). Die Lösungsgeschwindigkeit hängt von der Zusammensetzung des Phosphats und dessen Herstellungstemperatur ab. Reines Calciumphosphat, das bei der Darstellung vollständig geschmolzen war, konnte innerhalb 1 h in Lösung gebracht werden, wogegen bei 700 °C erhaltenes Material nach dreistündiger Behandlung nur zu 15,6% in Lösung ging.

Kieselsäure-haltiges Calciumphosphat löst sich bei Gegenwart von Austauschern in 0,5 h vollständig in Wasser. Die Löslichkeit nimmt mit dem Kieselsäure-Gehalt der Präparate zu. Ein kleines CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Molverhältnis setzt die Löslichkeit herab. Im Falle eines Molverhältnisses CaO:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1 wird die gesamte Kieselsäure bis zu einem maximalen Gehalt von 12,5% in Wasser gelöst. Aus Proben mit mehr als 12,5% Kieselsäure löst sich nur soviel SiO<sub>2</sub>, wie einem Gehalt von 12,5% im Glas entspricht (Tabelle 2). Anscheinend liegt die Kieselsäure, die derart an Phosphor gebunden ist, daß sie mit diesem zusammen in Lösung geht, im Atomverhältnis P:Si = 4 vor.

Kondensierte Calciumphosphate mit einem Molverhältnis CaO:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> < 1, in denen Kieselsäure sich in größeren Mengen löst, können gleichfalls mit Hilfe von Ionenaus-

<sup>7)</sup> W. L. Hill u. S. B. Hendricks, Ind. Engng. Chem. 28, 440 [1956].

Zusammensetzung des Präparats		gelöst		Atome P/Si in Lösung
SiO <sub>2</sub> %	Molverh. CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	
—	0,99	97,5	—	—
2,5	1,005	99,3	100	23,2
4,5	1,01	98,4	100	12,6
7,2	1,012	99,4	100	7,7
8,7	0,993	97,6	99,3	6,25
12,4	0,993	100	100	4,25
15,2	1,020	99,4	85,0	3,9
17,0	1,001	100	73,0	4,05
18,0	1,025	100	73,9	3,74

Tabelle 2

Löslichkeit von CaO—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—SiO<sub>2</sub>-Gläsern (CaO:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1) in H<sub>2</sub>O bei Gegenwart von Austauschern

tauschern in Lösung gebracht werden. Auch die Kieselsäure geht in Lösung, und im Verhältnis zum Phosphor wird mehr Kieselsäure gelöst, als es bei Phosphaten mit einem Molverhältnis CaO:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1 der Fall ist. Die Löslichkeit der Kieselsäure ist jedoch begrenzt, obwohl die Silico-phosphate mit einem CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Verhältnis < 1 als Ganzes im Glas gelöst vorliegen dürften. Darüber hinaus hat die prozentuale Abnahme der wasserlöslichen Kieselsäure in Proben mit hohem Kieselsäure-Gehalt auch eine Abnahme des

Zusammensetzung des Präparats		gelöst		Atome P/Si in Lösung
SiO <sub>2</sub> %	Molverh. CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	
20,6	0,610	98	84,5	3,04
32,2	0,643	84,2	12,4	9,52
39,5	0,621	48,4	3,5	17,5

Tabelle 3

Löslichkeit von CaO—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—SiO<sub>2</sub>-Gläsern (CaO = P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> < 1) in H<sub>2</sub>O bei Gegenwart von Austauschern

löslichen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zur Folge. Die Untersuchungen zur Erklärung dieses Vorgangs sind noch nicht abgeschlossen, doch können die vorläufigen Ergebnisse (Tabelle 3) andeutungsweise einen Einblick vermitteln.

#### Untersuchung der Lösungen aus kondensierten Calciumphosphaten

##### a) Elektrometrische p<sub>H</sub>-Titration

Nach Rudy und Schlosser<sup>8)</sup>, van Wazer und Holst<sup>9)</sup> und anderen Autoren kann man den mittleren Kondensationsgrad kondensierter Phosphate mittels p<sub>H</sub>-Titration bestimmen. Ermittelt man auf diesem Wege den mittleren

% SiO <sub>2</sub> in der Probe	Mittl. Kondensationsgrad d. Phosphate
0	13
2,5	10
4,5	7
7,2	6
8,7	6
12,4	5
15,2	5
17,0	4

Tabelle 4. Mittlerer Kondensationsgrad der Phosphate aus CaO—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—SiO<sub>2</sub>-Gläsern (CaO:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1)

Korrekturen für die Anwesenheit von Ringphosphaten vorgenommen. Für das Vorhandensein von Di- und Triphosphaten sprechen die Ergebnisse der Methode von Bell<sup>10)</sup>,

Kondensationsgrad von Phosphaten, die Kieselsäure gelöst enthalten, so findet man, daß sich der Kondensationsgrad von Calciumphosphat verringert, je mehr Kieselsäure im Phosphat gelöst ist (Tabelle 4).

In dieser vorläufigen Versuchsreihe wurden noch keine

<sup>8)</sup> H. Rudy u. H. Schlosser, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 484 [1940].  
<sup>9)</sup> R. N. Bell, Analytic. Chem. 19, 97 [1947].

die von Fischer und Kraft<sup>10)</sup> verbessert wurde. Anscheinend liegen in Proben, die keine Kieselsäure enthalten, kleinere Mengen von Tripolyphosphaten vor, und der Tripolyphosphat-Gehalt nimmt mit der in den Phosphaten gelösten Kieselsäure-Menge zu. Von der 8,7% SiO<sub>2</sub> enthaltenen Probe ab (vgl. Tabelle 4) beobachtet man einen deutlichen Niederschlag von Zinkpyrophosphat, der an Menge zunimmt, je weiter man die Reihe abwärts verfolgt.

##### b) Barium-Fällungsmethode:

Nach W. Dewald und H. Schmidt<sup>11)</sup> können hochpolymere Phosphate durch Barium-Ionen in saurer Lösung bei p<sub>H</sub> = 2 gefällt werden, während niedere polymere Phosphate erst bei p<sub>H</sub> = 9 vollständig ausfallen. Ringphosphate geben mit Barium-Ionen selbst bei p<sub>H</sub> 9 keine Fällung. Tabelle 5 zeigt die Abhängigkeit des Anteils dieser drei Gruppen vom SiO<sub>2</sub>-Gehalt.

% SiO <sub>2</sub> in der Probe	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> als Hochpolymere	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> als Niederpolymere	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> als Ringphosphate
—	85,7	8,6	5,7
2,5	56,2	30,0	4,8
4,5	41,2	54,8	5,0
7,2	27,4	68,5	4,1
8,7	16,0	79,7	4,3
12,4	8,4	88,0	3,6
15,2	5,5	90,8	3,7
17,0	3,6	93,9	2,5
18,0	3,5	92,3	4,2

Tabelle 5

Hoch- und niedere polymere sowie Ring-Phosphate in Lösungen von CaO—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—SiO<sub>2</sub>-Gläsern (CaO:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1)

Bei kondensierten Calciumphosphaten mit einem Molverhältnis CaO:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> < 1 zeigt sich der gleiche Einfluß der Kieselsäure auf das Verhältnis von hoch- zu niedere polymeren Phosphaten. Zur Erzielung des gleichen Effektes ist jedoch verhältnismäßig mehr Kieselsäure nötig, als bei Phosphaten mit CaO:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1 (Tabelle 6).

Zusammensetzung des Präparats		gelöst		% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> als Hochpolymere	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> als Niederpolymere	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> als Ring-Phosphate
SiO <sub>2</sub> %	Mol-verh. CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SiO <sub>2</sub> %			
—	0,732	15,4	—	68,1	27,0	4,9
5,0	0,741	54,7	100	55,5	38,8	5,7
10,8	0,744	97,8	100	28,6	67,7	3,7
15,4	0,749	99,4	100	13,1	83,0	3,9
18,1	0,745	100	100	7,2	86,7	6,0
20,6	0,743	99,1	100	3,0	91,3	5,7

Tabelle 6

Hoch- und niedere polymere sowie Ring-Phosphate in Lösungen von CaO—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—SiO<sub>2</sub>-Gläsern (CaO:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0,74)

Der Einfluß der Kieselsäure auf die Konzentration an Ring-Phosphaten ist verhältnismäßig klein, wie aus den Tabellen 5 und 6 ersichtlich ist.

##### c) Papierchromatographie

Abb. 2 zeigt vorläufige Ergebnisse der papierchromatographischen Trennung kondensierter Phosphate, die gelöste Kieselsäure enthalten, nach Thilo und Mitarbeitern<sup>12)</sup>. Der große Anteil an Hochpolymeren verschwindet, wenn genügend Kieselsäure im Phosphat gelöst ist.

<sup>10)</sup> J. Fischer u. G. Kraft, Z. analyt. Chem. 152, 56 [1956].

<sup>11)</sup> W. Dewald u. H. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. 272, 253 [1953].

<sup>12)</sup> H. Grunze u. E. Thilo: Papierchromatographie der kondensierten Phosphate, 2. Aufl., Akademie-Verlag, Berlin 1955.

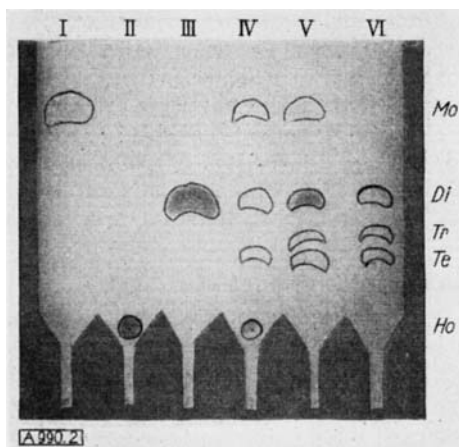


Abb. 2. Papierchromatogramm kondensierter Calciumphosphate mit variierendem Kieselsäuregehalt

Bahn I: Monocalcium-orthophosphat  
 II: reines kondensiertes Calciumphosphat  
 III: Calciumpyrophosphat  
 IV: kondensiertes Calciumphosphat mit 4,5 %  $\text{SiO}_2$   
 V: kondensiertes Calciumphosphat mit 12,4 %  $\text{SiO}_2$   
 VI: kondensiertes Calciumphosphat mit 17,0 %  $\text{SiO}_2$   
 Mo = Monophosphat Tr = Triphosphat  
 Di = Diphosphat Te = Tetraphosphat  
 Ho = hochpolymeres Phosphat

#### IV. Untersuchungen an anderen Phosphaten

Vorläufige Untersuchungen ergaben, daß die Löslichkeit der Kieselsäure in Natriumphosphaten wesentlich geringer ist als in Calciumphosphaten. In Kaliumphosphaten ist

Zusammensetzung des Präparates		gelöst		% $\text{P}_2\text{O}_5$ als Hochpolymere	% $\text{P}_2\text{O}_5$ als Niederpolymere	% $\text{P}_2\text{O}_5$ als Ring-Phosphate
$\text{SiO}_2$ %	Mol. verh. $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{P}_2\text{O}_5$ %	$\text{SiO}_2$ %			
—	0,998	99,2	—	89,6	2	8,4
3,5	1,036	100	98,7	66,2	28,0	5,8
6,6	1,035	100	67,2	50,8	42,8	6,4
10,2	1,032	100	45,4	48,0	47,0	5,1

Tabelle 7. Hoch- und niederpolymere sowie Ring-Phosphate in Lösungen von  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ -Gläsern

Kieselsäure fast unlöslich. Den Einfluß von Kieselsäure auf den Kondensationsgrad von Natriumphosphaten zeigt Tabelle 7.

Der Einfluß der gelösten Kieselsäure macht sich weniger stark bemerkbar als bei den Calciumphosphaten.

Zusammensetzung des Präparates		gelöst		% $\text{P}_2\text{O}_5$ als Hochpolymere	% $\text{P}_2\text{O}_5$ als Niederpolymere	% $\text{P}_2\text{O}_5$ als Ring-Phosphate
$\text{SiO}_2$ %	Mol. verh. $\text{K}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{P}_2\text{O}_5$ %	$\text{SiO}_2$ %			
—	0,99	100	—	100	—	—
9,4	0,976	98,2	2,5	96	2,4	1,6
16,9	0,978	99,0	1,8	97,6	1,2	1,2

Tabelle 8. Hoch- und niederpolymere sowie Ring-Phosphate in Lösungen von  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ -Präparaten

Tabelle 8 gibt die Verhältnisse bei Kaliumphosphaten wieder.

Offenbar löst sich nur eine geringe Menge Kieselsäure in den hochpolymeren Kaliumphosphaten, und sie besitzt keinen merklichen Einfluß auf den Polymerisationsgrad des Phosphats. Die Kaliumphosphate unterscheiden sich von den Calcium- und Natriumphosphaten auch darin, daß sie sehr leicht kristallisieren.

#### V. Zusammenfassung

Die in kondensierten Phosphaten gelöste Kieselsäure erniedrigt den Kondensationsgrad. Hierin liegt wahrscheinlich der Grund, weshalb Kieselsäure die Depolymerisationsgeschwindigkeit zum Monomeren günstig beeinflusst. Da in Calciumphosphaten mit einem Molverhältnis  $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5 = 1$  sich das Atomverhältnis  $\text{P}:\text{Si}$  in Lösungen einem Wert von 4 zuneigt, erscheint es möglich, eine Verbindung der Grenz-Zusammensetzung  $(\text{Ca}_2\text{SiP}_4\text{O}_{14})_x$  zu postulieren.

Der Firma Afrika Metale Korporasie, Beperk, Meyerton, Südafrika, danke ich für die Bewilligung zur Veröffentlichung, Dr. T. J. W. Jorden, dem Direktor des hiesigen Instituts, für sein stetes Interesse und freundliche Förderung der Arbeit, G. O. Kirsten für die Übersetzung aus dem Afrikaans.

Eingegangen am 11. Februar 1958 [A 990]

## Zuschriften

### Peptid-Cyclisierungen unter Aktivierung der Amino-Gruppe Cyclische Peptide VII<sup>1)</sup>

Von Dr. M. ROTHE, Dr. ILSE ROTHE,  
 Dipl.-Chem. H. BRÜNIG und K.-D. SCHWENKE  
 Institut für Organische Chemie der Universität Halle/Saale  
 und Institut für Faserstoff-Forschung, Teltow-Seehof,  
 der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Zur Cyclisierung freier Peptide haben wir die von Goldschmidt und Anderson eingeführten Phosphorigsäure-ester-chloride (I) und das Tetraäthyl-pyrophosphit (II) sowie das Verfahren von

Schramm und Wissmann mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ /Diäthylphosphit (III) oder Metaphosphorsäure-äthylester verwendet und damit 9 hochgliedrige Cyclopeptide von  $\alpha$ - und  $\omega$ -Aminosäuren synthetisiert. Man läßt die genannten Phosphor-Verbindungen auf unsubstituierte Peptide in hoher Verdünnung einwirken, wobei Aktivierung und Ringschluß in einem Arbeitsgang stattfinden. IV, V und VI sind die intermediär gebildeten energiereichen Peptid-Derivate. Bei Anwendung von I und II ist auch eine Aktivierung an der Carboxyl-Gruppe des Peptids möglich.

Um die optimalen Reaktionsbedingungen zu finden, haben wir die Synthese des leicht isolierbaren und gut zu charakterisierenden 14-gliedrigen Cyclo-di- $\epsilon$ -aminocapryls untersucht. Ausbeuten

