

In gleicher Weise wird der Gefrierpunkt des Benzols bestimmt.

Bei 100 Molekülen Benzol beträgt die Gefrierpunktserniedrigung durch 1 Molekül gelöste Substanz annähernd 0.63° C.

Zu genaueren Versuchen werden 30 — 50 ccm Benzollösung verwendet. Dieselbe giebt man in ein Cylinderglas, durch dessen Stöpsel ein in $\frac{1}{100}^{\circ}$ getheiltes Thermometer¹⁾ und als Rührer ein am unteren Ende zu einem Halbkreis gebogener Platindraht hindurchgeführt werden können. Behufs Erzielung eines langsamen und gleichmässigen Erwärmens umgiebt man das die Lösung enthaltende Gefäss mit einem zweiten als Luftmantel dienenden und taucht während des Umrührens die Vorrichtung in Wasser von $10 - 15^{\circ}$ C. Im Uebrigen wird wie angegeben verfahren.

Leipzig. Zweites chem. Laboratorium.

132. G. v. Knorre und E. Oppelt: Ueber pyrophosphorsaure Salze.

(Eingegangen am 1. März.)

Mit der Untersuchung der Pyrophosphorsäure und deren Salze haben sich bereits eine ganze Anzahl von Forschern beschäftigt.

Die älteste und zugleich umfangreichste Arbeit über diesen Gegenstand rührt von Schwarzenberg²⁾ her, eine weitere von Persoz³⁾, in welcher er vorwiegend Doppelsalze der Pyrophosphorsäure beschreibt. Ueber letztere haben auch Fleitmann und Henneberg⁴⁾ einige Angaben gemacht. Später hat H. Rose⁵⁾ die Reactionen der Pyrophosphorsäure eingehend studirt. Von neueren Arbeiten seien noch diejenigen von C. N. Pahl⁶⁾ und C. Rammelsberg⁷⁾ erwähnt.

Während von den genannten Forschern die normalen Salze der Pyrophosphorsäure und deren Doppelsalze in grosser Zahl untersucht

1) Derartige Thermometer, welche für beliebige Temperaturen brauchbar sind, werden von dem Glastechniker F. O. R. Goetze in Leipzig preiswerth angefertigt.

2) Ann. Chem. Pharm. 65, 133.

3) Ann. Chem. Pharm. 65, 163.

4) Ann. Chem. Pharm. 65, 387.

5) Poggendorff 76, 13.

6) Diese Berichte 1873, 1465.

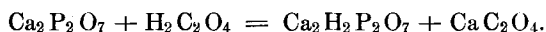
7) Berl. Akad. Berichte 1883, 21.

worden sind, ist von den sauren Pyrophosphaten nur eine geringe Anzahl bekannt. Es sind dies die folgenden Salze:

1. $\text{K}_2 \text{H}_2 \text{P}_2 \text{O}_7$ (Schwarzenberg).
2. $\text{K}_2 \text{NH}_4 \text{HP}_2 \text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ (Schwarzenberg).
3. $\text{Na}_2 \text{H}_2 \text{P}_2 \text{O}_7$ (Schwarzenberg).
4. $\text{Na}_2 \text{H}_2 \text{P}_2 \text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$ (K. Bayer).
5. $\text{Na}_4 \text{P}_2 \text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$ (Rammelsberg).
6. $(\text{NH}_4)_2 \text{H}_2 \text{P}_2 \text{O}_7$ (Schwarzenberg).
7. $\text{Tl}_2 \text{H}_2 \text{P}_2 \text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ (Rammelsberg).
8. $\text{CaH}_2 \text{P}_2 \text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ (Pahl).

Letzteres Salz hat Pahl erhalten durch partielle Zersetzung des normalen Calciumpyrophosphates ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$) mit Oxalsäure. Das Salz soll löslich sein und in rhombischen Tafeln krystallisiren.

Wir versuchten ebenfalls nach dieser Angabe von Pahl das Salz darzustellen, indem wir auf ein Molekül Calciumpyrophosphat ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$) ein Molekül Oxalsäure ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) anwandten. Die Umsetzung müsste nach folgender Gleichung erfolgen:



19.2 g des Kalksalzes wurden mit Wasser angerührt, zum Sieden erhitzt und eine verdünnte Lösung von 7.4 g Oxalsäure hinzugefügt. Das Gemisch wurde 5 Minuten unter Umrühren siedend erhalten und dann filtrirt. Das Filtrat, welches stark sauer reagirte, enthielt Pyrophosphorsäure und nur Spuren von Kalk liessen sich darin nachweisen. Ein zweiter Versuch lieferte dasselbe Resultat. Endlich liessen wir noch in der Kälte Oxalsäure auf das Calciumpyrophosphat einwirken. Der unlösliche Rückstand wurde nach 24 Stunden abfiltrirt, indessen zeigte das Filtrat auch hier nur die Reactionen der Pyrophosphorsäure.

Da wir auf diesem Wege nicht zu einem sauren Calciumpyrophosphat gelangten, versuchten wir dasselbe durch Behandeln des normalen Calciumsalzes mit freier Pyrophosphorsäure (dargestellt durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff) zu erhalten.

Calciumpyrophosphat wurde in überschüssige Pyrophosphorsäure eingetragen, das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur unter Umschütteln einige Zeit digerirt und dann filtrirt. Aus dem Filtrat schieden sich nach einigen Tagen kleine Krystalle aus, die indessen aus dem unveränderten Calciumpyrophosphat bestanden.

Ber. für $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 4\text{aq}$		Gefunden	
		I.	II.
H_2O	22.09	22.60	22.55 pCt.
CaO	34.35	34.60	— »
P_2O_5	43.56	—	— »

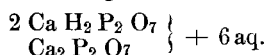
Da auch diese Methode nicht zum Ziele führte, so gingen wir vom sauren Natriumpyrophosphat aus.

Versetzt man eine mässig concentrirte Lösung des Natriumsalzes¹⁾ mit einer solchen von Chlorcalcium, so bleibt das Gemisch zunächst klar und erst nach längerer Zeit scheidet sich ein weisses krystallinisches Salz aus; sind die Lösungen sehr concentrirt, so entsteht sofort ein flockiger Niederschlag, der in heissem Wasser sehr schwer löslich ist und beim Erkalten krystallinisch wird. Eine sofortige Fällung tritt auch beim Erhitzen der verdünnten Lösungen ein.

Die Analysen verschiedener aus verdünnten Lösungen in der Kälte erhaltener Präparate, welche zum Theil hübsch krystallisirt waren, lieferten folgende Zahlen:

Ber. für	$\left. \begin{array}{l} \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \\ 2\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \end{array} \right\} + 6\text{ aq}$	Gefunden	
		I.	II.
H ₂ O	18.13	17.46	18.02 pCt.
CaO	28.21	28.65	27.78 »
P ₂ O ₅	53.66	53.81	54.14 »
	<u>100.00</u>	<u>99.92</u>	<u>99.94 pCt.</u>

Das Verhältniss von P₂O₅ : CaO ergibt sich annähernd wie 3 : 4 und führen die analytischen Ergebnisse auf die Formel:



Säuert man bei der Darstellung die Flüssigkeit mit Essigsäure an, so erhält man dasselbe Product.

Durch längeres Kochen des beschriebenen Salzes mit Wasser findet eine Zersetzung statt. Wäscht man den ungelösten Rückstand so lange mit siedendem Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt, so hat derselbe im lufttrockenen Zustande die Zusammen-

setzung: $\left. \begin{array}{l} \text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \\ \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \end{array} \right\} + 3\text{ aq.}$

Die Analysen ergaben die Zahlen:

Ber. für	$\left. \begin{array}{l} \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \\ \text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \end{array} \right\} + 3\text{ aq}$	Gefunden	
		I.	II.
H ₂ O	13.74	13.98	14.12 pCt.
CaO	32.06	31.85	— »
P ₂ O ₅	54.20	54.09	— »
	<u>100.00</u>	<u>99.92</u>	

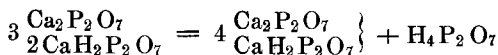
¹⁾ Saures Natriumpyrophosphat (Na₂H₂P₂O₇ + 6aq) wurde durch Einwirkung von Eisessig auf Natriumpyrophosphat (Na₄P₂O₇) dargestellt.

Eine Analyse des Salzes ergab folgende Zahlen:

Ber. für	Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇ + 6aq	Gefunden
H ₂ O	38.12	38.06 pCt.
P ₂ O ₅	43.76	42.90 »

Das Verhältniss von $P_2O_5 : CaO$ ergibt sich fast genau wie 2:3.

Da sich in dem Filtrat nur wenig Kalk, dagegen grössere Mengen Pyrophosphorsäure nachweisen liessen, so geht die Zersetzung nach der Gleichung:



vor sich.

Strontiumsalz:

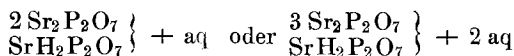
Versetzt man eine concentrirte Lösung von saurem Natriumpyrophosphat mit einer solchen von Strontiumchlorid, so entsteht sofort ein geringer flockiger Niederschlag, dessen Analyse die Zusammensetzung: $2 \begin{matrix} Sr_2P_2O_7 \\ H_2SrP_2O_7 \end{matrix} \} + 66 \text{ aq}$ ergab.

Ber. für	$2 \begin{matrix} Sr_2P_2O_7 \\ H_2SrP_2O_7 \end{matrix} \} + 6 \text{ aq}$	Gefunden
H_2O	11.75	11.45 pCt. (Diff.)
SrO	48.50	48.75 »
P_2O_5	39.75	39.80 »
	100.00	100.00 pCt.

Das Verhältniss zwischen SrO und P_2O_5 ist wie 5:3.

Aus verdünnten Lösungen scheidet sich nach längerem Stehen ein krystallinisches Salz aus; dasselbe entsteht beim gelinden Erwärmen sofort und setzt sich an die Wandungen des Gefässes an.

Aus den analytischen Ergebnissen berechnet sich das Verhältniss von SrO zu P_2O_5 annähernd wie 5:3, genauer wie 7:4; demnach wäre die Zusammensetzung der Verbindung



Ber. für	$2 \begin{matrix} Sr_2P_2O_7 \\ SrH_2P_2O_7 \end{matrix} \} + \text{aq}$	$3 \begin{matrix} Sr_2P_2O_7 \\ SrH_2P_2O_7 \end{matrix} \} + 2 \text{ aq}$	Gefunden
H_2O	3.66	4.00	4.27 pCt.
SrO	52.95	53.93	54.42 »
P_2O_5	43.39	42.07	42.17 »
	100.00	100.00	100.86 pCt.

Wird dagegen die Lösung bis zum Kochen erhitzt, so tritt noch ein Molekül Wasser aus und es entsteht: $3 \begin{matrix} Sr_2P_2O_7 \\ SrH_2P_2O_7 \end{matrix} \} + \text{aq}$.

Ber. für	$3 \begin{matrix} Sr_2P_2O_7 \\ SrH_2P_2O_7 \end{matrix} \} + \text{aq}$	Gefunden
H_2O	2.70	2.82 pCt.
SrO	54.65	54.49 »
P_2O_5	42.65	43.28 »
	100.00	100.59 pCt.

Wenn man pyrophosphorsaures Strontium in freier Pyrophosphorsäure löst (I) oder saures pyrophosphorsaures Natrium auf Chlorstrontium bei Gegenwart von freier Pyrophosphorsäure einwirken lässt (II), so erhält man normales Strontiumpyrophosphat, von der Zusammensetzung $2 \text{SrP}_2\text{O}_7 + 5 \text{H}_2\text{O}$.

Ber. für $2 \text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 5 \text{H}_2\text{O}$		Gefunden	
		I.	II.
H_2O	11.39	11.80	11.90 pCt.
SrO	52.66	52.58	52.31 »
P_2O_5	35.95	—	— »
	<u>100.00</u>		

Barytsalz.

Eine Lösung von saurem Natriumpyrophosphat (1 : 10) wurde in der Kälte mit Baryumchlorid (1 : 10) versetzt. Es entstand sofort ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Die Verbindung hatte lufttrocken die Zusammen-

setzung: $\left. \begin{array}{l} \text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7 \\ \text{BaH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \end{array} \right\} + 3 \text{ aq.}$

Ber. für $\left. \begin{array}{l} \text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7 \\ \text{BaH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \end{array} \right\} + 3 \text{ aq}$		Gefunden	
		I.	II.
H_2O	8.83	8.22	9.00 pCt.
BaO	56.32	57.03	55.75 »
P_2O_5	34.85	34.66	— »
	<u>100.00</u>	<u>99.91</u>	pCt.

Das Verhältniss von $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{BaO} = 2 : 3$, und es entspricht das Salz somit dem oben beschriebenen Kalksalz $\left. \begin{array}{l} \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \\ \text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \end{array} \right\} + 3 \text{ aq.}$

Das Salz entsteht ebenfalls, wenn man saures Natriumpyrophosphat bei Gegenwart von freier Pyrophosphorsäure auf Baryumchlorid einwirken lässt.

Das weitere Studium der sauren Pyrophosphate möchten wir uns vorbehalten.

Berlin, technische Hochschule.