

75. Eugen Bamann und Elfriede Nowotny: Zur Umwandlung von Meta- und Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure*).

(Aus dem Pharmazeut. Institut der ehemaligen Deutschen Karls-Universität in Prag.)
(Eingegangen bei der Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 9. Januar 1945.)

Die Umwandlung von Meta- und Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure wird unter Zugrundelegung einer neuartigen katalytischen Reaktion untersucht: Es wird die Umwandlung ohne zusätzlichen Katalysator mit der Hydratation bei Anwesenheit von Lanthansalz verglichen.

Dabei ergibt sich u.a., daß die Orthophosphatbildung in neutralem und alkalischem Medium praktisch nur in Gegenwart von Lanthansalz vor sich geht, daß sie aber in stark saurem Gebiet, in dem sie schon ohne zusätzlichen Katalysator stattfindet, durch Lanthansalz erheblich gehemmt wird. Die Wirkung des Lanthansalzes ist eine spezifische und katalytische; sie beruht nicht auf einer Störung des chemischen Gleichgewichtes durch Entfernen der PO_4^{3-} -Ionen in Form von unlöslichem Lanthanphosphat.

Die Auffassung, daß dem kolloidalen Metallhydroxyd die katalytische Wirkung zukommt, schließt die Möglichkeit, Reaktionszwischenprodukte zu charakterisieren und unter Umständen auch zu isolieren, ein; die bisherigen Versuche haben aber noch keinen Erfolg gebracht.

Vor einigen Jahren haben wir die Beobachtung gemacht, daß Reaktionen an gewissen Abkömmlingen der Phosphorsäure durch Metallsalze, insbesondere der seltenen Erden, in neutralem und alkalischem wäßrigen Medium katalytisch beschleunigt werden; dazu gehört neben der Spaltung von Estern der Phosphorsäure die Umwandlung von Pyro-, Poly- und Metaphosphaten in Orthophosphat¹⁾. Durch diese Beobachtung ist der Anreiz gegeben, zur weiteren Klärung eines noch nicht befriedigend zum Abschluß gebrachten Gebietes der anorganischen Chemie beizutragen, das — in bezug auf die Metaphosphate — in jüngster Zeit besonders durch die Monographie von K. Karbe und G. Jander²⁾ sowie durch die Dispersitätsmessungen von H. Malmgren und O. Lamm³⁾ bedeutend gefördert worden ist.

In der vorliegenden Arbeit haben wir zunächst versucht, ein Bild über den zeitlichen Verlauf der Umwandlung ohne zusätzlichen Katalysator zu gewinnen. Dieser Einblick stellt zugleich den Ausgangspunkt für weitere Fragestellungen, z.B. konstitutioneller Art, dar. Sodann führen wir die vergleichende Charakterisierung der unter dem Einfluß von Lanthansalz vor sich gehenden Umwandlungen durch. Die nächsten Abschnitte behandeln die Frage nach der spezifischen oder unspezifischen Wirkungsweise der Metallsalze und die Frage nach dem Mechanismus des als katalytische Reaktion aufgefaßten Vorganges.

I) Umwandlung von Meta- und Pyrophosphorsäure ohne zusätzlichen Katalysator in saurem, neutralem und alkalischem Medium.

1.) Trimetaphosphorsäure⁴⁾: Die Umwandlung der Metaphosphorsäure in Orthosäure geht in saurem, neutralem und alkalischem wäßrigem Medium sehr verschieden schnell, am raschesten unter dem Einfluß von Säure, vor sich.

*) V. Mitteil. d. in B. 71, 1711, 1980, 2233 [1938] veröffentlichten Untersuchungsreihe.

¹⁾ Zusammenfassung: Angew. Chem. 52, 186 [1939].

²⁾ Kolloid-Beih. 54, 1 [1943]; vergl. a. P. Pascal, Bull. Soc. chim. France. Mém. [4] 33, 1611 [1923] u. 35, 1119, 1131 [1924].

³⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 259, 256 [1944].

⁴⁾ Über die Beständigkeit wäßr. Lösungen von Natriumhexametaphosphat siehe u.a. L. Germain, Chim. et Ind. 35, 22 [1936], A. Ch. Bronnikow, Journ. Chim. appl. (russ.) 12, 1287 [1939].

Die Umsetzung nimmt mit wachsender Säure-Konzentration zu. Bei 37° und unter den sonstigen Bedingungen unserer Versuche (s.Tafel 1) ist ein Umsatz von 10% in 0.1 n bzw. 0.8 n bzw. 5.0 n bzw. 5.7 n HCl nach 390 bzw. 65 bzw. 4 1/2 bzw. 3 Min. erreicht. Deninach nimmt die Umsetzungsgeschwindigkeit nicht proportional der Säure-Konzentration zu. Bezuglich des zeitlichen Verlaufs der Umsatzkurven ist festzustellen 1.) das Auftreten einer Induktionsperiode bei der Hydratation in 0.1 n und 0.8 n Säure, in 0.1 n Säure sehr ausgeprägt, in 0.8 n Lösung geringer (in 5 n und 5.7 n Säure nicht mehr vorhanden) und anschließend eines Wendepunktes, so daß eine langgestreckte S-förmige Kurve entsteht, wie sie für Dissoziations-Reaktionen charakteristisch ist, und 2.) ein praktisch linearer Verlauf der Umsetzungskurve bei Einwirkung konzentrierter Säure; in 5.7 oder 5 n Säure besteht z.B. Proportionalität zwischen Zeit und Umsatz über 50% hinaus. Eine eingehendere Untersuchung beider Erscheinungen, besonders der auf den Ablauf mehrerer gleichzeitig vor sich gehender Reaktionen hindeutenden Induktion, könnte voraussichtlich einen weiteren Einblick in den Aufbau und das Verhalten der Trimetaphosphorsäure geben.

Tafel 1. Umwandlung von Meta- in Orthophosphorsäure unter dem Einfluß verschieden starker Salzsäure.

(Der Vers.-Ansatz von 10 ccm enthält 0.051 g $(\text{NaPO}_3)_5 + 6\text{H}_2\text{O}$ entspr. 26.4 mg P_2O_5 , ferner Salzsäure in der angegeb. Konzentration sowie zusätzl. 0.3 ccm 1 n HCl zur Einstellung des $\text{p}_\text{H} < 2$; $t = 37^\circ$. Die Zahlen bedeuten % Umsatz.)

Vers.-Dauer	Acidität der Lösung			
	5.7 n	5.0 n	0.8 n	0.1 n
5 Min.	15.0	11.3	—	—
10 "	30.0	21.8	—	—
15 "	45.0	32.0	—	—
30 "	77.0	62.5	3.6	0.3
1 Stde.	—	—	9.6	0.6
2 Stdn.	—	—	21.3	1.7
3 "	—	—	31.6	3.2
5 "	—	—	49.0	6.6
10 "	—	—	—	16.5
24 "	—	—	—	36.2

In schwach saurer bis neutraler Reaktion ($\text{p}_\text{H} 4.5$ —7.0) geht die Bildung von Orthophosphorsäure so langsam vor sich, daß sie in den üblichen Zeiten nicht meßbar ist; nach 30 Tagen ($\text{p}_\text{H} 4.5$ bei 37°) z.B. ist noch kein Umsatz feststellbar. Selbst bei höheren Temperaturen ist die Umwandlungsgeschwindigkeit in schwach saurem Bereich äußerst gering: Bei 90° und $\text{p}_\text{H} 4.5$ nach 3 bzw. 7 Stdn. nur 0.3 bzw. 1.3% Umsatz in Übereinstimmung mit den Befunden von K. Karbe und G. Jander⁵⁾, welche die Beständigkeit der Lösungen durch Messung der Leitfähigkeit nachgewiesen haben.

Meßbar wird der Umsatz in starken Laugen. Aber die Reaktion verläuft unvergleichlich langsamer als in Säure: Nach 14 Tagen in 5 n Lauge bei 37°

⁵⁾ Kolloid-Beih. 54, 49 usw. [1943]; hier sind auch die diesbezügl. Ergebnisse aus Untersuchungen anderer Autoren angeführt.

nur 6.4% Umsatz, ein Wert der in 5 n HCl in etwa 3 Min. erreicht ist. Bei geringerer Konzentration ist die Hydratation noch langsamer (1 n Lauge, 14 Tage: 1.4%) (s. Tafel 2). Worin der Grund zu suchen ist, daß die genannten Autoren durch Leitfähigkeitsmessungen bei Säure bzw. Lauge (sich entsprechender Konzentration) praktisch übereinstimmende Umwandlungs geschwindigkeiten finden, vermögen wir nicht zu entscheiden. Eine Klärung dieser Frage ist u.a. im Hinblick auf die geäußerte Meinung wichtig, die Wirkungsweise der Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen wäre verschiedenartig⁶⁾. Durch Kombinierung eines Verfahrens, das wie unser colorimetrisches nur den Vorgang der Orthophosphorsäure-Bildung erfaßt, mit einem solchen, das auch auf andere Vorgänge anspricht, könnten unsere gegenwärtigen Kenntnisse voraussichtlich erweitert werden. Aus Tafel 2 ersieht man auch den Temperatureinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit: In 5 n Lauge z.B. wird ein Umsatz von 6.4% bei 37° nach 14 Tagen, bei 90° nach 30 Min. erzielt (Quotient 672). Genau das gleiche Verhältnis ergibt sich bei den Versuchen in 1 n Lauge (1.5% in 14 Tagen bzw. in 30 Min.).

In Versuchen mit Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer verläuft die Hydratation ebenfalls sehr langsam; die Umsätze halten sich in ähnlichen Grenzen wie im Falle der Laugenversuche.

Tafel 2. Orthophosphatbildung unter dem Einfluß von Natronlauge und Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer.

(Die Vers.-Bedingungen sind analoge wie im Falle der Versuche in Tafel 1; die Zahlen bedeuten % Umsatz.)

Vers.-Dauer	Alkalinität der Lösung sowie Vers.-Temperatur				
	5.0 n (37°)	5.0 n (90°)	1.0 n (37°)	1.0 n (90°)	pH 9.5 (NH ₄ OH-NH ₄ Cl)-Puffer (37°)
½ Stde.	—	—	—	1.5	—
1 "	—	11.0	—	—	—
2 Stdn.	0	—	—	—	—
5 "	0	31.4	—	9.1	0.9
1 Tag	0.5	—	—	—	1.9
2 Tage	—	—	—	—	2.5
5 "	2.3	—	1.0	—	2.8
14 "	6.4	—	1.4	—	—

2.) Pyrophosphorsäure: Für die Umwandlung der Pyrophosphorsäure ohne zusätzlichen Katalysator ergibt sich folgendes: In 5 n, 0.8 n und 0.1 n HCl-Lösung beobachtet man bis etwa 40 bzw. 20 bzw. 10% Umwandlung fast linearen Reaktionsverlauf. Anfänglich verzögerte Spaltung (Induktion) ist nicht wahrzunehmen. Bei 37° sind für einen Umsatz von 10% in 0.1 n bzw. 0.8 n bzw. 5.0 n bzw. 5.7 n HCl 570 bzw. 58 bzw. 3 ½ bzw. 2 ½ Min. nötig. Hieraus ergibt sich, daß konz. Säure (5.7 n und 5.0 n) Pyrophosphorsäure rascher hydratisiert als Metaphosphorsäure. In 0.8 n und 0.1 n Säure ist — besonders wenn man die Induktionsperiode der Metasäure-Umwandlung in Abzug bringt — die Umsetzungsgeschwindigkeit der Metasäure größer als die

⁶⁾ A. Ch. Bronnikow, Journ. Chim. appl. (russ.) 12, 1287 [1939]; vergl. a. L. Germain, Chim. et Ind. 85, 22 [1936].

der Pyrosäure. In schwach saurem Mittel (p_H 4.5) verläuft die Umwandlung der Pyrosäure rascher; dementsprechend wird die Orthophosphorsäurebildung beim Pyrophosphatversuch in schwach saurer Lösung schon in Zeiten meßbar (5 Tage: 4.7%) (Tafel 3), in denen sie beim Metaphosphat überhaupt nicht feststellbar ist.

Diesen beachtlichen Umwandlungsgeschwindigkeiten im sauren Bereich steht eine äußerst langsame Reaktion im alkalischen Gebiet gegenüber⁷⁾.

Tafel 3. Aufspaltung von Pyrophosphorsäure in saurer, neutraler und alkalischer Lösung.

(Der Vers.-Ansatz von 10 ccm enthält 0.083 g $Na_4P_2O_7 + 10H_2O$ entspr. 26.4 mg P_2O_5 , ferner in den Verss. 1—4 Salzsäure in der angegeb. Konzentration sowie zusätzl. 0.8 ccm n HCl zur Einstellung des $p_H < 2$, in den Verss. 7—10 Natronlauge in der angegeb. Konzentrat., in Vers. 5 5 ccm $n/10$ Essigsäure, in Vers. 6 2.3 ccm $n/10$ Essigsäure; t 37°. Die Zahlen bedeuten % Umsatz.)

Vers.-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Acidität bzw. Alkalinität der Lösung sowie Vers.-Temperatur										
Vers.-Dauer	5.7 n HCl (37°)	5.0 n HCl (37°)	0.8 n HCl (37°)	0.1 n HCl (37°)	p_H 4.5 (37°)	p_H 7 (37°)	1.0 n NaOH (37°)	1.0 n NaOH (90°)	5.0 n NaOH (37°)	5.0 n NaOH (90°)
5 Min.	19.0	13.7	—	—	—	—	—	—	—	—
10 "	38.0	28.4	—	—	—	—	—	—	—	—
15 "	54.0	41.9	—	—	—	—	—	—	—	—
30 "	80.0	67.0	5.4	0.6	—	—	—	—	—	—
1 Stde.	—	—	11.0	1.1	—	—	—	—	—	0.3
2 Stdn.	—	—	20.2	2.2	—	—	—	—	—	—
3 "	—	—	28.8	3.2	—	—	—	—	—	—
5 "	—	—	43.7	5.4	0	0	—	0.3	—	0.8
10 "	—	—	—	10.3	—	—	—	—	—	0.8
1 Tag	—	—	—	21.8	—	0	—	—	—	—
5 Tage	—	—	—	—	4.7	0	0	—	0	—
14 "	—	—	—	—	—	—	0	—	0.5	—

II.) Die Umwandlung von Meta- und Pyrophosphorsäure bei Anwesenheit von Lanthansalz.

1.) Im alkalischen und neutralen Bereich: Die Orthophosphatbildung vollzieht sich bei Zusatz von Lanthansalz in Zeiten, in denen ohne Lanthansalz kaum eine Spur dieses Phosphats nachweisbar ist, sie geht also im alkalischen Gebiet praktisch nur in Gegenwart von Lanthansalz vor sich. Gewisse Schwankungen im p_H (z. B. zwischen p_H 8.5 und 9.5) wirken sich kaum aus. Nach neutraler Reaktion hin nimmt die Wirkung jedoch stark ab: Metaphosphat 5% Umsatz (37°) bei p_H 9.2 in 7 Min., bei p_H 6.8 in 8 1/2 Stdn.; Pyrophosphat 5% Umsatz bei p_H 9.5 in 1 Stde., bei p_H 6.8 in etwa 34 Stdn. Metaphosphat wird demnach bei neutraler Reaktion 73 mal langsamer umgesetzt als im Optimum bei alkalischer Reaktion, Pyrophosphat nur 34 mal

⁷⁾ Bei Einwirkung von 5 n Lauge bei 90° (Tafel 3) erhöht sich der bereits nach kürzerer Einwirkungsdauer erreichte, geringfügige Umsatz (5 Stdn. = 0.8%) bei längerer Versuchsdauer praktisch nicht mehr (10 Stdn. = 0.8%). Daraus könnte man schließen, daß der geringe anfängliche Umsatz nicht von Pyrophosphat, sondern von kleinen Mengen leichter umwandlungsfähigen Phosphats herriöhrt und daß das Pyrophosphat selbst im alkalischen Bereich praktisch stabil ist.

langsamer. Die Orthophosphatbildung aus Metaphosphat erfolgt im alkalischen Gebiet etwa 9 mal, im neutralen etwa 4 mal rascher als aus Pyrophosphat (Tafel 4).

Tafel 4. Umwandlung von Meta- und Pyrophosphat in alkalischem und neutralem Mittel bei Gegenwart von Lanthansalz.

(Der Vers.-Ansatz von 10 ccm enthält 0.051 g $(\text{NaPO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ entspr. 26.4 mg P_2O_5 bzw. 0.083 g $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ entspr. 26.4 mg P_2O_5 , 0.1 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ sowie folgende Puffermengen: Vers. 1 bzw. 4 8 ccm bzw. 1.15 ccm 2.5 n Natriumacetatlösung, Vers. 2 bzw. 3 bzw. 5 1 bzw. 3 bzw. 3 ccm 2.5 n NH_4OH - NH_4Cl -Puffer. Zugabefolge der Reaktionsteilnehmer: Meta- bzw. Pyrophosphatlösung + Lanthansalzlösung + Puffer; $t = 37^\circ$. Die Zahlen geben % Umsatz (Orthophosphatbildung) an.)

Vers.-Dauer	Metaphosphat			Pyrophosphat	
	1 $\text{pH } 6.8-6.5$	2 $\text{pH } 8.5$	3 $\text{pH } 9.2$	4 $\text{pH } 6.8-6.4$	5 $\text{pH } 9.5$
15 Min.	—	—	7.6	—	—
30 "	—	9.8	11.2	—	3.6
1 Stde.	1.3	14.7	15.2	0.7	5.0
2 Stdn.	—	18.8	—	—	6.7
5 "	3.5	—	—	1.7	11.1
1 Tag	10.4	—	—	4.0	25.5
5 Tage	32.5	—	—	20.7	—

In der III. und IV. Mitteilung wurde gezeigt, daß außer dem Lanthan einer Reihe weiterer Metallsalze eine reaktionsbeschleunigende Wirkung bei der Orthophosphatbildung aus Meta- und Pyrophosphat zukommt. Es sei hier die Frage beantwortet, ob sich die pH -Abhängigkeit der Umwandlung auch bei anderen Metallsalzen wiederfindet. Diese Einsicht ist z.B. für die endgültige Klärung des Reaktionsmechanismus oder für einen Vergleich mit den Vorgängen bei der Spaltung von Estern der Phosphorsäure erwünscht. Aus Tafel 5 erkennt man, daß in Anwesenheit von Aluminiumsalz für die Erreichung von 5% Metaphosphat-Umwandlung bei $\text{pH } 9.5$ 15 Stdn., bei $\text{pH } 6.6$

Tafel 5. Umwandlung von Metaphosphat in alkalischem und neutralem Mittel bei Gegenwart von Aluminiumsalz.

(Der Vers.-Ansatz von 10 ccm enthält 0.051 g $(\text{NaPO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ entspr. 26.4 mg P_2O_5 , die 0.1 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ äquiv. Menge $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ ($= 0.077 \text{ g}$), sowie bei $\text{pH } 9.5$ 3 ccm 2.5 n NH_4OH - NH_4Cl -Puffer bzw. bei $\text{pH } 6.6$ 0.65 ccm n NH_4OH . Zugabefolge der Reaktionsteilnehmer in der angeführten Reihenfolge; $t = 37^\circ$. Die Zahlen bedeuten % Umsatz.)

pH	Versuchsdauer				
	5 Stdn.		24 Stdn.		48 Stdn.
	nach Abzug d. Leervers.-Wertes				
9.5	3.4	2.5	8.5	6.6	11.8
6.6	1.0	1.0	2.4	2.4	3.8

64 Stdn. notwendig sind. Der Quotient der Geschwindigkeiten beträgt hier also nur 4.3 gegenüber 73 bei den Lanthanversuchen. Das bedeutet, daß die Wirkung im neutralen bzw. schwach sauren Bereich betonter hervortritt.

2.) Im sauren Bereich: Die Lanthansalzwirkung geht im schwach sauren Gebiet noch weiter zurück (Tafel 6). Allerdings ist der Rückgang weit stärker bei der Metaphosphat-Umwandlung, wo einem Umsatz von 32.5% bei neutraler Reaktion (Tafel 4) ein solcher von nur 7.8% bei p_H 4.8 (jeweils nach 5 Tagen) (Tafel 6) gegenübersteht. Bei Pyrophosphat sind die Umsätze: 20.7% bzw. 13.8% (18.5% abzügl. 4.7% im Leervers.). Ein anschauliches Bild über die Umwandlungsgeschwindigkeit im schwach sauren, neutralen und alkalischen Gebiet vermittelt nachstehende Übersicht:

5% Umwandlung ⁸⁾	im schwach sauren	neutralen	alkalischen Gebiet
von	(p_H 4.5-4.8)	(p_H 6.5-6.8)	(p_H 9.0-9.5)
Metaphosphat in 72 Stdn.	8½ Stdn.	7 Min.
Pyrophosphat in 41 "	34 "	60 "

Der Quotient der Umwandlungsgeschwindigkeiten im schwach sauren und im alkalischen Gebiet beträgt demnach beim Metaphosphat 617, beim Pyrophosphat nur 41. Der auffallend große Unterschied zwischen den beiden Quotienten kommt dadurch zustande, daß im alkalischen Bereich der Metaphosphatumsatz höher ist als die Pyrophosphatspaltung, im sauren Bereich dagegen die Umwandlung des Pyrophosphats diejenige des Metaphosphats übertrifft.

Die gleichen Verhältnisse, nur bedeutend stärker ausgeprägt, obwalten in den Versuchen ohne zusätzlichen Katalysator. Denn im alkalischen Gebiet wandelt sich ausschließlich Metaphosphat (wenn auch nur sehr langsam) um, während Pyrophosphat praktisch beständig ist (selbst unter dem Einfluß starker Laugen und höherer Temperaturen); für das schwach saure Gebiet dagegen gilt gerade das Umgekehrte; hier erfolgt eine Umwandlung von Pyrophosphat, während Metaphosphat praktisch beständig ist. Legt man dem Vergleich allerdings die Umwandlungsgeschwindigkeiten im stark sauren Gebiet zu Grunde, so ändert sich eines der beiden Extreme, indem nämlich unter dem Einfluß starker Säure nunmehr auch Metaphosphat eine Umwandlung erfährt.

Tafel 6. Orthophosphorsäurebildung aus Meta- und Pyrophosphorsäure in saurem Mittel bei Gegenwart von Lanthansalz.

(Vers.-Ansatz s. Tafel 4. Die Versüche 1, 2, 3, 4, 9, 10, 11, 12 enthalten entsprechende Mengen HCl , Vers. 5 enthält 0.27 ccm $n/10$ NH_4OH , Vers. 6 0.7 ccm $n/10$ Essigsäure, Vers. 7 0.02 ccm 2.5 n Natriumacetat, Vers. 8 u. 13 sind ohne Zusatz, Vers. 14 enthält 5 ccm $n/10$ Essigsäure. Die Zahlen geben % Umsatz an.)

Vers.-Dauer	Metaphosphat								Pyrophosphat							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		
	5.7 n HCl	0.8 n HCl	p_H 4.0	p_H 4.8	0.8 n HCl	0.1 n HCl	p_H 4.5		0.8 n HCl	0.1 n HCl	mit La	ohne La	mit La	ohne La	mit La	ohne La
5 Min.	9.5	15.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10 "	20.0	30.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15 "	31.6	45.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30 "	67.5	77.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1 Stde.	—	—	0.7	9.6	—	—	—	—	7.5	11.0	0.8	1.1	0.3	0	—	—
2 Stdn.	—	—	1.2	21.3	—	—	—	—	13.2	20.2	1.0	2.2	—	—	—	—
5 "	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.3	0
1 Tag	—	—	—	—	0	0	0.5	0	—	—	5.0	21.8	3.7	0.4	—	—
5 Tage	—	—	—	—	0.8	0	7.8	0	—	—	—	—	18.5	4.7	—	—

⁸⁾ Ein Vergleich bei höheren Umsätzen führt zu anderen Quotienten der Umwandlungsgeschwindigkeiten, da die Reaktionsspektrum im sauren, neutralen und alkalischen Bereich nicht gleich ist. Am besten wird man daher Anfangsgeschwindigkeiten miteinander in Beziehung bringen.

Besonders bemerkenswert ist, daß noch in stark saurem Gebiet und selbst in Gegenwart starker Säure sich die Anwesenheit von Lanthansalz zu erkennen gibt, überraschenderweise aber nicht in einer Beschleunigung, sondern in einer Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Hemmung ist im Falle des Metaphosphats bedeutend stärker als beim Pyrophosphat. Nach Tafel 6 betragen die Umwandlungen in 0.8 n HCl-Lösung nach 1 Stde.

Metaphosphat: ohne Lanthansalz 9.6% Pyrophosphat: ohne Lanthansalz 11.0%
mit Lanthansalz 0.7% mit Lanthansalz 7.5%

III.) Störung des chemischen Gleichgewichtes oder spezifische, katalytische Wirkung?

Die Umwandlung von Meta- und Pyrophosphaten in währ. Lösung erfolgt gemäß den Gleichungen:



und zwar nach dem Massenwirkungsgesetz um so vollständiger, je größer der Überschub an Wasser, d.h. je verdünnter die Lösung ist⁹⁾. Es liegt nahe, als Wirkungsweise des Lanthansalzes eine Störung des chemischen Gleichgewichtes durch Entfernen der PO_4^{3-} -Ionen in Form von unlöslichem LaPO_4 zu vermuten. Eine solche Möglichkeit haben auch Karbe und Jander¹⁰⁾ gegenüber unseren Vorstellungen erörtert. Wir haben deshalb diese Frage nochmals überprüft, gelangen aber erneut zu der Überzeugung, daß der genannte Vorgang nicht das Wesentliche an der Erscheinung ausmacht und deshalb auch nicht die Erklärung für die beschleunigende Wirkung des Lanthansalzes abgibt.

Zunächst spricht die im vorangehenden Abschnitt für die Wirkung des Lanthansalzes beschriebene starke pH-Abhängigkeit gegen diese Annahme. LaPO_4 ist auch noch bei neutraler und schwach saurer Reaktion praktisch unlöslich¹⁰⁾. Die Störung des Gleichgewichtes müßte sich demnach auch in diesen Bereichen bemerkbar machen. In Wirklichkeit ist aber die Reaktionsgeschwindigkeit hier auffallend gering bzw. beinahe unmeßbar. Von weiteren Gegengründen sei nur noch folgender erörtert: Wäre der unspezifische Vorgang der Entfernung der PO_4^{3-} -Ionen der ausschlaggebende, so müßte die Beschleunigung stets dann in etwa gleich starkem Maße zu beobachten sein, wenn besonders schwer lösliche Salze entstehen können; dies ist jedoch nicht der Fall. Unter den Bedingungen, die z.B. die Bildung von MgNH_4PO_4 ermöglichen, ist die Umwandlungs geschwindigkeit bedeutend geringer als bei Anwesenheit von Lanthansalz. Dabei sind die Reaktionsbedingungen im ersten Falle noch günstigere als im letztgenannten; dort kann sich die Umsetzung in homogenem Mittel (=Lösung) vollziehen, hier liegt das Lanthansalz größtenteils gefällt als Hydroxydgel vor¹¹⁾.

Die der Lanthansalzmenge äquiv. Magnesiumsalzmenge ergibt nach Tafel 7 10% Metaphosphat-Umwandlung in 3 Tagen. Der gleiche Umsatz wird beim Lanthansalz in knapp 30 Min. erreicht (Tafel 4). Selbst bei einer Verzehn- bzw. Verzwanzigfachung der Magnesiumsalzkonzentration im Ansatz werden zur Erzielung des genannten Umsatzes noch etwa 11 bzw. 3 Stdn. benötigt. Auch die Beschleunigung der Pyrophosphat-Umwandlung steht nach Tafel 7 weit hinter der durch Lanthansalz bewirkten zurück. 5% Umwandlung geht im Lanthan-Versuch in 1 Stde. vor sich, benötigt aber im Magnesiumversuch mehr als 3 Tage. Erhöhung der Mg-Ionen-Konzentration auf das Zehnfache bleibt im Pyrophosphat-Versuch ohne Auswirkung.

Bemerkenswert ist noch, daß auch die hemmende Wirkung, die bei Anwesenheit von Lanthansalz im stark sauren Bereich auftritt (Tafel 6), im Falle des Magnesiumsalzes weitgehend herabgemindert ist (Tafel 7).

Danach wäre nicht eine Störung des chemischen Gleichgewichtes, sondern eine spezifische Beeinflussung infolge besonderer chemischer Affinität die Ursache der beobachteten Erscheinung.

⁹⁾ W. Hückel, Lehrb. der Chemie, Leipzig 1943, S. 379; s. dazu auch die Ausführungen von K. Karbe u. G. Jander, Kolloid Beih. 54, 51 [1943].

¹⁰⁾ E. Bamann u. E. Heumüller, B. 75, 1514 [1942]; s.a. die eingehenden Untersuchungen von W. Rathje, Naturwiss. 29, 221 [1941], B. 74, 357, 546 [1941].

¹¹⁾ Daß für die bei angenommener Störung des chem. Gleichgewichtes vor sich gehende Abfangreaktion der PO_4^{3-} -Ionen das Gel als solches einen günstigeren Zustand als die Metall-Ionen darstellen könnte, steht nicht mit den allgemeinen Erfahrungen im Einklang und wird außerdem durch das Versuchs-Ergebnis mit Magnesiumhydroxyd ($\text{MgCl}_2 + \text{NaOH}$) in der III. Mitteil. dem Bereich des Möglichen entzogen.

nungen; die Beschleunigung ist katalytisch bedingt. Daran ändert auch der Umstand nichts, daß nach Ablauf der Reaktion der „Katalysator“ in Form von unlöslichem LaPO vorliegt, also „verbraucht“ worden ist. Diese Umsetzung geht Hand in Hand mit jener ersten Reaktion, ist aber doch als ihre Folgereaktion zu werten.

Tafel 7. Umwandlung von Meta- und Pyrophosphorsäure in Anwesenheit von Magnesiumsalz.

(Der Vers.-Ansatz von 10 ccm enthält Meta- bzw. Pyrophosphatmengen wie die Versuche der Tafel 4, 3 ccm 2.5 n NH_4OH - NH_4Cl -Puffer, pH 9.5, bzw. HCl in der angegeb. Konzentration; der Zusatz an $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ beträgt 0.070 g (= Konz. 1), bzw. die 10 fache (= Konz. 10), bzw. die 20fache (=Konz. 20) Menge. t 37°; Die Zahlen bedeuten % Umsatz.)

Vers.-Dauer	Metaphosphat							Pyrophosphat			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	5.7 n HCl		0.8 n HCl		pH 9.5			0.8 n HCl		pH 9.5	
	ohne Mg	Mg Konz. 1	ohne Mg	Mg Konz. 1	Mg Konz. 1	Mg Konz. 10	Mg Konz. 20	ohne Mg	Mg Konz. 1	Mg Konz. 1	Mg Konz. 10
5 Min.	15.0	15.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10 "	30.0	30.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15 "	45.0	45.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1 Stde.	—	—	—	—	1.2	2.6	4.8	—	—	0.6	0.7
2 Stdn.	—	—	21.3	18.7	—	—	—	20.2	19.0	—	—
3 "	—	—	—	—	—	—	11.0	—	—	—	—
5 "	—	—	—	—	—	6.8	15.5	—	—	—	—
1 Tag	—	—	—	—	4.2	18.0	—	—	—	2.4	2.0
3 Tage	—	—	—	—	10.4	—	—	—	—	4.4	4.3

IV.) Zur Frage des Reaktionsmechanismus.

Im pH -Bereich guter Wirksamkeit liegen die Metallsalze teilweise als Hydroxyde vor, je nach den Versuchs-Bedingungen als Hydrogele oder Hydrosole¹²⁾. Die phosphatähnlichen Wirkungen nicht nur Meta-, Pyro- und Polyphosphat, sondern auch Ester der Phosphorsäure gegenüber haben wir den kolloidalen Metallhydroxyden zugeschrieben¹³⁾. Danach sollten Reaktionszwischenprodukte zu charakterisieren, u.U. auch zu isolieren sein. Bei Spaltung von Glycerinphosphorsäure halten wir das Lanthanglycerinphosphat¹⁴⁾ für ein Zwischenprodukt (vergl. eine spätere Mitteilung). Die tiefere Ursache für den Zerfall suchen wir dabei in der Salzbildung, wobei die vom Metall ausgehende, induzierende Wirkung die Stabilität der Esterbindung herabsetzt.

Ob die Annahme einer solchen Salzbildung zur Erklärung der Meta- und Pyrophosphat-Umwandlung jener der Wirksamkeit des Lanthanhydroxydgel's vorzuziehen ist, können wir z.Zt. noch nicht entscheiden. Zu dieser Frage werden einige Überlegungen und Versuchsergebnisse mitgeteilt, daran anschließend Überlegungen, wonach bei der durch unsere Katalysatoren beschleunigten Umwandlung von Meta-in Orthophosphat Pyrophosphat als Zwischenprodukt nicht anzunehmen ist.

1.) Einfluß der Zugabefolge der Reaktionsteilnehmer auf die Umsetzungs-geschwindigkeit: Ist das zerfallende Zwischenprodukt ein Lanthanmeta- oder pyrophosphat (in undissoziiertem bzw. kolloidalem Zustand), so sollte sich Ausfällung des Lanthanhydroxyds und nachträgliche Zugabe des Natriumpyrophosphats ungünstiger erweisen als sofortige und weitgehende Bildung des Lanthanpyrophosphats. Die drei wesentlichen Reihenfolgen der Zugabe, Metallsalz + Substrat + Puffer, bzw. Substrat + Puffer + Metallsalz, bzw. Metallsalz + Puffer + Substrat, seien als Reihenfolge A bzw. B bzw. C bezeichnet; die Folgen A und C sind Extreme (A = bevorzugte Bildung des Lanthanpyrophosphats, C = bevorzugte Bildung von Lanthanhydroxydgel), die Folge B steht zwi-

¹²⁾ Siehe I. Mitteil., S. 1717 usw.

¹³⁾ Vergl. a. G. M. Schwab u. F. Rost, Handb. der Katalyse, III. Bd., S. 554, Wien 1941.

¹⁴⁾ Die Verbindung ist dargestellt, analysiert und bezüglich ihrer Eigenschaften untersucht.

schen A und B, da bei der Konkurrenz des Pyrophosphats und der Hydroxyl-Ionen des Puffers um das hinzukommende Lanthansalz gleichzeitig Lanthanpyrophosphat und Lanthanhydroxyd entstehen.

Nach Tafel 8 wirkt sich die Zugabefolge weder bei der Meta- noch bei der Pyrophosphat-Umwandlung in auffallender Weise aus. Trotzdem glauben wir aber die Arbeitshypothese, daß kolloide, salzartige Komplexe die zerfallenden Zwischenverbindungen sind, nicht widerlegt.

Unter unseren Versuchsbedingungen geben nur Pyrophosphat und Lanthansalz eine Fällung (Lanthanpyrophosphat), bei Metaphosphat kommt es erst nach Zugabe des Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffers bzw. der Lauge zu einer Ausfällung. Ob diese ausschließlich aus $\text{La}(\text{OH})_3$ besteht oder von anderer Zusammensetzung ist, bedarf noch der Untersuchung.

Tafel 8. Einfluß der Zugabefolge der Reaktionsteilnehmer auf die Umsetzungsgeschwindigkeit.

(Der Vers.-Ansatz von 10 ccm enthält 0.051 g $(\text{NaPO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ bzw. 0.083 g $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$, entspr. 26.4 mg P_2O_5 . Die Pufferversuche enthalten 3 ccm 2.5 n NH_4OH - NH_4Cl -Puffer, pH 9.5, die Laugenversuche 8 ccm n NaOH . Die Zugabefolge ist im Text beschrieben; $t = 37^\circ$. Die Zahlen bedeuten % Umsatz.)

Vers.-Dauer	Metaphosphat				Pyrophosphat			
	NH_4OH - NH_4Cl -Puffer			Lauge	NH_4OH - NH_4Cl -Puffer			Lauge
	Folge A	Folge B	Folge C		Folge A	Folge B	Folge C	
15 Min.	7.6	8.3	5.7	11.0	—	—	—	1.5
30 "	11.2	11.0	8.5	16.5	3.6	2.7	2.9	2.8
1 Stde.	15.2	16.8	12.6	23.8	5.0	4.0	3.9	4.9
2 Stdn.	—	—	—	—	6.7	5.8	6.0	—
5 "	—	—	—	—	11.1	9.2	10.0	—
24 "	—	—	—	—	25.5	25.5	26.5	—

2.) Verläuft die katalytisch beschleunigte Orthophosphatbildung aus Metaphosphat über Pyrophosphat als Zwischenprodukt?: Bei der Hydratation von Natriumhexametaphosphat vermutet L. Germain¹⁵⁾ als Zwischenprodukt geringe Mengen $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Im Falle der enzymatischen Umwandlung von Metaphosphat (durch Metaphosphatase) liegen indes Anhaltspunkte dafür nicht vor¹⁶⁾. Bei der Hydratation in Anwesenheit von Metallsalzen in alkalischerem Medium tritt Pyrophosphat als eigentliche Zwischenstufe nicht auf. Dies kann aus reaktionskinetischen Befunden, z. B. daraus, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit des Pyrophosphats im alkalischen und neutralen Bereich erheblich geringer ist als die des Metaphosphats, geschlossen werden.

Beschreibung der Versuche.

Die Versuchsansätze von 10 ccm enthalten, soweit die Tafeln nicht andere Angaben verzeichnen, 0.051 g $(\text{NaPO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ¹⁷⁾, entspr. 26.4 mg P_2O_5 (0.12 mol Lösung; pH 4.5¹⁸⁾) bzw. 0.083 g $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ „Merck“, entspr. 26.4 mg P_2O_5 (0.18 mol Lösung; pH etwa 9.5), 0.1 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ „Merck“ und die jeweils angegebene Menge (1—3 ccm) 2.5 n Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer, pH 9.5, bzw. Lauge, Säure oder anderer Zusätze. Wenn nicht anderes vermerkt, liegt den Versuchen die Zugabefolge A (s. IV, 1) zugrunde; $t = 37^\circ$. Die willkürlich gewählte Lanthannitrat-Menge von 0.1 g reicht für eine 62.1-proz. Umwandlung von Meta- bzw. Pyrophosphat (unter Bildung von LaPO_4) aus. Die in Anwesenheit von Salzsäure vorgenommenen Versuche enthalten außer der für die jeweils angegebene Konzentration (5.7 bzw. 5.0 bzw. 0.8 bzw. 0.1 n) notwendige Säuremenge zusätzlich im Falle des Metaphosphats noch 0.3 ccm und des Pyrophosphats

¹⁵⁾ Chim. et Ind. 35, 22 [1936].

¹⁶⁾ T. Kitasato, Biochem. Ztschr. 197, 257 [1928]; 201, 206 [1928].

¹⁷⁾ Das Präparat wurde uns vor Jahren von den Chem. Werken, vorm. H. u. E. Albert A.G., Amöneburg bei Wiesbaden-Biebrich, zur Verfügung gestellt und diente bereits zur Durchführung der Versuche der III. Mitteilung.

¹⁸⁾ Über die Wasserstoff-Ionen-Konzentration von Trimetaphosphat-Lösungen s. K. Karbe u. G. Jander, Kolloid-Bieh. 54, 53 [1943].

noch 0.8 ccm *n* HCl; dadurch werden die Substrat-Lösungen auf ein *pH* von etwa 1.5 gebracht. Die Orthophosphorsäure-Bildung haben wir mit Hilfe der colorimetrischen Bestimmungsmethode nach C. H. Fiske und Y. Subbarow¹⁹⁾ in der Modifikation von K. Lohmann und L. Jendrassik²⁰⁾ und unter Berücksichtigung unserer Erfahrungen über den Einfluß der Säurekonzentration²¹⁾ unter Entnahme einer Probe von 1 ccm (oder weniger) verfolgt.

76. Eugen Bamann und Elfriede Nowotny: Darstellung des Lanthansalzes der Glycerin- β -phosphorsäure. Auffallende Unterschiede der Ester-Stabilität des Lanthan- und des Natriumsalzes*).

[Aus dem Pharmazeut. Institut der ehemaligen Deutschen Karls-Universität Prag.]
(Eingegangen bei der Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 29. Januar 1945.)

Es wird die Darstellung eines Salzes der Glycerin- β -phosphorsäure, des Lanthan-glycerinphosphats, beschrieben.

Dieses in der Literatur bisher nicht erwähnte Salz unterscheidet sich von den schon bekannten Salzen dieses Esters dadurch, daß die Esterbindung, die im Natrium-glycerinphosphat besonders gegenüber der Einwirkung von Hydroxyl-Ionen sehr stabil ist, sich beim Lanthansalz als äußerst instabil erweist, indem schon bei Zimmer-temperatur und geringster Hydroxyl-Ionen-Konzentration verhältnismäßig rasche Verseifung eintritt.

Das hinsichtlich der Darstellung und der Eigenschaften bisher nicht untersuchte Lanthansalz der Glycerin- β -phosphorsäure weist ein sehr merkwürdiges Verhalten auf: In wäßrigem Medium schwach saurer, neutraler oder alkalischer Reaktion suspendiert, erleidet es unter Bildung von Glycerin und Lanthanphosphat Verseifung. Es unterscheidet sich durch diesen bereits bei Zimmer-temperatur mit recht beträchtlicher Geschwindigkeit verlaufenden Vorgang von dem Natriumsalz des Esters, das bei guter Löslichkeit in Wasser sehr stabil ist.

Unter verschiedenen Darstellungsbedingungen haben wir Präparate von zwar verschiedenartigem, vor allem mehr oder weniger gelartigem Aussehen, in trockenem Zustand jedoch gleicher Zusammensetzung erhalten. Unabhängig z. B. von der Reaktion des Fällungsmilieus (sauer bzw. alkalisch), von der Reihenfolge bei der Fällung (Eintragen der Glycerinphosphat-Lösung in die Lanthansalz-Lösung oder umgekehrt) und von dem gegenseitigen Konzentrationsverhältnis entsteht immer das neutrale Salz $\text{La}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_6\text{P})_3$. Es ist schwer löslich in wäßr. neutralem oder sehr schwach saurem Medium; löslich in verd. Säure. Von den Gewinnungs-Verfahren eignet sich am besten die Fällung in schwach alkalischem Medium, indem man in die Natriumglycerinphosphat-Lösung (*pH* 8.4) unter Rühren eine sauer reagierende Lanthannitrat-Lösung einträgt (molares Verhältnis Glycerinphosphat : Lanthansalz = 3 : 2). Ein geringer Überschuß an Natriumglycerinphosphat dürfte günstig sein, ein erheb-

¹⁹⁾ Journ. biol. Chem. (Am.) **66**, 375 [1925].

²⁰⁾ Biochem. Ztschr. **178**, 419 [1926].

²¹⁾ E. Bamann, E. Nowotny u. L. Rohr, B. **81**, 438 [1948].

* VI. Mitteil. der in B. **71**, 1711, 1980, 2086, 2233 [1938] und B. **81**, 442 [1948] veröffentlichten Untersuchungsreihe.