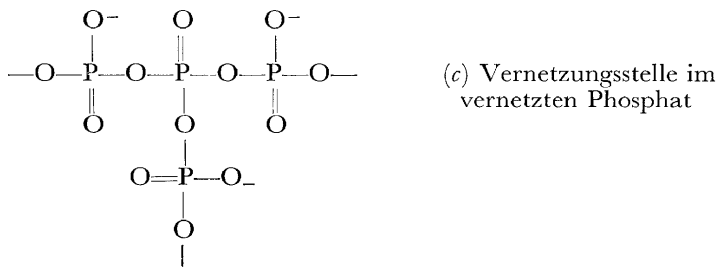
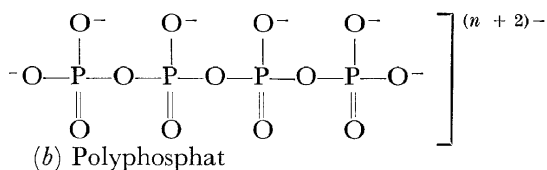
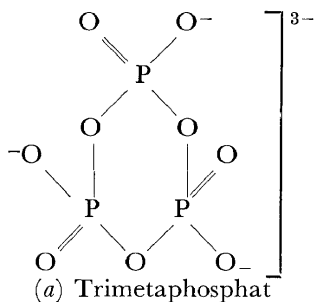


ABBAUMECHANISMEN POLYMERER ANORGANISCHER ANIONEN IN WÄSSRIGEN LÖSUNGEN

E. THILO

Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof, DDR

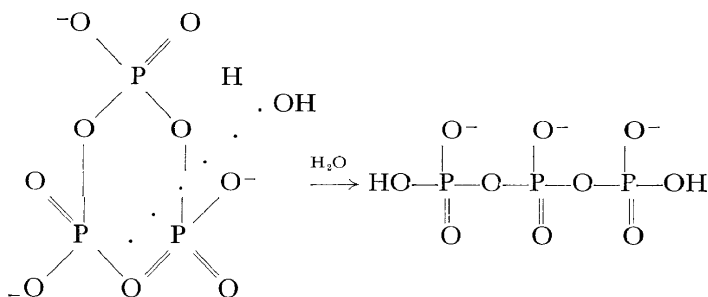
Die ihrer Struktur und ihren Eigenschaften nach bisher am besten bekannten polymeren anorganischen Verbindungen sind die kondensierten Phosphate, von denen drei Typen existieren: Metaphosphate (a) mit ringförmigen, Polyphosphate (b) mit kettenförmigen Anionen und vernetzte Phosphate (c) mit Phosphoratomen, die über drei Sauerstoffatome mit anderen P-Atomen verknüpft sind.



Die Meta- und Polyphosphate sind unter normalen Bedingungen, d.h. bei pH \sim 6-8 und Zimmertemperatur, in wässriger Lösung praktisch stabil. Die vernetzten Phosphate dagegen werden in wässriger Lösung an den Vernetzungsstellen sehr schnell abgebaut, wobei von den drei

(P—O—P)-Bindungen der Vernetzungsstellen jeweils eine hydrolytisch gespalten wird und ein Gemisch von Polyphosphaten entsteht.

Wird das pH der Lösung niedriger, die Temperatur höher oder werden den Lösungen Salze der verschiedensten Kationen zugesetzt, dann werden auch die Meta- und Polyphosphate hydrolytischen Spaltungsvorgängen zunehmend leichter zugänglich. Bei den Metaphosphaten besteht der erste Schritt dieser Reaktionen in einer Aufspaltung der Anionenringe,



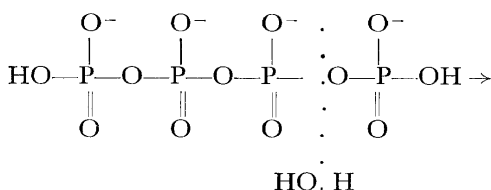
wobei die Metaphosphate in Polyphosphate mit Kettenanionen übergehen. Diese Reaktion erfolgt in alkalischer Lösung nach einem Gesetz erster Ordnung. Ihre Halbwertszeit nimmt mit wachsender Ringgliederzahl zu¹.

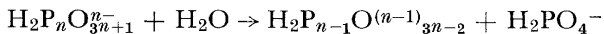
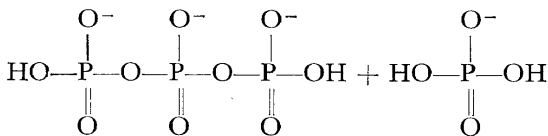
Halbwertszeit $t_{1/2}$ (in Stunden) der
Spaltung der Anionen $(\text{PO}_3)_n$ von
Metaphosphaten in $n/10$ NaOH

n	3	4	5	6
$t_{1/2}$	4,5	156	~235	~1000

Das Resultat dieser Reaktionen, über deren Mechanismus im einzelnen bisher nichts bekannt ist, ist jedenfalls—ebenso wie beim ersten Spaltungsschritt der vernetzten Phosphate—die Bildung von Polyphosphaten, deren Abbau genauer verfolgt worden ist. Über ihn wird im Folgenden zunächst berichtet.

Wird das pH der Polyphosphatlösungen konstant auf pH = 8 gehalten, die Temperatur aber erhöht, dann werden auch die Polyphosphate mit meßbarer Geschwindigkeit abgebaut. Aus der Temperaturabhängigkeit bei pH = 8 ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 35 kcal². Zwei Arten von Abbauvorgängen lassen sich beobachten. Bei der ersten Art wird ausschließlich vom Ende der Ketten her jeweils ein Molekül Monophosphat abgespalten, wobei gleichzeitig ein direkt titrierbares H⁺-Ion entsteht und eine um eine PO₃-Gruppe kürzere Anionenkette gebildet wird,

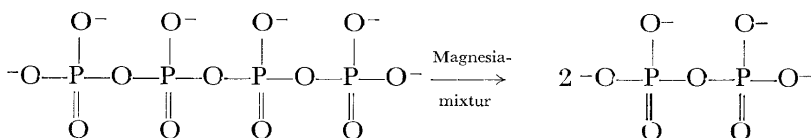




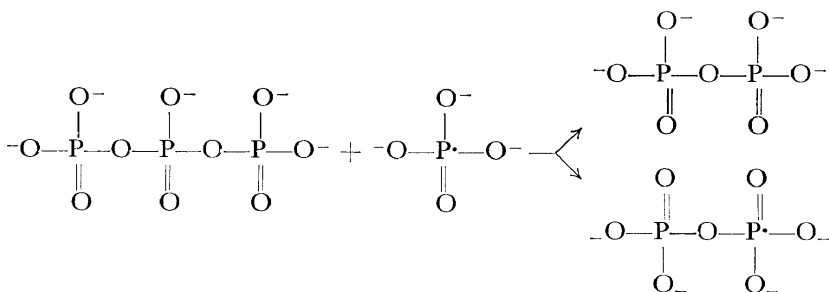
die sich chromatographisch direkt nachweisen läßt. Diese Reaktion erfolgt nach einem Gesetz erster Ordnung. Sie ist ein rein hydrolytischer Vorgang.

Werden die Kettenlängen der Anionen der abzubauenen Polyphosphate aber so groß, daß die verkürzten Ketten noch so lang bleiben, daß die Kettenlänge $> 9-10$ ist, dann werden sie chromatographisch noch als hochmolekulares Phosphat registriert. Ihr Abbau erfolgt dann scheinbar nach nullter Ordnung, denn die Konzentration an Hochpolymeren ändert sich beim Abbau nicht oder—anders ausgedrückt—die Zahl der Endgruppen bleibt konstant. Es ist dies ein zweiter Beweis dafür, daß diese Art des Polyphosphatabbaus ausschließlich vom Ende der Ketten her erfolgt³.

Nur eine Beobachtung scheint gegen diese Aussage zu sprechen. Wird eine Lösung von Natriumtetraphosphat bei Gegenwart von Magnesia-mixtur erwärmt,

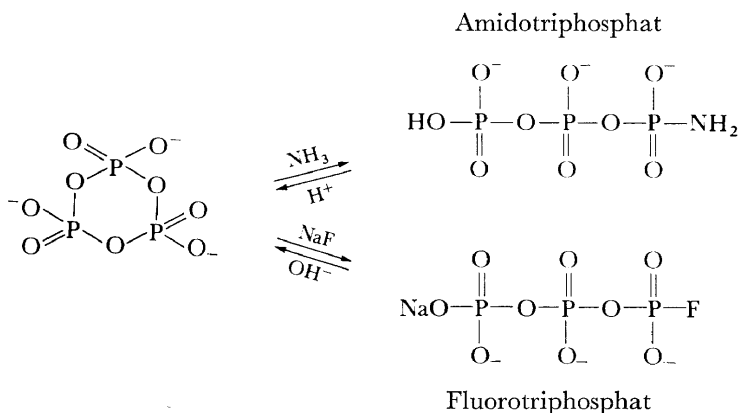


dann findet man als Reaktionsprodukt annähernd zwei Mole Diphosphat (= Pyrophosphat), was dafür zu sprechen scheint, daß in diesem Fall auch eine mittelständige (P—O—P)-Bindung hydrolysiert wird⁴. Das ist aber nicht der Fall; denn Versuche mit radioaktiv indiziertem Monophosphat zeigten, daß bei Gegenwart von Magnesiamixtur beim Abbau von Tetraphosphat primär gebildetes Triphosphat sofort mit dem Monophosphat reagiert und dabei je ein Mol inaktives und ein Mol aktives Diphosphat gebildet werden.



Bei Gegenwart von Magnesiamixtur tritt demgemäß nach dem Endabbau eine Phosphorylierung des Monophosphates durch das Triphosphat auf⁵.

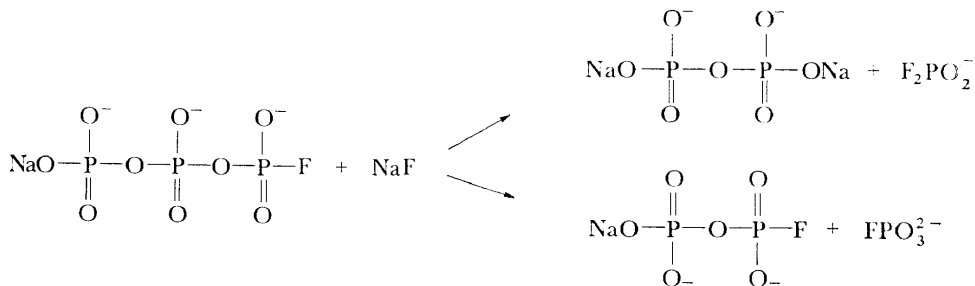
Dieser Abbau der Polyphosphate vom Ende der Ketten her bleibt auch für Derivate der Polyphosphate erhalten, in denen an einem der Kettenenden die endständigen OH— oder O⁻-Gruppen durch die Aminogruppe oder Fluor ersetzt sind. Solche Derivate erhält man, wenn man Lösungen von Metaphosphaten mit Ammoniak oder Alkalifluorid versetzt. Durch diese Reagentien werden die ringförmigen Anionen ebenso wie durch Laugen aufgespalten.



Werden die so erhaltenen Derivate mit überschüssigem NH₃ bzw. NaF umgesetzt, dann werden sie abgebaut, und das auch vom Ende her. In dem einem Fall bilden sich Diphosphat und Diamidomonophosphat,



im anderen Diphosphat und Difluoromonophosphat oder Monofluorodiphosphat und Monofluoromonophosphat.



Neben diesem Endabbau lassen sich aber diese Derivate auch leicht rezyklisieren—die Amidoderivate durch Ansäuern ihrer Lösung, die Fluoroderivate durch Zusatz von Alkali^{6a,b}.

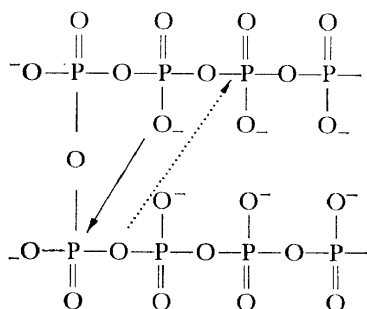
ABBAUMECHANISMEN POLYMERER ANORGANISCHER ANIONEN

Neben diesem Abbau der Polyphosphate vom Ende der Ketten her findet eine zweite Abbaureaktion statt, bei der sich aus den Ketten Metaphosphate mit ringförmigen Anionen, hauptsächlich Trimetaphosphat, bilden³. Das Ausmaß dieser Metaphosphatbildung hängt stark von der Kettenlänge des eingesetzten Polyphosphates ab.

Ausbeute an Trimetaphosphat beim Abbau von Polyphosphaten in Abhängigkeit von deren Kettenlänge (pH = 6; $T = 80^{\circ}\text{C}$)

Kettenlänge n	2-4	5	6	7	8	∞
Ausbeute an Trimetaphosphat in % P	0	5-8	15-17	~25	~38	≥ 60

Diese Reaktion erfolgt nach einem Gesetz erster Ordnung, auch dann, wenn die Kettenlängen des eingesetzten Polyphosphates groß werden. Sie ist nicht hydrolytischer Natur, sondern besteht in einer Umlagerung, bei der aus dem Ketteninnern nach dem Schema



ein Metaphosphatring entsteht und eine um die Gliederzahl des entstandenen Metaphosphates kürzere neue Anionenkette gebildet wird. Daß es sich bei dieser Reaktion nicht um einen Hydrolysevorgang handelt, geht aus folgenden Tatsachen hervor:

- (i) Es entstehen dabei keine neuen sauren OH-Gruppen;
- (ii) Beim Ablauf der Reaktion in H_2^{18}O wird kein schwerer Sauerstoff in die gebildeten Metaphosphate eingebaut;
- (iii) Alkylammoniumpolyphosphate, welche in wasserfreiem Benzol löslich sind, werden bei 60°C vollständig in Metaphosphate umgewandelt;
- (iv) Daß auch bei hochmolekularem Polyphosphat die Metaphosphatbildung nach einem Gesetz erster Ordnung verläuft, zeigt, daß die Metaphosphatbildung nur von der Konzentration der Lösung an (P—O—P)-Bindungen abhängt, die in Form von Polyphosphaten vorliegen, und nicht von der Konzentration an Endgruppen.

Auch daß die Ausbeute an Metaphosphat mit wachsender Kettenlänge des Polyphosphates zunimmt, ist verständlich; denn die Wahrscheinlich-

keit für die Bildung von Ring- aus Kettenanionen wächst naturgemäß mit der Kettenlänge der Ausgangssubstanz, deren Verknäuelung, die sicher eine Voraussetzung für die Bildung der Metaphosphate ist, ebenfalls mit der Kettenlänge zunehmen wird. Sind aber die Endgruppen durch neutrale Liganden substituiert, dann kann—wie bereits erläutert—auch schon das trimere Polyphosphat zum Trimetaphosphat zyklisieren.

Der Abbau der Polyphosphate nimmt—wie gesagt—mit fallendem pH-Wert zu. Er nimmt aber für beide Reaktionstypen nicht gleichartig zu. In *Abbildung 1* ist die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskon-

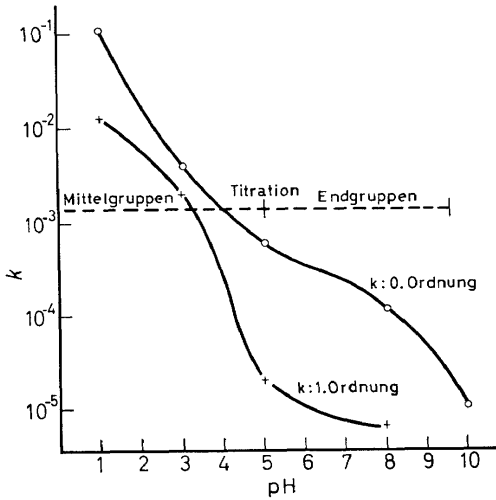


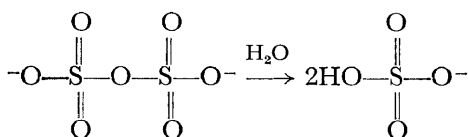
Abbildung 1. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_0 und k_1 der Abbaureaktionen hochmolekularer Polyphosphate vom pH der Lösungen

stanten k_0 und k_1 für den bei hochmolekularen Polyphosphaten nach nullter Ordnung verlaufenden Endabbau und die nach erster Ordnung verlaufende Metaphosphatbildung in Abhängigkeit vom pH dargestellt. Es zeigt sich, daß der Endabbau im Gebiet von pH 6–10 besonders stark beschleunigt wird, einem Gebiet, in dem sich aus den endständigen PO^- -Gruppen der Polyphosphatketten die schwach sauren endständigen undissoziierten OH-Gruppen bilden. Die nach der Reaktion erster Ordnung verlaufende Metaphosphatbildung wird dagegen im Bereich von pH 3–5 besonders stark beschleunigt, einem Gebiet, bei dem sich die undissoziierten starksauren seitenständigen OH-Gruppen im Innern der Ketten bilden. Das bestätigt einerseits die oben dargestellte Interpretation für den Angriffsort beider Reaktionen, deutet andererseits aber darauf hin, daß es nicht eigentlich die Protonen sind, die als Katalysatoren für die Abbaureaktionen wirken, sondern Polarisations-effekte, die mit der Bildung der beiden Arten von stark bzw. schwach sauren OH-Gruppen verknüpft sind.

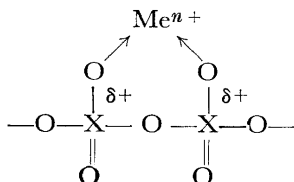
Daß solche Polarisierungseffekte für den Ablauf der Abbaureaktionen von ausschlaggebender Bedeutung sind, geht auch daraus hervor, daß den Lösungen zugesetzte Salze den Abbau beschleunigen. Für die katalytische Wirkung der Salze sind in erster Linie deren Kationen verantwortlich; in

Einfluß der mit den zugesetzten Salzen eingebrachten Anionen wird erst bei hohen Konzentrationen an zugesetztem Salz merkbar. Im großen und ganzen ist die katalytische Wirkung der Kationen auf den Polyphosphatabbau um so größer, je kleiner deren Radius und je höher ihre Ladung, je größer also ihre Feldstärke ist.

Daß aber die Kationen sehr viel differenzierter wirken als dieser summarischen Regel entspricht, zeigen Untersuchungen über die hydrolytische Spaltung von Disulfaten (= Pyrosulfaten),



die denselben Gesetzen folgt wie der hydrolytische Abbau der Polyphosphate und bei $\text{pH} = 7$ und 0°C mit einer Halbwertszeit von 5 min erfolgt⁷. Auch diese Reaktion, die sich gut titrimetrisch verfolgen läßt, wird durch zugesetzte Kationen katalysiert. Bei ihrer Untersuchung zeigt sich, daß sich die Kationen in ihrer Wirkung doch sehr deutlich unterscheiden. Im oberen Teil der *Abbildung 2* sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bzw. die ihnen entsprechenden Halbwertszeiten der Disulfathydrolyse bei 0°C in Abhängigkeit von der Art der zugesetzten Kationen und deren Konzentration dargestellt. Man sieht, daß von den Alkalien das Lithium am wirksamsten ist. Auch Natrium hat noch deutliche Wirkung. Von den Erdalkalien sind Beryllium und Kalzium sehr wirksam, Magnesium und Strontium viel weniger. Barium wirkt sehr stark; da seine Wirkung aber nicht einem Gesetz erster Ordnung folgt, ist es mit den anderen nicht direkt vergleichbar. Von den zweiwertigen Ionen der ersten Reihe der Übergangselemente beobachtet man beim Nickel ein Maximum der Wirkung, und allgemein wirken die Übergangskationen jeweils stärker als die ihnen entsprechenden Erdalkalitionen gleicher Größe. Eine genaue Analyse der Konzentrationsabhängigkeit der Kationen ergab, daß sich mit den genannten Kationen chelatartige Komplexe bilden und die Wirkung der verschiedenen Kationen um so größer ist, je stabiler diese Komplexe sind. Ihre Wirkung ist übrigens auch um so stärker, je stabilere Komplexe sie mit Äthylendiammintetraessigsäure (ÄDTE) bilden. Deren Stabilitätskonstanten sind im unteren Teil der *Abb. 2* mit eingetragen. Die Parallelität der Wirkung der Kationen auf die Hydrolyse von $(\text{X}-\text{O}-\text{X})$ -Bindungen mit der Größe der Stabilitätskonstanten ist offensichtlich. Das heißt, daß die Kationen über die Bildung von Chelatkomplexen der Art



eine Positivierung der Zentralatome X hervorrufen, die den Phosphor bzw. den Schwefel zu nukleophiler Anlagerung befähigen. Dabei können dann

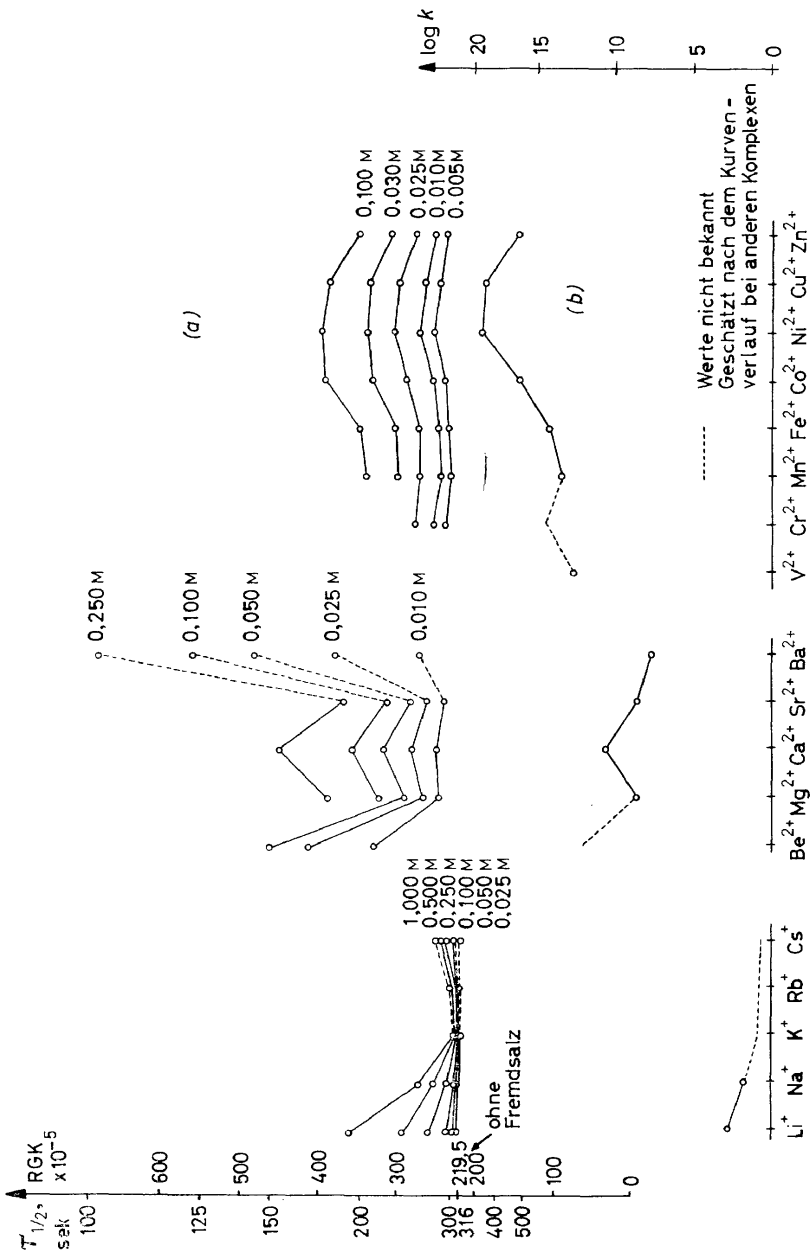


Abbildung 2. Obere Kurven: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten der durch Kationen katalysierten Disulfathydrolyse bei 0°C in Abhängigkeit von der Art der einer 0,1 m $Na_2S_2O_7$ -Lösung zugesetzten Kationen und deren Konzentration. Untere Kurven: Stabilitätskonstanten der Komplexe, die die Kationen mit Komplexbildnern, wie Äthylendiamintetraessigsäure, bilden

Es zeigt sich also, daß es kein einheitliches Schema für den Abbau anorganischer Polymerer gibt. Weitere Forschung muß erbringen, wovon es abhängt, welcher Mechanismus bei diesen Reaktionen eingeschlagen wird.

Literaturzitate

- ¹ E. Thilo und U. Schülke. *Z. anorg. allgem. Chem.* **341**, 293 (1965).
- ² E. Thilo und W. Wieker. *Z. anorg. allgem. Chem.* **291**, 164 (1957).
- ³ W. Wieker. *Habilitationsschrift*, Berlin, Humboldt-Univ. (1964); Publikation in Vorbereitung.
- ⁴ E. Thilo und R. Rätz. *Z. anorg. Chem.* **260**, 255 (1949).
- ⁵ W. Wieker. Publikation in Vorbereitung.
- ⁶ W. Feldmann und E. Thilo. *Z. anorg. allgem. Chem.* **328**, 113 (1964); W. Feldmann. *Z. anorg. allgem. Chem.* **338**, 235 (1965).
- ⁷ E. Thilo und F. von Lampe. *Chem. Ber.* **97**, 1775 (1964).
- ⁸ M. Schmidt und G. Talsky. *Chem. Ber.* **90**, 1673 (1957).
- ⁹ E. Thilo und L. Kolditz. *Z. anorg. allgem. Chem.* **278**, 122 (1955).
- ¹⁰ C. W. Correns und W. von Engelhardt. *Naturwiss.* **26**, 137 (1938).