

Über die Hydratation von Meta- und Pyrophosphorsäure

Von

Leopold Pessel

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1922)

Kurz nach Entdeckung der Metaphosphorsäure durch Berzelius und Engelhardt 1826 und der Pyrophosphorsäure durch Clark 1828 hat Graham¹ in einer Arbeit, die Prideaux² als die klassische auf dem Gebiete der Phosphorsäuren und ihrer Salze bezeichnet, die Tatsache festgestellt, daß diese beiden Säuren in Berührung mit Wasser bei Zimmertemperatur langsam, rascher aber beim Kochen in Orthophosphorsäure übergehen. Sabatier³ gab dann zahlenmäßige Angaben über die Hydratation der Metaphosphorsäure; er stellte auch die beschleunigende Wirkung, die fremde Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) auf diese Reaktion ausüben, fest. Über die Hydratation der Pyrophosphorsäure machten Berthelot und Andre⁴ die ersten quantitativen Angaben. Sie gelangten zu dem Ergebnis, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit mit der Konzentration proportional wächst. Zu gleicher Zeit untersuchten sie auch die Metaphosphorsäure sowie deren Natriumsalz und wiesen ebenso wie später Prideaux auf den großen Einfluß hin, den die komplizierten Polymerisationsverhältnisse und im Zusammenhang damit die Vorgeschichte des Ausgangsmaterials auf die Hydratation dieser Säure ausüben. Nach ihren Angaben sollen sich dabei nur geringe Mengen von Pyrophosphorsäure als Zwischenprodukt bilden, was mit den späteren Angaben von Holt und

¹ Poggendorffs Annalen. 32, 33 (1834).

² Chem. News. London. 99, 161 (1904).

³ Comptes rendues. 106, 63 (1888); C. r. 103, 804 (1889).

⁴ C. r. 123, 776 (1896).

Myers¹ übereinstimmt, nicht aber mit denen von Prideaux. Sie wiesen auch auf die Tatsache hin, daß sich die Metasäure bedeutend rascher hydratisiert als die Pyrosäure. Diese Angabe scheint später übersehen worden zu sein. Montemartini und Egidi² erwähnen sie nicht und ihre gegenteilige Behauptung findet sich im Handbuch von Gmelin-Kraut.³ Die zuletzt genannten Forscher gelangten zu dem Ergebnis, daß die in der Lösung vorhandenen Wasserstoffionen die Reaktion katalytisch beschleunigen, ebenso ergab sich aus den mit verschiedenen Konzentrationen durchgeführten Versuchen eine Beschleunigung der Reaktion mit wachsender Konzentration der reagierenden Säure. Nach Abott⁴ steigt die Hydratationsgeschwindigkeit der Pyrophosphorsäure annähernd proportional ihrer Konzentration und derjenigen der Wasserstoffionen ohne daß jedoch vollständige Proportionalität festgestellt werden konnte. Blake⁵ schloß auf das Vorhandensein von verschiedenen Polymerisationsstufen der Metaphosphorsäure in wässriger Lösung aus der Änderung ihres Refraktionskoeffizienten. Balareff, dem wir eine Reihe von Abhandlungen über die Hydratation der Metasäure verdanken, stellte in einer 1910 erschienenen Arbeit⁶ das Auftreten von Pyrophosphorsäure als Zwischenprodukt in Abrede, bewies aber in einer späteren Arbeit⁷ die Abhängigkeit des Auftretens derselben von bestimmten Versuchsbedingungen und betonte ebenfalls die Komplikation, daß durch das Auftreten mehrerer Metaphosphorsäuren die Untersuchung der Hydratation erschwert wird. Er beobachtete,⁸ daß die Hydratationsgeschwindigkeit der durch Zerfließenlassen von Phosphorpentoxyd hergestellten Metaphosphorsäure eine bedeutend größere ist als die einer Säure, die durch Erhitzen von Orthophosphorsäure erhalten wurde, und fand⁹ die Hydratationsgeschwindigkeit bis zu den konzentriertesten Lösungen proportional der Metaphosphorsäurekonzentration ansteigend.

Unter den Ergebnissen der bisherigen Forschungen schien besonders der katalytische Einfluß, den die Wasserstoffionen auf die Hydratationsgeschwindigkeit der Meta- und Pyrophosphorsäure ausüben, einer Nachprüfung wert zu sein, da die bisherigen Angaben (Prideaux, Abott s. o.) nicht von vollständiger Proportionalität sprechen und die Versuche von Montemartini und

¹ Journ. Chem. Soc. London. 99, 385 (1910).

² Gaz. chim. ital. 32, I, 381; 33, I, 52 (1902-3); 31, I, 394 (1901).

³ Handbuch d. anorg. Chem. 7. Aufl., I/3, 175 (1911).

⁴ Journ. Am. Chem. Soc. 31, 363; 32, 1576 (1909).

⁵ Am. Chem. Journ. 27, 68 (1901).

⁶ Zeitschr. f. anorg. Chem. 68, 266 (1910).

⁷ » » » » 96, 99 (1916).

⁸ » » » » 69, 215 (1910).

⁹ » » » » 72, 85 (1911).

Egidi wegen teilweisen Arbeitens bei nicht konstant gehaltener Temperatur und da nicht gleichzeitig acidimetrische und Leitfähigkeitsmessungen vorgenommen wurden, zu einer Entscheidung obiger Frage nicht ausreichten. Widersprechend sind ferner die Angaben über das Auftreten der Pyrosäure als Zwischenprodukt bei der Hydratisierung der Metasäure. Schließlich erschien auch die parallele Untersuchung der beiden Säuren unter gleichen Bedingungen notwendig, um ihre relative Hydratationsgeschwindigkeit kennen zu lernen, da das Ergebnis der knappen Untersuchung von Montemartini und Egidi, wie bemerkt, mit den älteren Versuchen von Berthelot und André im Widerspruch stand.

Experimenteller Teil.

Montemartini und Egidi haben in ihren Arbeiten bei der Bestimmung der Phosphorsäure die Titrationsmethode von Maly¹ angewandt. Diese beruht bekanntlich darauf, daß zu der Säurelösung eine abgemessene Menge überschüssiger Lauge zugefügt und aus dieser stark alkalischen Lösung mittels Bariumchloridlösung, die im Überschuß vorhanden sein muß, das tertiäre Bariumorthophosphat ausgefällt wird. Der Überschuß an Lauge wird dann mit Salzsäure zurücktitriert. Diese Bestimmung soll nach Maly in der Hitze ausgeführt werden, doch ist es bei kinetischen Versuchen, wie sie hier vorliegen, unmöglich, eine höhere Temperatur anzuwenden als die Versuchstemperatur. Titriert man hingegen in der Kälte, so wird der Umschlag mit Phenolphthalein, das bei allen Versuchen angewandt wurde, etwas unscharf. Montemartini und Egidi geben kein Mittel dagegen an. Es gelang aber in vorliegender Arbeit einen leidlich scharfen Farbumschlag dadurch herzustellen, daß ein derartiger Überschuß von kristallisiertem BaCl_2 zugefügt wurde, daß die Flüssigkeit an BaCl_2 gesättigt war.

Zur Prüfung, ob diese kleine Abänderung des Maly'schen Verfahrens hinreichend genaue Resultate liefere, wurden gravimetrische Kontrollen durchgeführt. Eine durch Auflösen von Phosphorpentoxyd in Wasser und Kochen dieser Lösung hergestellte Phosphorsäurelösung wurde einerseits auf die angegebene Weise titrimetrisch untersucht, anderseits durch gravimetrische Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat. Durch Titration wurde gefunden: $0.2046 \text{ g P}_2\text{O}_5$, gravimetrisch bestimmt $0.2038 \text{ g P}_2\text{O}_5$. Daraus erhellt die durchaus befriedigende Genauigkeit obigen Verfahrens. Außerdem wurde eine weitere Kontrolle der Phosphorsäuretitration angestellt, um festzustellen, ob unter den Versuchsbedingungen der Kohlensäuregehalt der Luft oder etwaige andere Fehlerquellen in Betracht kämen. Es wurde titriert: a) 5 cm^3 einer Orthophosphorsäurelösung, b) 5 cm^3 der gleichen Phosphorsäure + 25 cm^3 einer zirka 0.1 norm. Salzsäure; ferner wurde in dem gleichen Gemisch wie bei b) der Salzsäuregehalt durch Fällung als Chlorsilber gravimetrisch festgestellt. Ergebnis: a) $21.03 \text{ cm}^3 \text{ NaOH}$, b) $41.28 \text{ cm}^3 \text{ NaOH}$, Differenz $20.25 \text{ cm}^3 \text{ NaOH}$ entsprechend 0.07246 g Cl . Ferner gewogenes AgCl 0.2911 g entsprechend 0.0720 g Cl . Die Werte für Cl (gewogen) und Cl (titriert) stimmen somit genügend überein.

Die Metaphosphorsäure wurde aus Phosphorpentoxyd nach jener Methode hergestellt, bei der nach Balareff² die Menge der anfänglich gebildeten Orthosäure am geringsten ist. Man trägt Phosphorpentoxyd unter Umrühren in kleinen Portionen in eisgekühltes, kohlensäurefreies Wasser ein und bringt die Flüssigkeit, in der sich kleine Klumpen von ungelösten Phosphorpentoxyd befinden, in den 25° Thermostaten, worauf bald vollständige Lösung eintritt. Balareff selbst gibt an, daß bei dieser Herstellungsart Orthosäure im Anfang nicht vorhanden ist.

¹ Zeitschr. f. anal. Chem. 15, 422.

² L. c.

Prideaux (l. c.), der allerdings ohne Eiskühlung gearbeitet hat, findet wechselnde Mengen, im Mittel zirka 25⁰/₁₀ Orthosäure. Ungefähr ebenso groß, aber in hohem Grade schwankend, sind die Orthosäuremengen, die in vorliegender Arbeit gefunden wurden. Balareff erklärt diese Differenz zwischen seinen und Prideaux's Resultaten aus der Kompliziertheit der Polymerisationsverhältnisse. Das für diese Versuche verwendete Phosphorpentoxyd war ein käufliches Kahibaum'sches Präparat, das sich als hinreichend rein erwies, wie nachstehendes Analysenergebnis zeigt: 100 Teile enthielten 96·30 Teile P₂O₅, 0·068 Teile As₂O₃, woraus sich durch Ergänzung auf 100 3·63 Teile vermutlich Wasser, enthalten in Form von HPO₃, ergeben.

Es wurden bei 25° sowohl Versuchsserien mit reiner HPO₃ als auch solche mit wechselnden bekannten Mengen Salzsäure angesetzt. Das Fortschreiten der Reaktion wurde sowohl durch Titration als auch durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgt; letztere dienten zum genaueren Feststellen der H-Konzentration. Da die Herstellungsart der Lösungen sowie die Vorgeschichte des Ausgangsmaterials von großem Einfluß auf den Verlauf der Reaktion ist (Balareff l. c.), wurden alle Lösungen in gleicher Weise hergestellt. Die Berechnung der monomolekularen Konstanten k (Brigg'sche Logarithmen) erfolgte in der von Montemartini und Egidi (l. c.) angegebenen Weise. Die Bestimmung des dazu nötigen Endwertes geschah derart, daß eine Probe aus dem Reaktionsgefäß herauspipettiert, zirka 2 bis 3 Stunden gekocht und dann titriert wurde. Nach dieser Zeit war alle Metasäure in Orthosäure übergegangen. Von diesen, wie von allen anderen Bestimmungen wurden übrigens immer zwei gleichzeitig gemacht und der Mittelwert in Rechnung gezogen. Es sei hier bemerkt, daß infolge des etwas unscharfen Farbenumschlages dabei Differenzen bis zu 0·3 cm² beobachtet wurden. Bei den Versuchen, die von Leitfähigkeitsmessungen begleitet waren, wurden diese zwischen Titration I und Titration II ausgeführt, und zwar alle drei Bestimmungen möglichst rasch hintereinander, was etwa 30 Minuten in Anspruch nahm. Da die Metaphosphorsäure eine stärkere Säure ist als die Orthophosphorsäure, so muß im Verlaufe der Hydratation die H-Konzentration und damit auch K abnehmen (Prideaux l. c.).

K_n , die Leitfähigkeit nach vollständiger Hydratisierung wurde ermittelt durch mehrstündiges Kochen im zugeschmolzenen Rohr. Das verwendete Glasrohr bestand aus Jenaer Glas und war vorher gedämpft worden. Außerdem wurde durch einen Blindversuch festgestellt, daß die durch Auflösung des Glases bewirkte Leitfähigkeitszunahme nur einen zu vernachlässigenden Betrag ausmachte. Vor dem Erhitzen zeigte der Gefäßinhalt die spezifische Leitfähigkeit $K = 1·06 \times 10^{-5}$, nach fünfstündigem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbad war $K = 3·62 \times 10^{-5}$, so daß die Zunahme neben den Leitfähigkeiten der tatsächlich gemessenen Lösungen nicht in Betracht kam.

Nachfolgend sei eine Zusammenstellung der über die Hydratisierung der Metasäure angestellten Versuche gebracht. H' berechnet bedeutet die H-Ionenkonzentrationen, die dem mittleren $a-x$ entspricht. Dieses wurde in der gleichen Weise gefunden wie das mittlere k , nämlich unter Berücksichtigung des Gewichtes der Einzelbestimmung $p = l^2 (a-x)^2$. Aus dem mittleren $a-x$ wieder wurden die nebeneinander vorhandenen Äquivalente Meta- und Orthophosphorsäure berechnet, die sich in den beiden letzten Rubriken als Mitteläquivalente finden. Unter der Annahme, daß die sehr starke Metaphosphorsäure ebenso dissoziiert ist wie Salzsäure (genaue Daten sind über die Metaphosphorsäure nicht bekannt), und unter Benützung der von Abbott angegebenen Dissoziationskonstante für die erste Stufe der Orthophosphorsäure $k = 1·1 \times 10^{-2}$ wurde nach der Formel von Ostwald die H-Ionenkonzentration berechnet. Die bei einem Teil der Versuche angestellten Leitfähigkeitsmessungen ergaben unter der Annahme einer mittleren Äquivalent-Leitfähigkeit von 420 reziproken Ohm H-Ionenkonzentrationen,

die sich in der Rubrik H^+ (gemessen) finden. Wie man sieht, sind die berechneten H-Ionenkonzentrationen merklich höher als die gemessenen, sind jedoch für die Berechnung des Ausdrucks $\frac{k}{C_{H^+}}$

brauchbar. Dieses Verhältnis muß bei allen Versuchen einen konstanten Wert aufweisen, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit der H-Ionenkonzentration proportional ist. Tatsächlich zeigt dieser Wert zwar starke Schwankungen aber keinen Gang. Es ist somit die Hydratationsgeschwindigkeit der Metaphosphorsäure in erster Annäherung der H-Ionenkonzentration proportional. Bei etwa der Hälfte der Metaphosphorsäureversuche zeigte sich ein zum Teil sehr beträchtlicher absteigender Gang der k -Werte, der sich nicht durch die Abnahme der H-Ionenkonzentration infolge Fortschreitens des Umsatzes erklären läßt. Wie die nachstehende, mit dem betreffenden Mittelwert des k durchgeführte Rückrechnung der verbrauchten Kubikzentimeter Lauge bei einer derartigen Versuchsreihe zeigte, übersteigen die Abweichungen zwischen dem gefundenen und dem berechneten Laugenverbrauch weitaus die möglichen Versuchsfehler.

Versuch Nr. 3b.

cm^3 Lauge	{	gefunden ... 17·60 18·60 19·34 21·20 21·45 22·63 23·21
		berechnet... 16·33 17·19 17·69 19·83 20·47 21·47 22·95
		Differenz ... 1·27 1·41 1·65 1·37 0·98 1·16 0·26
cm^3 Lauge	{	gefunden ... 24·48 25·84 27·11
		berechnet... 24·67 26·27 28·57
		Differenz ... 0·19 0·43 1·46

Dieser Gang, der nur bei etwa 50% der eigenen Versuchsreihen und bei den von Montemartini und Egidi angestellten überhaupt nicht zu erkennen ist, dürfte auf das Auftreten von sich mit verschiedener Geschwindigkeit hydratisierenden Polymolekeln der Metaphosphorsäure zurückzuführen sein, die in scheinbar völlig gleich hergestellten Lösungen doch in ganz verschiedener Konzentration vorhanden sein müssen. In der nachstehenden Zusammenstellung sind die Versuchsreihen, bei denen sich ein derartiger Gang zeigt, von denen getrennt, bei denen er nicht vorhanden ist. Überdies sind die Versuche, bei denen die gleichen Metaphosphorsäurelösungen benützt wurden, durch den gleichen Index bei der Versuchsnummer kenntlich gemacht.

A. (Versuchsreihen ohne Gang.)

Die $\frac{k}{C_{H^+}}$ schwanken unregelmäßig um den Mittelwert 0·037 (äußerste Werte 0·021 und 0·047). $\frac{k}{C_{H^+ \text{ gem.}}}$ sind hier nicht vorhanden, wären aber mit Rücksicht darauf, daß die $C_{H^+ \text{ gem.}}$ um etwa

A. (Versuchsreihen ohne Gang.)

Versuchs-Nr.	1a	2a	11	13	14	15	16	17
10 ⁴ H• (berechnet)	289	399	514	647	751	767	1140	4102
10 ⁵ k̄	136	136	196	263	263	344	414	859
10 ⁴ Äquival. HCl	—	—	—	231	458	458	917	4441
10 ⁴ Mittel- } HPO ₃	214	287	438	367	249	264	250	141
10 ⁴ Äquival. } H ₃ PO ₄	901	1689	1679	1697	1986	2007	2072	2730
10 ³ $\frac{k}{CH}$ (ber.)	47	34	38	41	35	45	36	21

B. (Versuchsreihen mit Gang.)

Versuchs-Nr.	3b	12	4b	7c	8c	5b	9c	6b	10c	18
10 ⁴ H• ber.	403	476	506	656	941	1110	1251	2337	2433	4147
10 ⁴ H• gem.	343	—	446	564	836	1060	1210	2160	2310	—
10 ⁵ k̄	113	145	128	177	214	201	248	582	477	966
10 ⁴ Äquival. HCl	—	—	135	—	461	906	921	2255	2242	4441
10 ⁴ Mittel- } HPO ₃	262	357	271	503	401	219	358	282	368	197
10 ⁴ Äquival. } H ₃ PO ₄	2107	2084	2081	3829	4138	2305	4300	2032	4243	2201
10 ³ $\frac{k}{CH}$ (ber.)	28	32	25	27	23	18	20	25	20	23
10 ³ $\frac{k}{CH}$ (gem.)	33	—	29	31	26	19	21	27	21	—

10% kleiner sind als die $C_{H. \text{ber.}}$ um etwa ebensoviel größer als obige Werte, demnach etwa 0·040.

B. (Versuchsreihen mit Gang.)

Die $\frac{k}{C_{H. \text{ber.}}}$ beziehungsweise die $\frac{k}{C_{H. \text{gem.}}}$ schwanken unregelmäßig um die Mittelwerte 0·024, beziehungsweise 0·026, die äußersten Werte sind 0·018 und 0·031, beziehungsweise 0·019 und 0·033. Die Versuche mit Gang zeigen daher zweifellos eine kleinere Hydratationsgeschwindigkeit als jene ohne Gang. Führt man den letzteren auf das Auftreten von Polymolekeln zurück, so müssen diese eine geringere Hydratationsgeschwindigkeit zeigen als die Monomolekeln.

Das Auftreten der Pyrophosphorsäure bei der Hydratisierung der Metasäure.

Die Frage, ob bei der Hydratisierung der HPO_3 auch $H_4P_2O_7$ als Zwischenprodukt auftreten, ist noch heute strittig. Balareff (l. c.) hat die Bildung der $H_4P_2O_7$ von der Vorgeschichte des Reaktionsgemisches abhängig gemacht; er gibt an, daß bei der Hydratisierung einer HPO_3 -Lösung, die durch Eintragen von P_2O_5 in eisgekühltes Wasser erhalten wird, $H_4P_2O_7$ auftritt. Sämtliche HPO_3 -Lösungen, die in vorliegender Arbeit verwendet wurden, waren auf diese Weise hergestellt, aber trotzdem gelang es in keinem von den vielen Versuchen Pyrophosphorsäure nachzuweisen.

Die qualitative Untersuchung auf Vorhandensein derselben erfolgte nach der von Arnold und Werner als genaueste angegebenen Methode mit Cadmiumacetat.¹

Auch Prideaux, dessen Metasäure ebenfalls durch Auflösen von Phosphor-pentoxyd hergestellt war, gelangte durch Beobachtung des Verhaltens verschiedener Indikatoren zu dem gleichen Resultat. Erwähnt sei, daß Balareff in einer älteren Arbeit (l. c.), bei der er allerdings aus Orthosäure hergestellte Metasäure verwendete, das Auftreten der Pyrosäure vermeint hat. Die qualitative Prüfung auf Pyrosäure erfolgte auch bei ihm nach der Methode von Arnold und Werner. Er findet in einer anderen Arbeit (l. c.), daß bei Auflösen von P_2O_5 in Wasser sich auch anfänglich keine Pyrosäure bildet. Man muß also in Hinblick auf die Angaben Balareff's annehmen, daß das jeweilige Auftreten oder Wegbleiben der Pyrosäure von noch unbekanntem Umständen abhängig ist. Hier muß auch erwähnt werden, daß der Metaphosphorsäureäthylester in Berührung mit Wasser in den Diäthylester der Pyrophosphorsäure übergeht,² welches Verhalten wieder einen Analogieschluß auf das Auftreten der Pyrosäure als Zwischenprodukt zuließe.

Darstellung der Pyrophosphorsäure.

Eine durch Zerlegung von Bleipyrophosphat mit H_2S dargestellte wässrige Pyrophosphorsäurelösung wurde im Vakuum bei Zimmertemperatur über Schwefelsäure eingedunstet. Schließlich erhält man einen dicken Syrup, der spontan zu einer weißen, körnigen, hygroskopischen Masse erstarrt. Die Zusammensetzung dieses Produktes wurde durch Titration ermittelt; es ergab sich ein Gehalt von 79·80% $H_4P_2O_7$, der Rest war H_3PO_4 . Der Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 70°. Dieses

¹ Chemiker-Zeitung, 29, 1326 (1905).

² Langheld, Ber. Deutsche Chem. Ges. 44, 2082.

Produkt dürfte identisch sein mit dem von Giran¹ gefundenen, der durch dreimonatliches Aufbewahren des Pyrophosphorsäuresyrups bei -10° kleine weiße, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Körner erhielt, die nicht unter 61° schmelzen sollten. Wie oben gezeigt, läßt sich beim Konzentrieren des Syrups im Vakuum über Schwefelsäure auch bei Zimmertemperatur bereits nach 2 bis 3 Tagen ein Erstarren herbeiführen.

Da Pyrophosphorsäure verschiedener Provenienz nach Holt und Myers² verschieden polymerisiert ist, wurde obige Darstellungsart gewählt, die zu einer, nach den erwähnten Autoren monomeren Säure führt. Die Berechnungsart der Geschwindigkeitskonstanten k war die gleiche, die Montemartini und Egidi in ihrer Arbeit (l. c.) angewandt haben. Bezüglich der Leitfähigkeitsmessungen und Berechnung der H-Ionenkonzentrationen sei auf das bei der Metasäure Gesagte verwiesen.

Die Pyrosäure ist ebenso wie die Metasäure eine stärkere Säure als die Orthosäure; deshalb muß im Verlaufe der Hydratation die H-Ionenkonzentration und damit auch K abnehmen.

Nachfolgend sei eine Zusammenstellung der mit Pyrophosphorsäure angestellten Versuche gebracht. Bezüglich der Berechnung der angeführten Werte sei auf das bei der Metasäure Gesagte verwiesen. Nach den von Abott angegebenen Zahlen wurde angenommen, daß die erste Stufe der Pyrophosphorsäure praktisch ebenso dissoziiert sei wie Salzsäure ($k = 1.4 \times 10^{-1}$), bezüglich der zweiten Stufe gibt Abott den gleichen Wert an wie für die erste Stufe der Orthosäure, nämlich $k = 1.1 \times 10^{-2}$, mit welchem Werte auch gerechnet wurde. Die übrigen Dissoziationsstufen der Pyro- und Orthosäure wurden vernachlässigt. Auffallenderweise zeigt sich, daß das Leitvermögen bei den mit Salzsäure versetzten Pyrophosphorsäurelösungen nach dem Kochen, also nach anscheinend völliger Umwandlung der Pyrosäure in die Orthosäure in den meisten Fällen (bei 5 von 7 Versuchen) kleiner ist als der Salzsäure allein entsprechen müßte. Diese Erscheinung zeigt sich bei den Versuchen 23, 24, 25, 27 und 28, in den Versuchen 20 und 21 entspricht die Leitfähigkeit dem Salzsäuregehalt, ist aber in Hinblick auf die außerdem in der Lösung vorhandenen H-Ionen ebenfalls sichtlich zu klein. Da die gleiche Erscheinung bei der Metasäure nicht beobachtet wurde, so können die schließlich in beiden Fällen erhaltenen Lösungen nicht völlig identisch sein, d. h. aus Gemischen von Salzsäure und Orthophosphorsäure bestehen. Man muß also auf das Zustandekommen einer Verbindung zwischen Pyrophosphorsäure und Salzsäure schließen, welche Verbindung weniger H-Ionen abgibt, als die darin enthaltene Salzsäure, falls sie im freien Zustande vorläge, abzuspalten imstande wäre. Auch bei den k -Werten der Pyrophosphorsäure zeigt sich in einigen Fällen ein bald auf- bald absteigender Gang, für den allerdings die

¹ C. r. 135, 961 (1902).

² Journ. Chem. Soc. London. 99, 385 (1910).

gleiche Erklärung wie für die Metasäure nicht gegeben werden kann, weil die nach der beschriebenen Methode dargestellte Pyrosäure nur Monomolekeln enthalten soll. Man kann jedoch diesen Gang, zumal mit Rücksicht auf die Unsicherheit der k -Werte auf Titrationsfehler zurückführen, wie nachfolgende Rückrechnung der verbrauchten Laugenmengen mit dem Mittelwerte von k beim Versuch 26 zeigt.

cm^3 Lauge	{	gefunden ... 24·52	24·57	24·78	25·15
		berechnet .. 23·90	24·35	24·88	25·29
		Differenz ... 0·62	0·22	— 0·10	— 0·14

Mit Ausnahme der ersten liegen die Abweichungen innerhalb der möglichen Versuchsfehler.

Die Werte von $\frac{k}{C_{H^+ \text{ ber.}}}$ zeigen sehr große Schwankungen (äußerste Werte 0·027 und 0·003) um einen Mittelwert von 0·10, jedoch keinen Gang. Das gleiche gilt von den $\frac{k}{C_{H^+ \text{ gem.}}}$, die um einen Mittelwert von 0·011 schwanken (äußerste Werte 0·025 und 0·005). Man kann deshalb wie bei der Metasäure annehmen, daß die Hydratisierungsgeschwindigkeit der H-Ionenkonzentration in erster Annäherung proportional ist.

Die Hydratisierungsgeschwindigkeiten der Meta- und Pyrophosphorsäure.

Ein direkter Vergleich der in dieser Arbeit gefundenen Werte der Geschwindigkeitskonstanten mit denen von Montemartini und Egidi ist deshalb nicht zugänglich, weil diese Autoren bei schwankenden und verschiedenen Temperaturen gearbeitet haben. Ihre Untersuchungen der Metasäure fanden bei 23 bis 25° statt, die über die Pyrosäure haben die Genannten bei 19° angestellt. Ferner haben die erwähnten Autoren als Ausgangsmaterial für ihre Versuche mit Metasäure die glasige Phosphorsäure von Merck verwendet, ein Material, das aus Orthophosphorsäure durch Erhitzen dargestellt wird. Nun ist aber nach Balareff (l. c.) die Hydratisierungsgeschwindigkeit der aus diesem vielfach polymerisierten Material dargestellten Säure in wässriger Lösung in hohem Grade abhängig von der Temperatur, auf welche die glasige Metaphosphorsäure vorher erhitzt wurde. Abgesehen davon, daß genaue Untersuchungen über diese Temperaturabhängigkeit nicht vorliegen, ist bei dem Merk'schen Produkt weder die genaue Vorgeschichte angegeben noch besteht eine Garantie für vollkommene Gleichartigkeit in bezug auf Polymerisation. Die bei vorliegenden Versuchen verwendete Metasäure, die durch Auflösen von P_2O_5 in eiskaltem Wasser erhalten wurde, entspricht wenigstens in bezug

Tab.-Nr.	29	19d	30	31	32	22e	26f	23e	33	20d	34	27f	24e	21d	25e	28f	35	36
10 ⁴ H• (ber.)	153	221	250	299	498	528	584	863	901	925	944	1183	1183	2025	2306	2416	4126	4095
10 ⁴ H• (gem.)	—	139	—	—	—	245	338	479	—	931	—	867	762	2004	1786	1857	—	—
10 ⁵ k	15	34	10	81	56	13	39	30	91	112	81	89	52	263	154	254	592	674
10 ³ $\frac{k}{OH}$ • (ber.)	10	16	4	27	11	3	7	4	10	12	9	8	4	13	7	11	14	17
10 ³ $\frac{k}{Cl}$ • (gem.)	—	25	—	—	—	5	12	6	—	12	—	10	7	13	9	14	—	—
10 ⁴ Äquival. HCl.	—	—	—	206	431	—	—	461	907	905	905	903	919	2165	2241	2167	4554	4556
Mittel { H ₄ P ₂ O ₇ ...	334	294	564	216	252	1866	1244	1612	192	182	276	882	1184	156	1044	1690	282	160
Äquival. { H ₃ PO ₄ ...	211	941	513	348	329	118	3637	491	454	1106	1012	4218	1166	1146	1345	3039	964	458

auf genaue Definition des Ausgangsmaterials. Was die Versuche über Pyrosäure anbelangt, so machen Montemartini und Egidi überhaupt keine näheren Angaben über die Art und Herstellung ihres Ausgangsmaterials, während, wie allerdings viel später Holt und Myers (l. c.) zeigen konnten, auch bei dieser Säure solche Angaben von großer Wichtigkeit sind. Im folgenden sei eine kurze Zusammenstellung gegeben von einigen von Montemartini und Egidi einerseits und in vorliegender Arbeit andererseits gefundenen Geschwindigkeitskonstanten, bei denen nicht allzu große Unterschiede in den verwendeten Säurekonzentrationen einen beiläufigen Vergleich gestatten.

Angaben von Montemartini und Egidi:

	Äquival. H_3PO_4 nach der Hydratisierung	k
Metasäure 23 bis 25°	{ 0·0858	0·00139
	{ 0·1766	0·00160
Pyrosäure 19°	{ 0·1062	0·00129
	{ 0·9497	0·00215

In vorliegender Arbeit gefunden (alles bei 25°):

	Äquival. H_3PO_4 nach der Hydratisierung	k
Metasäure	0·2892	0·00113
Pyrosäure	{ 0·1382	0·00034
	{ 0·5503	0·00039

Bei der Metasäure stimmen die in beiden Arbeiten erhaltenen Werte annähernd überein. Anders ist es bei der Pyrosäure, wo nicht einmal die Größenordnung stimmt, da Montemartini und Egidi trotz einer um 6° niedrigeren Temperatur, die eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit auf etwa die Hälfte hätte erwarten lassen, vier- bis fünfmal größere Koeffizienten finden, als die eigenen Messungen ergeben haben. In ihrer Arbeit über die Pyrosäure haben Montemartini und Egidi auch einen Vergleich ziehen wollen zwischen den Hydratisierungsgeschwindigkeiten von Pyro- und Metaphosphorsäure. Da sie aber die Metasäure bei 23 bis 25° untersuchten, die Pyrosäure jedoch bei 19°, so setzten sie auch einen Versuch mit Metasäure bei 19° an. Das Resultat dieses Versuches war: Äquivalente (H_3PO_4) nach der Hydratisierung 0·1339, $k = 0·000648$. Aus dem Ergebnis dieses einzigen Kontrollversuches ziehen die genannten Autoren folgenden Schluß: »Ein Vergleich von Meta- und Pyrosäure unter denselben Bedingungen ergibt, daß die Metasäure sich weit langsamer hydratisiert als die Pyrosäure.« Doch ist es von vornherein ziemlich unwahrscheinlich, daß die Pyrosäure sich rascher hydratisiert als die Metasäure, denn Balareff (l. c.) gibt an, daß dort, wo bei der Hydratisierung der Metasäure Pyrosäure als Zwischenprodukt erscheint, diese letztere

bedeutend später verschwindet als die Metasäure. Außerdem kann man vielleicht auch aus der Haltbarkeit der Salze in wässriger Lösung gewisse Analogieschlüsse ziehen, denn in wässriger Lösung zeigen die Alkalimetaphosphate eine, absolut gemessen zwar kleine, doch außerordentlich viel größere Umwandlungsgeschwindigkeit in Orthophosphate als die Alkalipyrophosphate, deren Umwandlung erst in jüngster Zeit durch Balareff¹ festgestellt werden konnte. Man kann daraus mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit den Schluß ziehen, daß die Pyrosäure selbst auch haltbarer in wässriger Lösung ist als die Metasäure, ebenso könnten die bereits oben angeführten Beobachtungen Langhelds als Argument dafür dienen. Diese Vermutungen werden nun durch vorliegende Arbeit vollauf bestätigt. Wie aus obigen Zusammenstellungen hervorgeht, läßt sich nicht daran zweifeln, daß die Pyrosäure sich weit langsamer hydratisiert als die Metasäure.

Die Beschleunigung der Umwandlung des neutralen Natriummetaphosphäts.

Bereits Sabatier (l. c.) hat die Tatsache festgestellt, daß das Natriummetaphosphat in wässriger Lösung sich sehr langsam in Orthophosphat umwandelt und daß diese Reaktion durch überschüssiges Alkali beschleunigt wird. Es wurden folgende zwei Versuche angestellt: Eine zirka 0·1 normale Natriummetaphosphatlösung wurde mit 0·2 und 0·4 normaler Natronlauge im 25° Thermostaten aufbewahrt und in längeren Zeitintervallen untersucht. Da das Natriummetaphosphat ebenso wie die Metaphosphorsäure selbst in hohem Grade zur Polymerisation neigt und die Vorgeschichte des Ausgangsmaterials auch hier die Reaktionsgeschwindigkeit sehr beeinflußt (Berthelot und André), so sei kurz die Herstellungsart dieser Lösungen angegeben. Durch Auflösen von Phosphorpentoxyd in eisgekühltem Wasser wurde wie gewöhnlich eine Metaphosphorsäurelösung hergestellt, zu der dann eine abgemessene Menge einer Natronlauge von bekanntem Gehalt zufließen gelassen wurde. Nach der Gleichung $\text{NaPO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaH}_2\text{PO}_4$ muß eine Abnahme der Alkalinität der Lösung stattfinden. Diese erfolgt tatsächlich, und zwar bei dem Versuch mit zirka 0·4 normaler Natronlauge mit größerer Geschwindigkeit als bei dem mit zirka 0·2 normaler Natronlauge, wie ein Blick auf nachfolgende Tabelle lehrt.

0·1052 Äquival. HPO_3 + 0·3180 Äquival. NaOH:

Zeit (Stunden)	263·5	383·5	768	1489	2255	3680	5904	6963
$\alpha - x$	8·14	7·91	7·89	7·96	7·57	7·46	7·28	7·11
$k \times 10^{+5}$	8·1	8·8	4·5	2·1	2·3	1·6	1·2	1·1

0·1052 Äquival. HPO_3 + 0·5285 Äquival. NaOH:

Zeit (Stunden)	385	768	1489	1510	3677	5904	6963
$\alpha - x$	5·29	4·95	5·48	5·38	5·35	4·76	4·60
$k \times 10^{+5}$	18·3	12·9	3·7	4·2	1·8	2·0	1·9

¹ Zeitschr. f. anorg. Chem. 118, 123 (1921).

Zur Bestimmung des Endwertes wurde eine Probe mit einer abgemessenen Menge überschüssiger Salzsäure versetzt und dann so lange gekocht wie bei der freien Metasäure. Hierauf wurde mit Natronlauge zurücktitriert und die zuerst zugesetzte Salzsäuremenge abgerechnet.

Die k wurden wieder nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen gerechnet. Sie zeigen einen absteigenden Gang, dessen Ursache ebenso wie bei der freien Metasäure darin zu suchen sein dürfte, daß beim Auflösen von Phosphorpentoxyd in Wasser mehrere Polymerisationsstufen der Metasäure entstehen, die dann die analogen Salze liefern, welche sich gleichzeitig, aber mit verschiedener Geschwindigkeit umwandeln. Ferner dürfte, da die Reaktionsgeschwindigkeit mit wechselnder NaOH-Konzentration zunimmt, erstere durch die OH-Ionen beschleunigt werden.

Verhalten der Alkalipyrophosphate in wässriger Lösung.

Eine 0·1 molare Lösung von Natriumpyrophosphat wurde sowohl ohne als auch mit Zusatz von NaOH in 0·05, beziehungsweise 0·25 normaler Konzentration bei 25° aufbewahrt, von Zeit zu Zeit Proben entnommen und bei der reinen Salzlösung die elektrische Leitfähigkeit, bei den mit Natronlauge versetzten Lösungen ihr Alkalititer festgestellt. Nachstehend die erhaltenen Zahlen:

0·1 molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ allein:			
Zeit (Tage).....	0	190	
K.....	0·01847	0·01900	
0·1 molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ + 0·05 norm. NaOH:			
Zeit (Tage).....	0	59	191
cm^3 HCl	5·78	5·70	5·73
0·1 molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ + 0·25 norm. NaOH:			
Zeit (Tage).....	0	59	
cm^3 HCl.....	27·19	27·22	

In einem Gefäß von gleichem Material stieg im Laufe von 190 Tagen das K von destilliertem Wasser von $1·15 \times 10^{-5}$ auf $1·86 \times 10^{-5}$. Beim Versuch mit dem neutralen Salz nimmt das K zwar im Verlauf von 190 Tagen etwas zu, jedoch in so geringem Maße, daß sich daraus kein Schluß ziehen läßt. Der Titer, der an NaOH 0·05, beziehungsweise 0·25 normalen Lösung bleibt bei Zimmertemperatur durch 6, beziehungsweise 2 Monate innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler unverändert. Aus diesen drei Versuchen läßt sich also der Schluß ziehen, daß unter den Versuchsbedingungen das Natriumpyrophosphat sich weder allein noch in Berührung mit selbst starker Natronlauge merklich zu Ortho-

phosphat hydratisiert. Durch langes Kochen geht allerdings, wie Balareff (l. c.) in jüngster Zeit zeigen konnte, das Pyrophosphat in Orthophosphat über.

Zusammenfassung.

Es wurden Metaphosphorsäurelösungen allein und mit wechselnden Mengen Salzsäure untersucht und nachfolgende Feststellungen gemacht. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt im allgemeinen proportional zur H-Ionenkonzentration zu, doch zeigen sich auch stärkere Abweichungen von dieser Proportionalität. In ungefähr der Hälfte der einzelnen Versuchsreihen weisen die Geschwindigkeitskonstanten einen absteigenden Gang auf, was durch das Vorhandensein verschiedener Polymerisationsstufen der Metaphosphorsäure zu erklären versucht wird. Das Auftreten von Pyrosäure als Zwischenprodukt kann nicht festgestellt werden. Die bereits von Sabatier beobachtete Tatsache, daß die Umsetzung des Natriummetaphosphats in Orthophosphat durch überschüssiges Alkali beschleunigt wird, kann bestätigt werden, ebenso, daß diese Beschleunigung mit zunehmender Natronlaugekonzentration zunimmt. Unter gleichen Bedingungen wurden Lösungen von Pyrophosphorsäure allein und mit wechselnden Salzsäuremengen untersucht. Auch hier besteht anscheinende Proportionalität zwischen H-Ionenkonzentration und Hydratisierungsgeschwindigkeit, doch kommen ebenfalls größere Abweichungen vor. Gemische von Pyrophosphorsäure und Salzsäure zeigen eine abnorm geringe elektrische Leitfähigkeit, was auf das Zustandekommen einer Verbindung zwischen Pyrophosphorsäure und Salzsäure schließen läßt. Es wird festgestellt, daß im Verlaufe von mehr als einem halben Jahr bei 25° das Natriumpyrophosphat in wässriger Lösung sich weder allein noch in Berührung mit Natronlauge in Orthophosphat umwandelt. Bei der Herstellung der kristallisierten Pyrophosphorsäure wurde gefunden, daß man in kürzerer Zeit, als Giran angab, zu derselben gelangen kann. Im Gegensatz zu den Angaben von Montemartini und Egidi wird gezeigt, daß sich die Pyrophosphorsäure nicht mit größerer Geschwindigkeit hydratisiert als die Metasäure, sondern mit bedeutend geringerer. Die von den beiden Autoren für die Pyrosäure erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind viel zu hoch, während die für die Metasäure mitgeteilten bestätigt werden können.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Professor Dr. Anton Kailan für die Anregung dieser Arbeit und das fördernde Interesse, das er ihrer Ausführung entgegenbrachte, meinen herzlichen Dank zu sagen.

Wien, I. Chemisches Universitätslaboratorium.
