

# Bildung von Diphosphaten aus geschmolzenem Natrium-trimetaphosphat, 3. Mitt.<sup>1</sup>

Von

Robert Klement und Ernst Petz<sup>2</sup>

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 22. Juni 1964)

Beim Auflösen der Oxide von Ti(IV), Ni und Co in geschmolzenem  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$  bilden sich die Diphosphate  $\text{Na}_2(\text{TiO})\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$  und  $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ . Beim Auslaugen der erstarrten Schmelze mit Wasser tritt auch  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  auf; ein entsprechendes Hydrat wird auch bei Mn(II) gefunden. Außerdem bildet Mn(II) ein Polyphosphat  $[\text{Mn}(\text{PO}_3)_2]_n$ . — Beim Auflösen eines Gemisches aus SrO und PbO in wechselnden Mengenverhältnissen entstehen nebeneinander Mischkristalle von  $\text{Na}_2(\text{Sr}, \text{Pb})\text{P}_2\text{O}_7$  mit wechselndem Verhältnis Sr:Pb und von einem Ultraphosphat  $[(\text{Sr}, \text{Pb})\text{P}_4\text{O}_{11}]_n$  mit dem konstanten Verhältnis Sr:Pb = 0,66:0,34. — Die Polyphosphate von Mn und von Sr—Pb werden papierchromatographisch und IR-spektroskopisch untersucht. — Die Bildung von Diphosphaten aus einer Polyphosphatschmelze wird an Hand der hier und früher beschriebenen Befunde zu deuten versucht.

On dissolving the oxides of Ti(IV), Ni or Co in molten  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$  the diphosphates  $\text{Na}_2(\text{TiO})\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$ , and  $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ , are formed respectively. Mn(II) forms a polyphosphate  $[\text{Mn}(\text{PO}_3)_2]_n$ . On dissolving a mixture of SrO and PbO of varying ratio one obtains at the same time mixed crystals of  $\text{Na}_2(\text{Sr}, \text{Pb})\text{P}_2\text{O}_7$  with a variable ratio of Sr:Pb and an ultraphosphate  $[(\text{Sr}, \text{Pb})\text{P}_4\text{O}_{11}]_n$  with a constant ratio Sr:Pb = 0,66:0,34. An interpretation of the formation of diphosphates from a melt of polyphosphates is attempted, using the present and previous observations.

\* Herrn Prof. Dr. E. Hayek zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> 1. Mitt.: R. Klement, Chem. Ber. **93**, 2314 (1960); 2. Mitt.: R. Klement, Naturwiss. **49**, 512 (1962).

<sup>2</sup> Aus der Diplomarbeit E. Petz, Univ. München, 1963.

Bei früheren Versuchen<sup>1</sup> über die Reaktion von Oxiden zweiwertiger Metalle mit geschmolzenem Natriumtrimetaphosphat ist gefunden worden, daß bei einem Unterschluß von Metalloxid aus der Schmelze des Trimetaphosphates, die identisch mit einer solchen aus Natriumpolyphosphat (Graham-Salz) ist, bei der Abkühlung Diphosphate der betreffenden Metalle auskristallisieren. Hierbei treten je nach Metall einfache Diphosphate oder Doppeldiphosphate mit Natrium auf, z. B.  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  bzw.  $\text{Na}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ . Diese Versuche sind fortgesetzt und dabei die Oxide von zweiwertigem Mangan, Kobalt und Nickel, auch von vierwertigem Titan untersucht worden. Außer den früher von uns bearbeiteten Metallen Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd und Pb hat inzwischen *Jeitner*<sup>3</sup> das Verhalten von Kupfer(II)-oxid untersucht und gefunden, daß dieses das Doppeldiphosphat  $\text{Na}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$  bildet. Eisen(III) liefert ebenfalls ein Doppeldiphosphat  $\text{NaFeP}_2\text{O}_7$ . Dieser letztere Befund und unsere Erfahrungen stehen im Widerspruch zu den Ergebnissen von *I. und K. Delimarski, Andrejewa und Kaprowa*<sup>4</sup>. Diese Autoren beschreiben die Verbindungen  $\text{Na}_5(\text{TiO})_5\text{P}_7\text{O}_{25}$ ,  $\text{Na}_3\text{Fe}_4\text{P}_7\text{O}_{25}$  und  $\text{Na}_7\text{Ni}_4\text{P}_7\text{O}_{25}$ , denen das Anion  $\text{P}_7\text{O}_{25}^{15-}$  zugrunde liegen müßte. Ein solches Anion erscheint unwahrscheinlich, denn nach der allgemeinen Formel für Polyphosphorsäuren  $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$  würde ein Heptaphosphat-Anion die Formel  $\text{P}_7\text{O}_{22}^{9-}$  haben. Die Autoren haben keine papierchromatographische Untersuchung ihrer Stoffe ausgeführt, und die abgebildeten Röntgen-Diagramme sind so unscharf, daß sie zu Vergleichszwecken nicht herangezogen werden können. Wie aus unseren Ergebnissen und denen von *Jeitner*<sup>3</sup> folgt, treffen die von *Delimarski*<sup>4</sup> angegebenen Formeln nicht zu (siehe unten).

### 1. Dinatrium-titanyl-diphosphat

Aus Schmelzen von überschüssigem  $\text{TiO}_2$  mit Phosphorsalz haben *Wallroth*<sup>5</sup> und *Ouvrard*<sup>6</sup> ein Doppelsalz  $\text{NaTi}(\text{PO}_4)_3$  erhalten. *Delimarski* et al.<sup>4</sup> beschreiben das Doppelsalz  $\text{Na}_5(\text{TiO})_5\text{P}_7\text{O}_{25}$ , dessen unwahrscheinliche Zusammensetzung oben diskutiert ist.

Um  $\text{TiO}_2$  (1,5 g) in geschmolzenem  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$  (25 g, Schmp. etwa 625°) klar aufzulösen, muß die Schmelze auf mindestens 1200° erhitzt werden, andernfalls bleibt ein Teil des  $\text{TiO}_2$  ungelöst. Um dies zu erkennen, wird die Schmelze rasch abgekühlt. Hierbei entsteht ein glasklarer Schmelzkuchen, wenn auf 1200° erhitzt war. Wird der klare Schmelzkuchen

<sup>3</sup> *O. Jeitner*, Dissertat. Humboldt-Universität, Berlin 1962.

<sup>4</sup> *I. und K. Delimarski, W. N. Andrejewa und T. N. Kaprowa*, Ber. Akad. Wiss. Ukrain. SSR **1962**, 492; Chem. Zbl. **1962**, 17682.

<sup>5</sup> *K. A. Wallroth*, Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 3059 (1883).

<sup>6</sup> *L. Ouvrard*, Ann. Chim. Phys. [6] **16**, 311 (1889).

wieder bei derselben Temperatur aufgeschmolzen und die Schmelze langsam abgekühlt, bis sich eine dünne Kristallhaut bildet, und dann einige Stunden, am besten über Nacht, bei dieser Temperatur gehalten, ehe man sie völlig erkalten läßt, so lassen sich beim Auslaugen des Schmelzkuchens mit Wasser schwach gelbliche, nadelförmige Kriställchen von  $\text{Na}_2(\text{TiO})\text{P}_2\text{O}_7$  mit einer Ausb. von etwa 85% (bezogen auf angewendetes  $\text{TiO}_2$ ) isolieren. Das Salz ist in Wasser, Säuren und Laugen unlöslich und kann nur in der Hitze durch ein Gemisch aus gleichen Teilen konz. Salpetersäure und 40proz. Flußsäure gelöst werden.

$\text{Na}_2(\text{TiO})\text{P}_2\text{O}_7(283,8)$ . Ber.  $\text{P}_2\text{O}_5$  50,01,  $\text{TiO}_2$  28,15,  $\text{Na}_2\text{O}$  21,84.  
 Gef.  $\text{P}_2\text{O}_5$  52,46,  $\text{TiO}_2$  28,28,  $\text{Na}_2\text{O}$  21,03.  
 $\text{P}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 1:0,96:0,92$ .

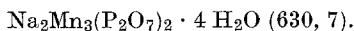
## 2. Die Reaktion von Mangan(II)-oxid mit Natriumpolyphosphat

Aus einer Schmelze von Phosphorsalz und  $\text{MnSO}_4$  isolierten Holländer und Tammann<sup>7</sup> die Verbindung  $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{PO}_3)_8$ , während Wallroth<sup>5</sup> und Ouvrard<sup>6</sup> beim Zusammenschmelzen von Phosphorsalz oder „Natriummetaphosphat“ mit  $\text{MnO}$  das Doppelsalz  $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  erhielten. Glatzel<sup>8</sup> stellte durch Erhitzen eines Mangan(II)-salzes mit überschüssiger Phosphorsäure auf dunkle Rotglut eine Verbindung her, die er als „lange nadelförmige Kristalle von schwach violetter Farbe“ eines „tetrametaphosphorsauren Mangans“ beschrieb und die vielleicht mit dem von uns gefundenen Manganpolyphosphat identisch sind.

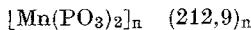
Bei unseren Versuchen, bei denen wir in Analogie zu den früher<sup>1</sup> ausgeführten in geschmolzenes Natriumtrimetaphosphat (je 25 g) Mangan(II)-carbonat, das sich schon zwischen 200 und 300° in  $\text{MnO}$  und  $\text{CO}_2$  zersetzt, eintrugen, erhielten wir keine der zuvor beschriebenen Verbindungen. Vielmehr ergab sich ein unstetiger Zusammenhang zwischen der angewandten Menge  $\text{MnCO}_3$  und dem gebildeten Manganphosphat. Bei großen bzw. kleinen Mengen  $\text{MnCO}_3$  (20 bzw. 6 mMol) wurde nach der Behandlung der erstarrten Schmelze mit Wasser Dinatrium-trimangan(II)-bis-diphosphat-4-Hydrat,  $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (I), erhalten, wie es analog bei Kobalt gefunden wurde (s. unten). Bei einer mittelgroßen Einwaage (14 mMol  $\text{MnCO}_3$ ) fielen zwei Verbindungen an, nämlich feinpulveriges I und grobkristallines Manganpolyphosphat  $[\text{Mn}(\text{PO}_3)_2]_n$  (II). Beide Verbindungen sind schwach rosa gefärbt und in Wasser unlöslich. Verd. Salzsäure löst das Diphosphat leicht, das Polyphosphat erst nach längerem Kochen auf.

<sup>7</sup> W. Holländer und G. Tammann, J. prakt. Chem. [2] 45, 422 (1892).

<sup>8</sup> A. Glatzel, Dissert. Univ. Würzburg 1880.



Ber.	$\text{P}_2\text{O}_5$	45,02,	MnO	33,75,	$\text{Na}_2\text{O}$	9,83,	$\text{H}_2\text{O}$	11,41
Gef.	$\text{P}_2\text{O}_5$	44,83,	MnO	33,16,	$\text{Na}_2\text{O}$	9,18,	$\text{H}_2\text{O}$	10,36 (a)
	$\text{P}_2\text{O}_5$	45,57,	MnO	33,39,	$\text{Na}_2\text{O}$	—	$\text{H}_2\text{O}$	— (b)
	$\text{P}_2\text{O}_5$	44,30,	MnO	33,14,	$\text{Na}_2\text{O}$	—	$\text{H}_2\text{O}$	— (c)
	$\text{P}_2\text{O}_5:\text{MnO}:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$	=	2:2,96:0,94:3,64	(a)				
			2:2,94	(b)				
			2:2,99	(c)				



Ber.  $\text{P}_2\text{O}_5$  66,68, MnO 33,32

Gef.  $\text{P}_2\text{O}_5$  66,82, MnO 33,03

$\text{P}_2\text{O}_5:\text{MnO} = 1:0,99$

Das Papierchromatogramm der salzsäuren Lösungen von I und II (s. Abb. 1) bestätigt die analytischen Befunde. Der Monophosphatfleck bei I (Bahn II) kann von einer geringen Hydrolyse des Diphosphats durch die Salzsäure herrühren. Im übrigen sind nur diese beiden Flecke

Tabelle 1. IR-Spektren von  $[\text{Mn}(\text{PO}_3)_2]_n$  und  $[(\text{Sr}, \text{Pb})\text{P}_4\text{O}_{11}]_n$  (in  $\text{cm}^{-1}$ )

$\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$	$[\text{Mn}(\text{PO}_3)_2]_n$	$(\text{NaPO}_3)_x^{12}$	$[(\text{Sr}, \text{Pb})\text{P}_4\text{O}_{11}]_n$	$\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_6$
	703 m	702 m	703 m	687 m
	716 m	719 m	716 m	
744 m, b	744 s	742 s	744 s	
				755 st
814 s				774 st
	866 st, b	878 st, b	866 st, b	
969 st, b				975 —
				1018 st, b
1075 s	1059 st, b	1060 st	1059 st, b	
	1098 st	1097 st	1098 st	
1108 st		1104 st		1101 st
				1124 st
1152 S	1167 st	1160 m	1163 m	
1207 ss				1262 st
1264 m				
1270 m				
1292 m	1292 st, b	1298 st	1292 st, b	1298 st
				1315 st

vorhanden, so daß das Vorliegen eines Diphosphates gesichert ist. Aus II bilden sich beim Lösen in heißer verd. Salzsäure Mono-, Di-, Tri-, Trimeta- und Tetraphosphat, aber es bleibt auch ein Teil Polyphosphat übrig (Bahn I). Die Anwesenheit von Tetrametaphosphat in II kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden, wie sich aus einem Papierchromatogramm mit dem ammoniakal. Laufmittel nach Biberacher<sup>9</sup> ergibt. Das

<sup>9</sup> G. Biberacher, Z. anorg. allgem. Chem. 285, 86 (1956).

Auftreten von Oligophosphaten und von Trimetaphosphat wird auch bei der durch Säure bewirkten Hydrolyse von anderen Polyphosphaten, z. B. von Graham-Salz beobachtet (*E. Thilo*), so daß der Schluß gerechtfertigt ist, daß im hier vorliegenden Mangan(II)-polyphosphat hochkondensierte Polyphosphatketten vorhanden sind (siehe Abb. 1 b, Bahn I).

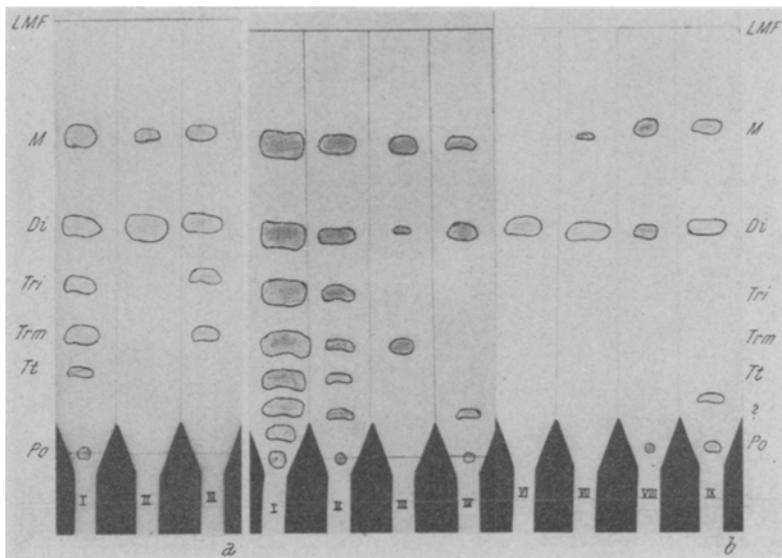


Abb. 1. Papierchromatogramme der Di- und Polyphosphate von Mangan und von Strontium-Blei (aufsteigendes Verfahren).

- a) Manganphosphate Bahn I:  $[\text{Mn}(\text{PO}_3)_2]_n$ , gelöst in verd. HCl.  
                           Bahn II:  $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , gelöst in verd. HCl  
                           Bahn III: Vergleichssubstanzen
- b) Strontium-Blei-phosphate  
     Bahn I: Graham-Salz, in verd. HCl gelöst (zum Vergleich)  
     Bahn II:  $[(\text{Sr},\text{Pb})\text{P}_4\text{O}_{11}]_n$  in verd. HCl gelöst  
     Bahn III:  $[(\text{Sr},\text{Pb})\text{P}_4\text{O}_{11}]_n$ , 1 Woche mit Wasser gekocht  
     Bahn IV:  $[(\text{Sr},\text{Pb})\text{P}_4\text{O}_{11}]_n$ , 4 Tage mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung gekocht  
     Bahn VI:  $\text{Na}_2(\text{Sr},\text{Pb})\text{P}_2\text{O}_7$  aus Vers. 3, Tab. 2, in verd. HCl gelöst  
     Bahn VII:  $\text{Na}_2(\text{Sr},\text{Pb})\text{P}_2\text{O}_7$  aus Vers. 2, Tab. 2, in verd. HCl gelöst  
     Bahn VIII:  $[(\text{Sr},\text{Pb})\text{P}_4\text{O}_{11}]_n$  mit Kationenaustauscher in H-Form behandelt  
     Bahn IX: Mit NaOH neutralisiert. Austauscherlösung  
     Zeichenerklärung: LMF = Laufmittelfront  
                           M = Monophosphat  
                           Di = Diphosphat  
                           Tri = Triphosphat  
                           Tt = Tetraphosphat  
                           Trm = Trimetaphosphat  
                           Po = Polyporphosphat  
                           ? = nicht identifiziertes Phosphat

Diese Ansicht kann noch durch das IR-Spektrum von II gestützt werden<sup>10</sup>. Es treten die gleichen Absorptionen auf wie bei  $(\text{NaPO}_3)_x$ ,

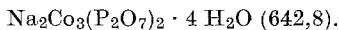
<sup>10</sup> Für die Anfertigung der IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer-IR-Spektrometer Mod. 21 danken wir Frl. G. Ammann.

dagegen fehlen diejenigen des  $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$  (s. Tab. 1). Nach *Bergmann*<sup>11</sup>, *Corbridge* und *Lowe*<sup>12</sup> sowie *Bues* und *Gehrke*<sup>13</sup> liegen die für cyclische Phosphate typischen Absorptionen bei  $1300$ — $1200 \text{ cm}^{-1}$  (Triplet),  $1000$  und  $770 \text{ cm}^{-1}$ , während die linearen Polyphosphate gewöhnlich einen einzelnen, starken Gipfel zwischen  $1300$  und  $1260 \text{ cm}^{-1}$  und eine breite, starke Absorption bei  $870$ — $850 \text{ cm}^{-1}$  aufweisen. Es kann in II also nur ein kettenförmig kondensiertes Polyphosphat vorliegen.

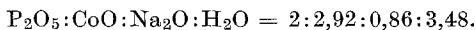
### 3. Die Reaktion von Kobalt(II)- bzw. Nickel(II)-oxid mit geschmolzenem Natriumpolyphosphat

Sowohl *Wallroth*<sup>5</sup> als auch *Ouvrard*<sup>6</sup> haben aus Schmelzen von Phosphorsalz oder „Natriummetaphosphat“ Doppeldiphosphate isoliert, denen sie komplizierte Formeln zuerteilen, die aber wahrscheinlich verunreinigte Natrium-Metall-diphosphate  $\text{Na}_2\text{MeP}_2\text{O}_7$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) sind. *Delimarski* et al.<sup>4</sup> beschrieben ein Doppelsalz  $\text{Na}_7\text{Ni}_4\text{P}_7\text{O}_{25}$ , dessen Formel sehr unwahrscheinlich ist (s. S. 1404). Auch sie haben vermutlich verunreinigtes  $\text{Na}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$  in Händen gehabt, wie aus ihren Analysendaten abgeleitet werden kann.

Bei unseren Versuchen fanden wir bei höheren Einwaagen von frisch zubereitetem  $\text{CoO}$  ( $1,6$  bzw.  $2,5 \text{ g}$  auf  $25 \text{ g Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ) nach dem Auslaugen des Schmelzkuchens mit Wasser eine hellblaue Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ , die beim Erhitzen auf  $800^\circ$  in das tiefviolette wasserfreie Salz übergeht. Dieses kann aus  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ <sup>14</sup> im Verhältnis  $1:3$  synthetisch hergestellt werden, wenn das Gemisch 2 Stdn. auf etwa  $1000^\circ$  erhitzt wird. Die beiden Produkte sind identisch, wie die röntgenographischen Pulverdiagramme zeigen.



Ber.  $\text{P}_2\text{O}_5$  44,17,  $\text{CoO}$  34,97,  $\text{Na}_2\text{O}$  9,64,  $\text{H}_2\text{O}$  11,21.  
Gef.  $\text{P}_2\text{O}_5$  45,46,  $\text{CoO}$  34,97,  $\text{Na}_2\text{O}$  8,54,  $\text{H}_2\text{O}$  10,05.



Die gleiche Verbindung, jedoch mit einem Gehalt an Kristallwasser von 10 bzw. 3,3 Mol, ist schon früher<sup>14</sup> beschrieben worden.

Wählt man die Einwaage an  $\text{CoO}$  niedriger ( $0,7 \text{ g}$ ), so lässt sich beim Auslaugen der erstarrten Schmelze mit Wasser tiefblaues  $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$  isolieren ( $2,5 \text{ g} = 75\% \text{ d. Th.}$ ), das auch bei 2tägig. Stehen in Wasser

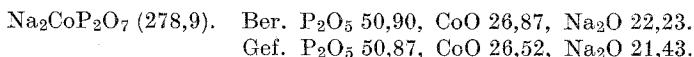
<sup>11</sup> *E. D. Bergmann*, J. chem. Soc. [London] **1952**, 847.

<sup>12</sup> *D. E. C. Corbridge* und *E. J. Lowe*, J. chem. Soc. [London] **1954**, 4555.

<sup>13</sup> *W. Bues* und *H. W. Gehrke*, Z. anorg. allgem. Chem. **288**, 291, 307 (1956).

<sup>14</sup> *H. Bassett*, *W. L. Bedwell* und *J. B. Hutchinson*, J. chem. Soc. [London] **1936**, 1421.

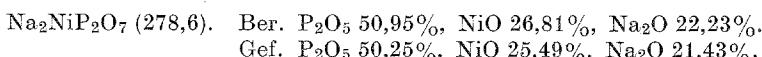
seine Farbe beibehält. Erst nach etwa 3—4 Wochen tritt Rosafärbung ein, was auf Wasseraufnahme schließen läßt.



$$\text{P}_2\text{O}_5:\text{CoO}:\text{Na}_2\text{O} = 1:0,99:0,96.$$

Warum unter sonst gleichen Bedingungen — außer der Menge an CoO — verschiedene Verbindungen — ähnlich wie bei Mangan — erhalten werden, kann nicht gesagt werden.

Beim Auflösen von Nickel(II)-oxid<sup>15</sup> (1,5 g) in 25 g geschmolzenem  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$  bildet sich nur gelbes  $\text{Na}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$ , das in Wasser unlöslich ist.



$$\text{P}_2\text{O}_5:\text{NiO}:\text{Na}_2\text{O} = 1:0,96:0,98.$$

Wie die Pulverdiagramme zeigen, ist  $\text{Na}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$  mit dem früher dargestellten  $\text{Na}_2\text{MgP}_2\text{O}_7$ <sup>1</sup>, I isomorph.

Merkwürdigerweise konnte ein Doppelsalz vom Typ  $\text{Na}_2\text{Me}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ , wie es bei Mangan und Kobalt auftritt, mit Nickel nicht erhalten werden.

Von allen in diesem Abschnitt beschriebenen Verbindungen sind Papierchromatogramme angefertigt worden, wozu eine kleine Probe in ÄDTA-Lösung aufgelöst wird. Alle Salze geben nur den Diphosphatfleck.

#### 4. Das Verhalten von Gemischen aus SrO und PbO gegen geschmolzenes $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$

SrO allein bildet mit geschmolzenem  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$  nur  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ <sup>1</sup>, I. Kleinere Mengen PbO allein liefern das Doppelsalz  $\text{Na}_2\text{PbP}_2\text{O}_7$ <sup>1</sup>, II, größere Mengen vorzugsweise Monophosphat. Es könnte auch bei Blei die Entstehung des einfachen Diphosphates  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$  erwartet werden, weil die Ionenradien von Blei(II) und von Strontium nur um etwa 4% voneinander verschieden sind. Statt dessen erhält man aber das Doppelsalz, wie es auch von CaO gebildet wird<sup>1</sup>, I. Es erhebt sich nun die Frage, wie sich Gemische von SrO und PbO verhalten werden, d. h., ob sich etwa Mischkristalle des einfachen Diphosphates oder des Doppeldiphosphates bilden werden.

Es sei vorweggenommen, daß sich bei verschiedenen Mischungsverhältnissen von SrO und PbO auf die gleiche Menge  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$  fast immer zwei ganz verschiedene, in Wasser unlösliche Verbindungen bil-

<sup>15</sup> Handb. präparat. anorgan. Chemie, herausgegeb. v. G. Brauer, 2. Aufl., Stuttgart 1960, S. 1347. — Das äußerst sauerstoffempfindliche NiO wird aus einem Schlenkrohr in die Schmelze von  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$  schnell eingetragen. Es färbt sich dabei schon etwas dunkel, aber die Schmelze ist klar.

den, von denen die eine — feinkristalline — ein Mischkristall des Doppelsalzes  $\text{Na}_2(\text{Sr},\text{Pb})\text{P}_2\text{O}_7$  (I) mit wechselnden Anteilen an Strontium bzw. Blei ist, während die andere — faserig kristallisierte — offensichtlich ein Mischkristall eines Ultraphosphates  $[(\text{Sr},\text{Pb})\text{P}_4\text{O}_{11}]_n$  (II) mit dem stets gleichbleibenden Verhältnis  $\text{Sr}:\text{Pb} = 0,66:0,34$  trotz wechselnden Aus-

Tabelle 2. Das Verhalten von Gemischen aus  $\text{SrO}$  und  $\text{PbO}$  gegen geschmolzenes  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$

Ver- such Nr.	Einwaage in g		Molver- hältnis $\text{SrO}:\text{PbO}$	Analysenwerte (in %)				Oxidverhältnis $\text{P}_2\text{O}_5:\text{SrO}:\text{PbO} (:\text{Na}_2\text{O})$	Gebildete Verbundung
	$\text{SrO}$	$\text{PbO}$		Sr	Pb	P	Na		
1	4,1	0,8	10,5:1	13,33	16,26	28,35	—	1 : $\underbrace{0,33}_{0,50} : 0,17$	I + II, I nicht analysiert
2	2,7	1,34	4,4:1	13,01 16,87	16,47 15,86	28,22 17,07	— 14,91	1 : $\underbrace{0,33}_{0,50} : 0,17$ 1 : $\underbrace{0,68}_{1,07} : 0,39$ ( : 1,14)	II I
3	2,93	1,86	3,34:1	12,97	30,08	16,70	11,28	1 : $\underbrace{0,55}_{1,08} : 0,53$ ( : 0,91)	I
4	1,44	3,02	1:1	12,13 11,61	16,39 28,42	28,19 20,96	— —	1 : $\underbrace{0,33}_{0,50} : 0,17$ 1 : 0,39 : 0,41	II I, mit II verunre- inigt
5	0,283	3,0	0,2:1	12,89	16,28	28,53	—	1 : $\underbrace{0,32}_{0,49} : 0,17$	I + II, I nicht analysiert

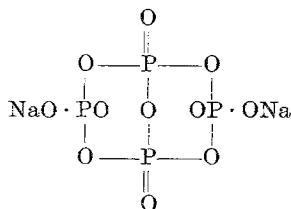
gangsverhältnisses darstellt. Nur in einem Falle (Vers. 3, s. Tab. 2) hat sich das Doppelsalz I allein gebildet, ohne daß dafür ein experimenteller Grund angegeben werden könnte.

Das Vorliegen von Diphosphat im feinkristallinen Salz I ist papierchromatographisch nachgewiesen worden (siehe Abb. 1, b, Bahnen VI und VII).

Das faserig kristallisierte Salz II ist in kochender konz.  $\text{NaOH}$  sehr schwer, in heißen, halbkonzentrierten Mineralsäuren leicht löslich. Zur Kennzeichnung des hochpolymeren Anions ist eine papierchromatographische Untersuchung ausgeführt worden (siehe Abb. 1, b). Die durch Kochen der Kristalle in verd. Salzsäure erhaltene Lösung liefert, ganz analog wie *Graham-Salz*, das in Salzsäure gelöst ist, Flecke von Mono-,

Di-, Tri-, Tetra- und Trimetaphosphat (Bahnen I und II), die durch Hydrolyse entstanden sind. Kocht man das Salz 8 Tage mit entionisiertem Wasser unter Rückfluß, so gehen Mono- und Trimetaphosphat neben wenig Diphosphat in Lösung (Bahn III), während nach 4tätig. Röhren mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung nur Mono-, Di- und Polyphosphat entstehen (Bahn IV). Trägt man eine Spatelspitze des Salzes in eine wäßrige Suspension eines Kationenaustauschers in der  $\text{H}^+$ -Form ein und röhrt etwa 2 Stdn. lang, so lassen sich Mono-, Di- und Polyphosphat nachweisen (Bahn VIII). Wird diese saure Lösung mit NaOH neutralisiert und eingedampft und das erhaltene Natriumsalz wieder chromatographiert (Bahn IX), so findet man einen zusätzlichen Fleck, der auch in der Sodalösung auftritt (Bahn IV) und der einem höheren (Penta?)Phosphat zugeschrieben werden müßte, der aber nicht einwandfrei identifiziert werden konnte. Diese Befunde decken sich mit solchen, die bei der Hydrolyse von Polyphosphaten definierter Zusammensetzung gefunden worden sind (*E. Thilo und Mitarbeiter*).

Das IR-Spektrum der Verbindung<sup>16</sup> ist mit dem des Mangan(II)-polyphosphates identisch (s. Tab. 1), so daß also auch hier wirklich ein kettenförmiges und nicht ein cyclisches Polyphosphat vorliegt, wofür auch die papierchromatographische Untersuchung spricht. Der einzige Unterschied zum Manganpolyphosphat liegt im verschiedenen Oxidverhältnis, für das hier gilt:  $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{MeO} = 2:1$ . Ein solches Oxidverhältnis kann aber nur auftreten, wenn Polyphosphatketten in ziemlich hohem Grade miteinander vernetzt sind. Nach *Van Wazer*<sup>16</sup> werden solche Verbindungen „Ultraphosphate“ genannt. *Van Wazer* gibt auch mehrere hypothetische Strukturen für solche Ultraphosphate an, z. B. für das unserer Verbindung analytisch entsprechende Natriumsalz  $\text{Na}_2\text{P}_4\text{O}_{11}$ :



Eine solche niedrigmolekulare und cyclische Struktur dürfte für unser Strontium—Blei-Ultraphosphat auf Grund seines papierchromatographischen Verhaltens und des IR-spektroskopischen Befundes ausscheiden. Vielmehr dürfte es sich um ein hochmolekulares Gebilde handeln, über dessen Struktur noch keine Aussagen gemacht werden können.

<sup>16</sup> *J. R. Van Wazer*, Phosphorus and its compounds, New York 1958, Band I, S. 708.

Gryder, Donnay und Ondik<sup>17</sup> haben das von Griffith<sup>18</sup> dargestellte Dinatrium-dihydrogen-tetrametaphosphat  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  als  $\text{Na}_2\text{P}_4\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , also als Ultraphosphat aufgefaßt und eine röntgenographische Strukturbestimmung ausgeführt. Inzwischen hat Gryder erkannt, daß die Verbindung  $\text{Na}_2\text{P}_4\text{O}_{11}$  nicht existiert und daß seine Befunde irrig sind (laut brieflicher Mitteilung von Griffith an R. Klement vom 11. 11. 1963). So ist also unser  $[(\text{Sr}, \text{Pb})\text{P}_4\text{O}_{11}]_n$  wohl doch das erste Ultraphosphat entsprechender Zusammensetzung. Leider konnte das dazugehörige Natriumsalz noch nicht dargestellt werden.

### 5. Zusammenfassende Betrachtung aller bisherigen Ergebnisse

„Sämtliche Natriummetaphosphatformen schmelzen bei 610—620° und bilden eine viskose Flüssigkeit. Diese besitzt ein starkes Lösevermögen für Metalloxyde, die sie unter Bildung ihrer Orthophosphate aufnimmt“<sup>19</sup>. Diese Beobachtung dürfte nur für den Fall zutreffen, daß stöchiometrische Mengen angewendet werden, um die Umsetzungsgleichung:  $(\text{NaPO}_3)_n + n \text{ MeO} = n \text{ MeNaPO}_4$  zu erfüllen. Werden aber die Oxide von zweiwertigen Metallen im Unterschluß einer „Natriummetaphosphat“-Schmelze zugesetzt und wird diese langsam abgekühlt, wie es bei unseren bisherigen Versuchen ausgeführt worden ist, so erhält man fast ausschließlich Diphosphate, und zwar je nach Metall einfache oder Doppeldiphosphate. Einfache Diphosphate sind nur bei Sr und Ba gefunden worden. Doppeldiphosphate von der Formel  $\text{Na}_2\text{MeP}_2\text{O}_7$  bilden Mg, Ca, Pb, Co, Ni, Cu<sup>3</sup> und Zn. Fe(II) ist von uns nicht untersucht worden. Ausnahmen treten auf bei Cd, bei dem nur die Verbindung  $\text{Na}_4\text{Cd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  gefunden werden kann, und bei Mangan, das ein Polyphosphat  $[\text{Mn}(\text{PO}_3)_2]_n$  liefert. Besonders merkwürdig ist das Verhalten des zweiwertigen Bleis (s. dazu S. 1409, Abschn. 4).

Das Auftreten von hydratisierten Doppeldiphosphaten vom Typus  $\text{Na}_2\text{Me}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  bei Mn und Co muß auf Einwirkung des Wassers während des Auslaugens des Schmelzkuchens auf ein unbekanntes Diphosphat zurückzuführen sein, und es soll bei den folgenden Überlegungen außer Betracht bleiben.

Von dreiwertigen Metallen sind bisher nur Fe und Cr neu untersucht. Die von Delimarski et al.<sup>4</sup> beschriebene Verbindung ist nach Jeitner<sup>3</sup> in Wirklichkeit  $\text{NaFeP}_2\text{O}_7$ , und den gleichen Verbindungstyp bildet Chrom

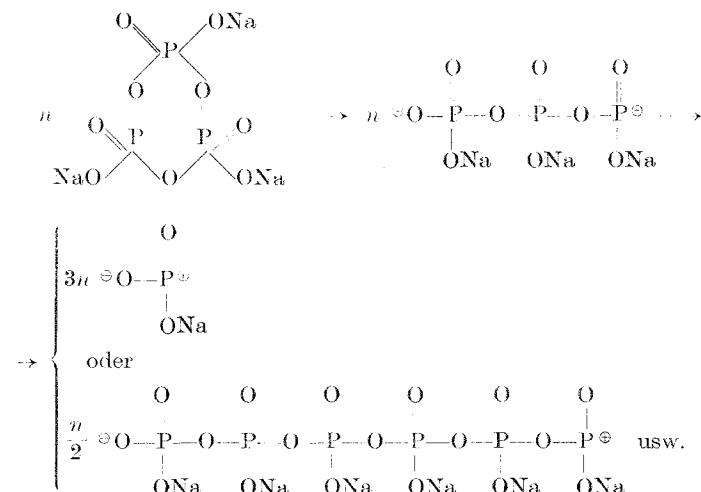
<sup>17</sup> W. Gryder, G. Donnay und H. M. Ondik, Acta crystallogr. [Kopenhagen] **11**, 38 (1958).

<sup>18</sup> E. G. Griffith, J. Amer. chem. Soc. **78**, 3867 (1956).

<sup>19</sup> Ergebnisse und Probleme der modernen anorganischen Chemie von H. J. Emeléus und J. S. Anderson, übersetzt von K. Karbe, 2. Aufl., S. 215, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954.

$(\text{NaCrP}_2\text{O}_7)$ <sup>20</sup>. Schließlich liefert auch das vierwertige Ti ein Doppel-diphosphat  $\text{Na}_2(\text{TiO})\text{P}_2\text{O}_7$  und nicht die komplizierte Verbindung  $\text{Na}_5(\text{TiO})_5\text{P}_7\text{O}_{25}$ <sup>4</sup>. — In allen hier erwähnten Diphosphaten ist das Diphosphat-Anion durch Papierchromatographie eindeutig nachgewiesen.

Es ist immerhin eigenartig, daß aus einer Schmelze von Polyphosphat mit den Oxiden fast aller zweiwertiger und einiger drei- und vierwertiger Metalle Diphosphate erhalten werden. Dies läßt sich auf Grund folgender Überlegungen deuten. *Bues* und *Gehrke*<sup>21</sup> haben in hoherhitzten Polyphosphatschmelzen immer neben hochpolymeren Ketten auch Di-, Tri- und Trimetaphosphat beobachtet. So beginnt aus einer Triphosphatschmelze bei  $860^\circ$  die Ausscheidung von Diphosphat und aus einer Tetraphosphatschmelze eine solche von Triphosphat, während der Rest der Schmelze in Form von Polyphosphatketten vorliegt. Wie sich aus dem ringförmigen Trimetaphosphat Ketten bilden, ist zwar nicht bekannt. Beachtet man aber die Tatsache, daß bei etwa  $900^\circ$  immer niedermolekulare Phosphate vorhanden sind und berücksichtigt man die Annahme *Van Wazers*<sup>22</sup>, daß ein ständiges Aufbrechen und Neubilden von Anionen stattfindet, dann läßt sich folgender Vorgang konstruieren:



Da die hochpolymeren Ketten jedoch energiereich und daher unbeständig sind, spalten sie kürzere Glieder, darunter Diphosphat ab, die dann von vorhandenen zweiwertigen Kationen abgefangen werden, und bei Überschreitung des Löslichkeitsproduktes kristallisieren die Diphosphate aus.

<sup>20</sup> Unveröffentlichte Versuche von *R. Klement*.

<sup>21</sup> *I. c.*<sup>13</sup>, S. 291.

<sup>22</sup> *I. c.*<sup>16</sup>, S. 603 und 722.

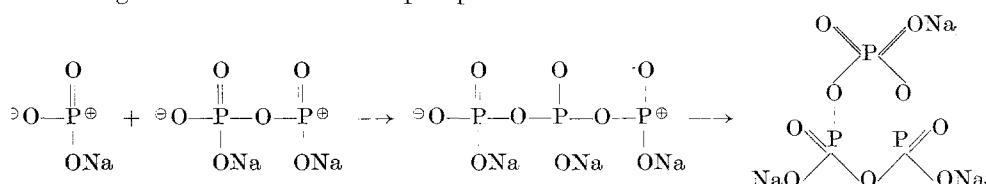
Die Aufspaltung der polymeren Ketten soll nach *Jeitner*<sup>3</sup> durch die zweiwertigen Kationen selbst erfolgen, und deren Menge soll den Grad der Kettenverkürzung bestimmen. Dagegen stehen jedoch folgende Tatsachen.

1. Es ist nicht gleichgültig, ob die mit Oxiden versetzten Schmelzen schnell abgeschreckt oder langsam abgekühlt werden. Im ersten Falle werden nur Gläser erhalten, aus denen keine kristallisierten Stoffe zu gewinnen sind, während im zweiten Falle die Diphosphate im Schmelzkuchen enthalten sind.

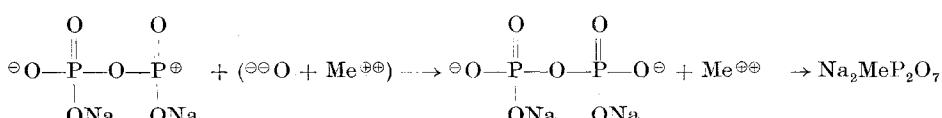
2. Kühlst man eine reine Natriumpolyphosphatschmelze ganz langsam ab, so bildet sich fast quantitativ Natriumtrimetaphosphat. Also auch ohne Einwirkung höherwertiger Kationen sind die Polyphosphatketten verkürzt worden.

3. Nach *Bues* und *Gehrke*<sup>21</sup> ist die Natur der Bruchstücke der Ketten letzten Endes davon abhängig, wie hoch die Schmelze erhitzt war. Dies weist ebenfalls darauf hin, daß erst beim Abkühlen kürzere Ketten entstehen.

Sehr wahrscheinlich handelt es sich um eine Reaktion kurz vor oder während der Entstehung des Trimetaphosphats, wie sich aus folgender Überlegung ergibt. Die energiereichen Polyphosphatketten, die nur bei hohen Temperaturen beständig sind und im Falle des *Graham-Salzes* sich in metastabilem Zustande befinden, spalten sich beim Abkühlen in energieärmere Bruchstücke auf, die immer kürzer werden, je mehr die Temperatur sich dem Kristallisationspunkt des Trimetaphosphates nähert. Da aber alle Bruchstücke ein positiv geladenes P-Atom enthalten, versuchen sie, sich abzusättigen. Diese Möglichkeit besteht aber, da ein P—O—P-Vierring nicht existent ist, nur für ein  $(\text{NaPO}_3)_3$ -Bruchstück, das sich als Trimetaphosphat-Ring stabilisieren kann, während sich kleinere Teile mit einem oder zwei P-Atomen zu solchen mit drei P-Atomen vereinigen und wieder Trimetaphosphat bilden:



So könnte die Bildung von Trimetaphosphat aus Polyphosphat gedeutet werden. Sind nun in der Schmelze Oxide zweiwertiger Metalle vorhanden, die Sauerstoff-Ionen liefern, so können auch Kettenbruchstücke mit z. B. zwei P-Atomen sich stabilisieren und Diphosphat bilden:



Bei größeren Oxidzusätzen entsteht auch Monophosphat neben Diphosphat. In diesem Falle würden auch Bruchstücke mit nur einem P-Atom stabilisiert, und das gebildete Monophosphat kristallisiert wegen Überschreitung seines Löslichkeitsproduktes aus.

Die Bildung von Polyphosphaten bei Mangan und bei dem Gemisch SrO/PbO dürfte vielleicht damit zusammenhängen, daß diese Polyphosphate in der Natriumtrimetaphosphatschmelze besonders schwer löslich sein könnten.

Die hier mitgeteilten Überlegungen zeigen erneut die Vielfältigkeit der Probleme der Polyphosphatchemie und die Notwendigkeit fortgesetzter Untersuchungen.

### Experimenteller Teil

Der Raum zwischen den Wandungen zweier ineinander gestellter Porzellantiegel verschiedener Größe wird mit Schamottepulver gefüllt. In dieses mit einem Deckel verschlossene Schutzgefäß ist ein Platintiegel von etwa 40 ml Inhalt gestellt. Zur Erhitzung wird ein passender Tiegelofen benutzt, dem ein Regeltransformator vorgeschaltet wird.

Durch Umkristallisieren gereinigtes Natriumtrimetaphosphat wird vollständig entwässert. Etwa 25 g des trockenen Salzes werden geschmolzen. In die auf etwa 800° erhitzte Schmelze werden die Oxide (oder Carbonate) der Metalle eingetragen und unter Umrühren gelöst, bis die Schmelze ganz klar geworden ist. Dann läßt man durch allmähliches Ausschalten des Transformators Ofen und Schmelze abkühlen, bis sich die Oberfläche der Schmelze mit einer Kristallhaut überzieht. Man verändert den Widerstand dann solange nicht mehr, bis die gesamte Masse kristallisiert ist (etwa 4 Stdn. oder länger). Nun schaltet man die Heizung ganz aus und läßt die Masse langsam erkalten. Der Schmelzkuchen wird grob gepulvert und mit lauwarmem Wasser ausgeaugt. Man saugt die ungelöst bleibenden Diphosphate ab und wäscht sie mit Wasser und Aceton nach. Ausb. z. B. 4,5 g Na<sub>2</sub>(TiO)P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> aus 1,5 g TiO<sub>2</sub> (85%).

*Ausnahmen:* Bei der Umsetzung von TiO<sub>2</sub> muß bis auf 1200° erhitzt werden (s. S. 1404). — Beim Vorhandensein von zwei deutlich verschiedenen Stoffen, wie bei Mangan und SrO/PbO, werden diese durch sorgfältiges Schlammnen mit Wasser möglichst vollständig getrennt, was durch mikroskopische Betrachtung der getrennten Stoffe sichergestellt wird.

Zur Analyse werden die lufttrockenen Stoffe fein gepulvert und entweder in konz. HNO<sub>3</sub> bzw. HCl unter Kochen oder mit einem Kationenaustauscher in H<sup>+</sup>-Form unter Rühren gelöst (siehe jedoch unten für die Titanverbindung). In den meisten Fällen erfolgt die Trennung der Kationen von der Phosphorsäure durch Ionenaustausch. Phosphorsäure wird nach der üblichen Umwandlung des Diphosphats in Monophosphat entweder nach *v. Lorenz* oder als Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ermittelt. Die zweiwertigen Kationen werden meist komplexometrisch bestimmt. — Zwecks flammenphotometrischer Bestimmung des Na werden Co und Ni durch Elektrolyse der von Phosphorsäure befreiten Lösung abgetrennt. — Mn wird als MnNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> · 6 H<sub>2</sub>O gefällt, überschüssiges Phosphat aus dem Filtrat mit Hilfe eines Kationenaustauscher entfernt und das Na im sauren Eluat flammenphotometrisch bestimmt. — Die Sr—Pb-

Mischkristalle werden in HCl gelöst und das Pb mit H<sub>2</sub>S gefällt. Das von H<sub>2</sub>S befreite Filtrat wird durch einen Kationenaustauscher in H<sup>+</sup>-Form geschickt. Aus dem salzauren Eluat wird Sr als Oxalat gefällt und Na im Filtrat flammenphotometrisch bestimmt. — Na<sub>2</sub>(TiO)P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> wird mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> geschmolzen. Beim Auslaugen des Schmelzkuchens mit Wasser hinterbleibt TiO<sub>2</sub>-aq, das mit K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> aufgeschlossen wird. In der währ. Lösung der Schmelze wird Ti mit Kupferron gefällt und als TiO<sub>2</sub> ausgewogen, im Filtrat der Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Schmelze Phosphorsäure bestimmt. Für die flammenphotometrische Bestimmung des Na wird die Substanz durch Kochen mit einem Gemisch aus gleichen Teilen konz. HNO<sub>3</sub> und 40proz. Flußsäure gelöst und das Na an einen Kationenaustauscher in H<sup>+</sup>-Form gebunden. Im salzauren Eluat erfolgt die Bestimmung nach dem Eindampfen auf ein kleines Volumen. — Für die papierchromatographische Untersuchung dient das saure Laufmittel nach *Ebel*<sup>23</sup>.

Dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die materielle Unterstützung dieser Arbeit auch an dieser Stelle bestens gedankt.

---

<sup>23</sup> *J. P. Ebel, Y. Volmar und F. B. Yacoub, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci.* **235**, 372 (1952).