

ROBERT KLEMENT und ROBERT POPP

Darstellung und Eigenschaften einiger Polyphosphate

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 18. August 1959)

Durch Neutralisation von freier Polyphosphorsäure mit freien Basen wurden dargestellt: Ammonium- (a), Barium- (b), Kupfertetrammin- (c), Nickelhexammin- (d), Kobalt(III)-hexammin- (e), Äthyldiammonium- (f) und Hexamethylendiammonium-polyphosphat (g). Alle Salze sind wasserhaltig, einige kristallin. — Bei a geht das Kristallgitter beim Trocknen in den Typ des Kurrolschen Kaliumsalzes über. c, d und e bilden beim Erhitzen auf 400—500° Tetrametaphosphate. — f ist in Wasser unlöslich, g leicht löslich. Der Unterschied wird durch eine einfache Modellvorstellung zu deuten versucht. — Die Fähigkeit zur Bindung von Calcium wird bei Kalium- und Ammoniumpolyphosphat untersucht.

Kristallisierte Polyphosphate mit kettenförmiger Anordnung der PO_4 -Tetraeder sind z. B. die schon lange bekannten Kurrolschen Salze und das Maddrellsche Salz; deren Kristallbau ist aber erst vor einiger Zeit ermittelt worden¹⁾. Außerdem ist ein durch thermische Umwandlung von Monoamidophosphorsäure entstehendes, kristallines Ammoniumpolyphosphat beschrieben worden²⁾; kristalline Polyphosphate des Calciums, Strontiums, Bariums und Bleis können durch thermische Reaktion aus entsprechenden Hydrogenmonophosphaten erhalten werden³⁾. Neben diesen wasserfreien Salzen seien kristalline, wasserhaltige Polyphosphate des Kaliums und Ammoniums erwähnt^{4, 5)}.

Da sich aus Polyphosphaten durch Ionenaustausch Lösungen recht reiner Polyphosphorsäure (PPS) gewinnen lassen, können daraus durch Neutralisation mit reinen Lösungen verschiedener Basen reine Polyphosphate hergestellt werden, unter denen vielleicht gut kristallisierte zu finden sein werden. Die Versuche haben zwar nicht immer zum erwünschten Ziele geführt, die Eigenschaften einiger neuer Polyphosphate mögen aber kurz mitgeteilt werden.

A. POLYPHOSPHATE MIT ANORGANISCHEN BASEN

1. Mit einfachen Kationen

a) *Ammoniumpolyphosphat*: Nach der Neutralisation einer Lösung von freier PPS, die z. B. aus Kurrolschem Kaliumsalz (KKS) durch Ionenaustausch dargestellt

¹⁾ D. C. E. CORBRIDGE, Acta crystallogr. **9**, 308 [1956]; **8**, 520 [1955]; K. BORN-DORNBURGER, Angew. Chem. **67**, 408 [1955]; K. DORNBURGER-SCHIFF, F. LIEBAU und E. THILO, Acta crystallogr. **8**, 752 [1955].

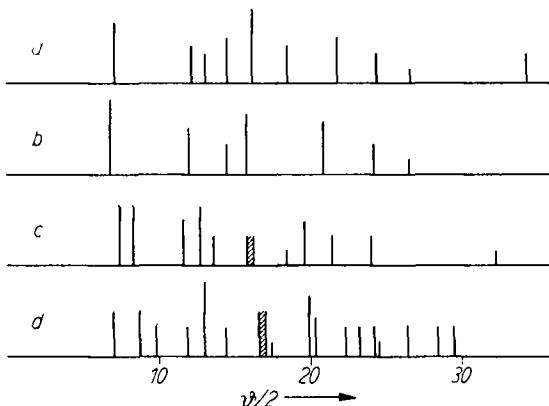
²⁾ M. GOEHRING und J. SAMBETH, Chem. Ber. **90**, 232 [1957].

³⁾ E. THILO und I. GRUNZE, Z. anorg. allg. Chem. **290**, 223 [1957].

⁴⁾ R. KLEMENT und J. SCHMID, Z. anorg. allg. Chem. **290**, 113 [1957].

⁵⁾ R. KLEMENT und R. POPP, Naturwissenschaften **44**, 327 [1957].

ist, mit etwa 4 n Ammoniak und Zusatz von Aceton erhält man ein farbloses, wasserhaltiges Ammoniumpolyphosphat (WAPP) $[\text{NH}_4\text{PO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]_x$ ($n = 1.25 \dots 1.41$). Das Salz ist in Wasser mit neutraler Reaktion leicht löslich. Das Pulverdiagramm zeigt mehrere, etwas verwaschene Interferenzen und ist demjenigen des „wasserhaltigen Kaliumpolyphosphates“ (WKPP)⁴⁾ sehr ähnlich (siehe Abbild.). Im Vakuum



Röntgendiagramme nach Pulveraufnahmen von Polyphosphaten Cu-K α -Strahlung, Kamera-durchmesser 57.3 mm. a) Wasserhaltiges Kaliumpolyphosphat (WKPP). b) Wasserhaltiges Ammoniumpolyphosphat (WAPP). c) WAPP über P₄O₁₀ getrocknet, Kurrol-Struktur (AKS). d) Kurrolsches Kaliumsalz (KKS)

über P₄O₁₀ verliert WAPP den größten Teil des Wassers bis auf weniger als 0.1 Mol H₂O/NH₄PO₃. Dabei ändert sich auch die Kristallstruktur; es entsteht eine Struktur, die derjenigen des KKS entspricht. Bei der analogen Entwässerung behält WKPP 0.1 Mol H₂O/PO₃, während über CaCl₂ eine Abbaustufe mit 0.5 Mol H₂O/PO₃ gebildet wird, die noch WKPP-Struktur aufweist^{4,5)}. Das jetzt vorliegende „Ammonium-Kurrolsalz“ (AKS) ist aber noch wasserlöslich. Beim Erhitzen auf 150° verliert das AKS im Laufe von 2 Stdn. noch eine kleine Menge Wasser (etwa 0.07 Mol), jedoch kein Ammoniak. Dieses entweicht erst bei etwa 250°. Nach dem Erhitzen liegt ein besser geordnetes Kristallgitter vor. — Das aus wässriger Lösung gewonnene WAPP entspricht nach der Entfernung des Wassers in der Form des dann vorliegenden AKS dem durch Erhitzen von Monoamidophosphorsäure auf 110° darstellbaren Ammoniumpolyphosphat²⁾, jedoch mit dem Unterschied, daß das hier beschriebene WAPP und AKS keine niedrigmolekularen Phosphate enthält, also reiner ist. Über das unterschiedliche Calciumbindervermögen siehe S. 160.

b) *Barium-, Kupfer- und Nickelpolyphosphat* entstehen nur in amorpher, stark wasserhaltiger Form bei der potentiometrischen Titration von Lösungen freier PPS mit 0.3 n Ba(OH)₂ bzw. mit frisch dargestellten, durch Glycerin stabilisierten Suspensionen von Cu(OH)₂ bzw. Ni(OH)₂. [Ba(PO₃)₂ · nH₂O]_x ($n \approx 7$) geht beim Erhitzen auf 500° in eine kristalline Form über³⁾. CuPP läßt sich aus der blauen, klaren Lösung nicht befriedigend abscheiden, beim Eindampfen i. Vak. entsteht eine in Wasser nur noch spurenweise lösliche, zähe Masse. NiPP ist nur als basisches Salz wechselnder Zusammensetzung erhältlich.

2. Mit komplexen Kationen

a) *Kupfertetrammin-polyphosphat*: Wird eine frisch bereitete Lösung von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ mit einer äquivalenten Menge freier PPS versetzt, so trübt sich die tiefblaue Lösung, und nach Zugabe von Aceton und Äther und Stehenlassen über Nacht im Kühlschrank setzt sich eine größere Menge eines tiefblauen, viskosen Stoffes ab. Dieser wird nach dem Abgießen der Mutterlauge bei mehrfachem Verrühren mit Aceton pulverig. Das an der Luft getrocknete, tiefblaue Salz löst sich in Wasser, das Papierchromatogramm der Lösung zeigt (nach Behandlung mit Na_2S) einheitliches Polyphosphat. Die Analyse deutet auf ein wasserhaltiges Kupfertetrammin-polyphosphat $[(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)(\text{PO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]_x$ ($n \approx 3.4$) (Gef. 17.68% Cu, 19.24% NH_3 , 44.38% PO_3 , $\text{Cu}:\text{NH}_3:\text{PO}_3 = 1:4.06:2.02$). Das Pulverdiagramm zeigt deutliche Interferenzen, die nach der Entwässerung des Salzes über P_4O_{10} , bei der noch etwa 9.5 Mol $\text{H}_2\text{O}/\text{PO}_3$ im Salz verbleiben, noch an gleichen Stellen vorhanden sind. Bei 15 stdg. Erhitzen auf 540° werden restliches Wasser und Ammoniak ausgetrieben; es entsteht erwartungsgemäß Kupfertetrametaphosphat⁶⁾.

b) *Nickelhexammin-polyphosphat*: Bei der Umsetzung einer Lösung von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in Ammoniak mit der äquivalenten Menge PPS entsteht eine purpurblaue Lösung, aus der durch Aceton ein zähes Öl abgeschieden wird. Das wasserhaltige Nickel-hexammin-polyphosphat $[(\text{Ni}(\text{NH}_3)_6)(\text{PO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]_x$ ($n \approx 6$) (Gef. 13.56% Ni, 21.90% NH_3 , 38.55% PO_3 , $\text{Ni}:\text{NH}_3:\text{PO}_3 = 1:5.6:2.1$) wird beim Trocknen über P_4O_{10} pulverig, bleibt aber amorph. Das Papierchromatogramm zeigt reines Polyphosphat. Beim Erhitzen auf 540° entsteht, wie zu erwarten, Nickeltetrametaphosphat⁶⁾.

c) *Kobalt(III)-hexammin-polyphosphat*: Die Umsetzung einer Lösung von freier PPS mit einer durch Anionenaustausch bereiteten Lösung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_3$ läßt sich potentiometrisch verfolgen. Schon nach dem Zusatz von etwa einem Viertel der äquivalenten Menge des Hydroxydes entsteht eine Trübung, die sich bei steigender Zugabe vermehrt, bis sich beim Potentialsprung ($p_{\text{H}} 8.0 \dots 8.3$) die Mischung klärt und wasserhaltiges Kobalt(III)-hexammin-polyphosphat als orangegelber, grober Niederschlag zu Boden sinkt. Das mit Aceton gewaschene und an der Luft getrocknete Salz hat die Zusammensetzung $[(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)(\text{PO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]_x$ ($n \approx 3.2$) und ist schlecht kristallisiert. Das Papierchromatogramm zeigt (nach der Fällung des Kobalts als Sulfid) nur hochpolymeres Phosphat. Bei mehrständigem Erhitzen auf 400° bildet sich Kobalt(II)-tetrametaphosphat, wie zu erwarten ist⁶⁾.

B. POLYPHOSPHATE MIT ORGANISCHEN BASEN

Die Darstellung von Polyphosphaten mit quartären Basen ist schon früher beschrieben worden, aber nur einige Salze sind aus den Reaktionslösungen isoliert worden⁷⁾. Alle untersuchten quartären Basen bilden amorphe Salze, die sich durch Zug so orientieren, daß die Kohlenstoffkette der Base, z. B. Tetramethylammonium, in einem rechten Winkel zu der Polyphosphatkette, welche der Zugrichtung parallel ist, angeordnet erscheint⁷⁾. Polyphosphate mit Diaminen sind bis zum Beginn der vorliegenden Arbeit unseres Wissens nicht bekannt gewesen. Kürzlich sind aber

⁶⁾ E. THILO und I. GRUNZE, Z. anorg. allg. Chem. 290, 209 [1957].

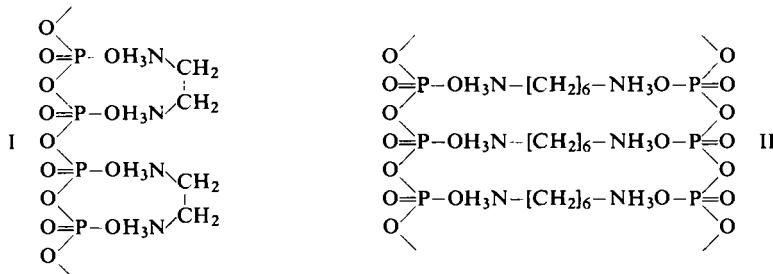
⁷⁾ R. K. ILER, J. physic. Chem. 56, 1086 [1952].

durch Kationenaustausch von KKS mit Diaminen, u. a. auch mit Äthylendiamin und mit Hexamethylendiamin, kristallisierte Polyphosphate erhalten worden⁸⁾

1. Äthyldiammonium-polyphosphat: Bei der potentiometrischen Titration einer Lösung von freier PPS mit einer etwa 8 n Lösung von Äthyldiamin (en) tritt schon nach dem ersten Tropfen der en-Lösung eine Trübung auf, die wieder verschwindet, aber bestehen bleibt, wenn etwa $\frac{2}{3}$ der äquivalenten Basenmenge zugesetzt sind. Beim Äquivalenzpunkt ($p_H \approx 4.5$) klärt sich die Mischung, und es setzen sich Tropfen ab. An der Luft wird das Öl zuerst glasig und nach etwa 8 Wochen spröde und etwas kristallin. Die viskose Substanz hat die Zusammensetzung $\langle [C_2H_4(NH_3)_2](PO_3)_2 \cdot nH_2O \rangle_x$ ($n \approx 5.2$). Im Papierchromatogramm ist nur ein nicht wandernder Fleck vorhanden.

2. Hexamethylendiammonium-polyphosphat: Wird freie PPS mit einer 8 n Lösung von Hexamethylendiamin (hex) potentiometrisch titriert, so bleibt die Lösung ganz klar, und der Potentialsprung ist deutlich ausgeprägt. Der Äquivalenzpunkt liegt bei $p_{\text{H}} 5.1$. Auf Zusatz von Aceton bildet sich eine Trübung, die sich als klare viskose Masse absetzt und beim Reiben fest wird. Das Salz hat nach dem Waschen mit Aceton und Trocknen an der Luft die Zusammensetzung $\langle[(\text{CH}_2)_6(\text{NH}_3)_2](\text{PO}_3)_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}\rangle_x$ ($n \approx 4.5$). Es erweist sich im Papierchromatogramm als reines Polyphosphat und ist nicht sehr gut kristallisiert. Nach mehrmonatigem Liegen ordnet sich das Gitter. Über Trockenmitteln im Vakuum läßt sich das Wasser bis auf etwa 0.25 Mol $\text{H}_2\text{O}/\text{PO}_3$ entfernen, ohne daß sich die Kristallstruktur des Salzes ändert.

3. Vergleich der Löslichkeit der Alkyldiammoniumpolyphosphate auf Grund der Konstitution: Es mag auffallen, daß zwei Polyphosphate mit Alkylen-(α,ω)-diammoniumkationen sich in ihrer Löslichkeit in Wasser so stark unterscheiden, daß dasjenige mit zwei CH₂-Gruppen zwischen den beiden NH₂-Gruppen unlöslich, dasjenige mit sechs CH₂-Gruppen aber leicht löslich ist. Eine einfache Betrachtung der möglichen Konstitutionsverhältnisse der beiden Salze vermag diesen Unterschied plausibel zu machen. Es sei angenommen, daß en in *cis*-Stellung der NH₂-Gruppen reagiere, und daß die beiden NH₂-Gruppen an zwei benachbarte negativ geladene Sauerstoffatome der Polyphosphat-Kette gebunden werden (Formel I). Dadurch würde die Polyphosphatkette in ihrer ganzen Länge mit en besetzt sein, dessen CH₂-Gruppen von der Kette



abstehen, wie dies für Tetramethylammoniumpolyphosphat nahegelegt ist⁷⁾. Daraus wäre eine gewisse Hydrophobie erklärlich, die sich darin zeigt, daß sich das enPP aus wässriger Lösung sofort viskos abscheidet. Bei hex ist aber der Abstand der NH₂-

⁸⁾ A. WEISS und E. MICHEL, Z. anorg. allg. Chem. **296**, 313 [1958].

Gruppen voneinander sehr viel (etwa 3.5 mal) größer als bei en. Daher kann hex nicht an benachbarte Sauerstoffatome einer Polyphosphatkette gebunden werden, und im kristallisierten Zustande befindet sich das Diamin zwischen *zwei* Polyphosphatketten, wie dies Formel II schematisch darstellt, und wie das durch die Änderung des Schichtabstandes von KKS bei der Einlagerung von Alkyldiammonium-Ionen nachgewiesen ist⁸⁾. Die Kohlenwasserstoffketten liegen also hier nicht nach „außen“, daher ist der Stoff nicht hydrophob, und durch die Anordnung der Alkyldiammoniumketten wird eine bessere Ordnung erzielt, so daß das Salz einigermaßen kristallin erhalten wird. Bemerkenswert ist auch die Beobachtung⁸⁾, daß beim Ionenaustausch des KKS mit Äthylen-, Propylen-, Tetramethylen- und Pentamethylen-diammonium-Ionen *viskose* Lösungen entstehen, während beim Hexamethylen-diammonium-Austausch der *kristallisierte* Zustand des KKS erhalten bleibt.

C. DIE FÄHIGKEIT DER WASSERHALTIGEN ALKALIPOLYPHOSPHATE ZUR BINDUNG VON CALCIUM

Aus der Tabelle ergibt sich die annähernd gleich große Fähigkeit zur Bindung von Calcium bei WKPP und WAPP sowohl in wäßriger als auch in alkalischer Lösung (p_{H} 8 ... 9), unabhängig vom Wassergehalt. Auch die Umwandlung des Kristallgitters von der Struktur des wasserhaltigen Polyphosphates infolge des Verlustes von Wasser in die Kurrol-Struktur, bei der die Löslichkeit in Wasser erhalten bleibt, ist ohne Einfluß auf die Fähigkeit zur Calciumbindung. Diese Beobachtung könnte eine

Fähigkeit zur Bindung von Calcium bei wasserhaltigen Polyphosphaten

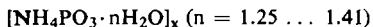
Salz	Struktur	Calcium-Bindewerte P/Ca in wäßriger alkalischer Lösung (p_{H} 8—9)	
Graham	Glas	2.70	2.1
KPO ₃ · 0.59 H ₂ O	WKPP	3.20	2.94
KPO ₃ · 0.17 H ₂ O	KKS	3.10	2.99
NH ₄ PO ₃ · 1.12 H ₂ O	WAPP	2.85	2.78
NH ₄ PO ₃ · 0.06 H ₂ O	AKS	2.92	2.78
NH ₄ PO ₃ (nach l.c. ²⁾ hergestellt)	AKS	2.25	3.75

Stütze für die Vermutung von WEISS und MICHEL⁸⁾ sein, daß das WKPP sich vom wasserfreien Präparat außer durch den Wassergehalt wahrscheinlich nur durch Gitterstörungen unterscheide. — Grahamsches Salz hat ein besseres Bindevermögen, das von dem GOEHRINGSchen APP in wäßriger Lösung noch übertroffen wird. Dagegen bindet das APP nach GOEHRING in alkalischem Medium wesentlich schlechter als alle untersuchten Salze, und es unterscheidet sich so von den anderen Salzen. GOEHRING und SAMBETH²⁾ haben für die wäßrige Lösung den Wert 5.3 angegeben. Das hier angeführte Salz ist von uns nach ihren Angaben hergestellt.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sei auch hier für die Unterstützung durch Forschungsmittel bestens gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

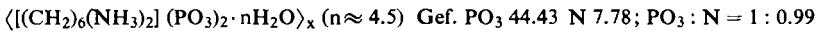
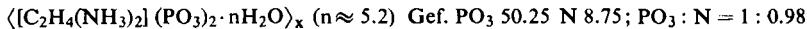
1. *Wasserhaltiges Ammoniumpolyphosphat*: 100 mVal gequollener Kationenaustauscher in H-Form (50 ccm Dowex 50 oder 75 ccm Amberlite IR 112) werden in 150 ccm eiskaltem Wasser suspendiert. Unter dauernder Kühlung in Eis werden 50 mVal Polyphosphat (5.9 g Kurrolsches Kaliumsalz oder 5.1 g Grahamsches Salz) unter heftigem Rühren eingetragen. Dann röhrt man noch 1 Stde. lang, saugt danach den Austauscher auf einer eiskalten Nutsche ab und wäscht ihn zweimal mit je 15 ccm eiskaltem Wasser aus. Die Lösung lässt man durch eine eisgekühlte Säule mit etwa 50 ccm Kationenaustauscher in H-Form ziemlich schnell hindurchlaufen. Man wäscht mit 10 ccm Wasser nach. Zu der Säurelösung, deren Volumen man gemessen hat, gibt man 4 n Ammoniak bis zum Umschlag von Phenolphthalein. Dann werden so viele ccm Aceton zugefügt, wie etwa $\frac{1}{4}$ der Säurelösung entsprechen. Nun wird stärker alkalisch gemacht, bis eine bleibende Trübung vorliegt, die durch Acetonzusatz verstärkt wird. Es darf keine Aufhellung der trüben Lösung erfolgen. Man lässt im Kühlschrank über Nacht absitzen, saugt das Salz ab und wäscht es dreimal mit je 15 ccm Aceton aus. Es wird an der Luft getrocknet. Ausb. etwa 60% d. Th. an wasserfreiem Salz.



Gef. PO_3 65.50 NH_4 14.35 H_2O 20.20; $\text{PO}_3 : \text{NH}_4 = 1 : 0.96$

Gef. PO_3 65.55 NH_4 14.34 H_2O 18.66; $\text{PO}_3 : \text{NH}_4 = 1 : 0.96$

2. *Alkylen-(α,ω)-diammoniumpolyphosphate*: Eine Lösung von freier PPS wird hergestellt, wie zuvor beschrieben, und mit einer etwa $8 n$ Lösung von en bzw. hex (frisch destilliert) unter Eiskühlung und Röhren versetzt. Der Verlauf der Neutralisation wird potentiometrisch verfolgt. Der Äquivalenzpunkt liegt bei p_{H} 4.5 bzw. 5.1. Im Falle von en entsteht noch vor dem Erreichen des Äquivalenzpunktes eine Trübung; an diesem Punkt hellt sich die Mischung auf, und es setzen sich ölige Tröpfchen ab. Bei hex bleibt die Mischung immer klar, und das Salz wird erst durch Zusatz von etwa 50 ccm Aceton als Öl gefällt, das beim Reiben mit einem Glasstab fest wird. Ausb. 5 g wasserfreies Salz (82% d. Th.). Das viskose WenPP wird bei der Lagerung an der Luft unter Wasserabgabe innerhalb von etwa 8 Tagen glashart und nach etwa 8 Wochen unvollständig kristallin. Ausb. nach der Trocknung über P_4O_{10} i. Vak. etwa 4–5 g.



3. *Die Bestimmung der Bindung von Calcium* erfolgt durch ein etwas modifiziertes Verfahren von H. RUDY, H. SCHLOESSER und R. WATZEL⁹⁾. Es wird 0.01 m CaCl_2 , die 50° dH entspricht, mit der durch Einwägen hergestellten 0.1 m Polyphosphatlösung bis zur Trübung titriert. Die Bindefähigkeit der Salze wird wie üblich in Atomen P angegeben, die nötig sind, um 1 Atom Ca zu binden. Je größer also dieser Wert ist, umso schlechter bindet das Salz (s. Tab., S. 160).

Ausführlichere Angaben, insbesondere über den Abbau des Wassers bei den einzelnen Polyphosphaten, können der Diplomarbeit und der Dissertation R. POPP, Universität München 1957 bzw. 1959, entnommen werden.

⁹⁾ Angew. Chem. 53, 525 [1940].