

# Über die elektrische Leitfähigkeit von Gemischen von Salz- und Schwefelsäure mit Orthophosphorsäuren verschiedener Herstellungsart

Von

Anton Kailan und Josef Schroth

(Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität in Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Jänner 1926)

L. Pessel<sup>1</sup> beobachtete im Verlaufe seiner Untersuchung über die Hydratation der Meta- und Pyrophosphorsäure bei seinen mit Salzsäure versetzten Pyrophosphorsäurelösungen nach dem Kochen; also nach anscheinend völliger Umwandlung der Pyrophosphorsäure in die Orthophosphorsäure, bei drei von sieben Versuchen ein kleineres, bei zwei weiteren ein nur wenig größeres elektrisches Leitvermögen als der in der Lösung vorhandenen Salzsäure allein entsprochen hätte. Dagegen zeigten die durch Hydratation von Salzsäure-Metaphosphorsäuregemischen entstandenen Salzsäure-Orthophosphorsäurelösungen diese Erscheinung nicht.

L. Pessel schloß daraus, daß die beiden unter den genannten Bedingungen aus Meta-, beziehungsweise Pyrophosphorsäure entstandenen Salzsäure-Orthophosphorsäurelösungen nicht gleich sein, nämlich aus Gemischen von Salzsäure und Orthophosphorsäure bestehen könnten und nahm an, daß zwischen der Pyrophosphorsäure<sup>2</sup> und der Salzsäure eine schwächer als die letztere dissoziierte Verbindung zustande käme.

Zur Aufklärung dieser auffallenden Erscheinung wurden nun die nachstehend beschriebenen Versuche angestellt.<sup>3</sup>

Um eine wohldefinierte Substanz zu haben, stellte L. Pessel die Pyrophosphorsäure auf folgende Weise dar: chemisch reines, Kahlbaum'sches  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  wurde durch Glühen in Natriumpyrophosphat übergeführt, die heiße Lösung des letzteren unter ständigem Umrühren in dünnem Strahle in eine heiße, konzentrierte Bleiacetatlösung gegossen, der entstandene milchweiße, amorphe Niederschlag von Bleipyrophosphat abgenutscht, mit Wasser gut ausgewaschen, hierauf mit Wasser zu einem mäßig dicken Brei angerührt und schließlich unter häufigem Umrühren durch Schwefelwasserstoff in  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{PbS}$  zerlegt. Nach dem Absaugen des Bleisulfidniederschlags wurde das klare Filtrat bei Zimmertemperatur im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure eingedunstet.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 43, 601 (1922).

<sup>2</sup> Oder vielleicht richtiger der aus Pyrophosphorsäure entstandenen Orthophosphorsäure.

<sup>3</sup> Sie wurden von Josef Schroth ausgeführt.

Bei der Analyse der erhaltenen weißen, körnigen, sehr hygroskopischen Substanz fand L. Pessel 79·80% Pyrophosphorsäure, der Rest war Orthophosphorsäure.

Der Schmelzpunkt lag um 70° C.

Auf demselben Wege wurde zunächst auch in vorliegender Arbeit die Pyrophosphorsäure dargestellt. Bei der Fällung des Bleipyrophosphates wurde die heiße  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lösung tropfenweise unter Umrühren mit der Turbine zur heißen konzentrierten Bleiacetatlösung zugegeben und der gefällte amorphe Niederschlag in viel heißem Wasser suspendiert, abgenutscht und diese Operation sechsmal wiederholt.

Das Eindunsten im Vakuum wurde nicht über konzentrierter Schwefelsäure, sondern über Chlorkalzium und Ätzkali vorgenommen. Trotz aller Bemühungen, einen etwaigen Krystallisationsverzug aufzuheben, wurde erst nach etwa zwei bis drei Wochen eine weiße, strahlige Masse erhalten, die einen sehr unscharfen, jedenfalls aber unter 60° C. liegenden Schmelzpunkt hatte.

Die Analyse dieses Produktes ergab: 86·1% Ortho- und Pyrophosphorsäure, 13·6% Na-Salz (als Natriumphosphat gerechnet), 0·2% Pb-Salz (als Bleiphosphat gerechnet).<sup>1</sup> Die angeführten Zahlen sind Mittelwerte aus je drei Bestimmungen jenes Produktes, das die geringste Verunreinigung an Na-Salz aufwies. Die Bestimmung der Phosphorsäure erfolgte auf gravimetrischem Wege und durch Titration nach der Maly'schen Methode.

Es war nun von Interesse, das Leitvermögen dieser Substanz, obwohl sie durchaus kein einheitliches Produkt war, zu messen, um die gefundenen  $\alpha$ -Werte mit den diesbezüglichen Zahlen von L. Pessel vergleichen und einen Schluß auf die Reinheit der von ihm verwendeten Säure ziehen zu können. Die Messungen wurden bei 25° C. vorgenommen. Die Temperatur schwankte um 0·02°.

Die Werte für die gemessenen Leitfähigkeiten sind in den Versuchen 6 und 13, beziehungsweise mit Salzsäurezusatz in den Versuchen 7 und 14 der Tabelle 1 wiedergegeben.

Auch wurden Lösungen, die nach vollständiger Hydratation an Orthophosphorsäure und Schwefelsäure zirka 1/10 n waren, in den gleichen Verdünnungen wie obige Lösungen bezüglich ihres Leitvermögens untersucht. Die betreffenden Werte finden sich bei Nr. 8 der Tabelle 1. In beiden Fällen sind, wie ein Vergleich zeigt, die Leitfähigkeiten der Lösungen bei größerer Konzentration kleiner, bei geringerer gleich oder nur etwas größer als der darin enthaltenen Salz-, beziehungsweise Schwefelsäure allein entsprechen würde.

Vergleichshalber wurden auch Gemische von Salzsäure, beziehungsweise Schwefelsäure und Orthophosphorsäure, die durch Auflösen von  $\text{P}_2\text{O}_5$  in Wasser und Kochen erhalten worden war,

<sup>1</sup> Nach Umrechnung auf vollständige Hydratisierung der zu Beginn der Analyse noch vorhandenen Pyrophosphorsäure erhält man unter der Annahme, daß das Verhältnis zwischen letzterer und der Orthophosphorsäure im Mittel das gleiche war wie bei der Analyse der nach der weiter unten mitgeteilten Methode aus dem Bleisalz hergestellten Pyrophosphorsäure, 86·30%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 13·50%  $\text{Na}_2\text{PO}_4$  und 0·20%  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ .

in annähernd gleichen Konzentrationen gemessen; die gefundenen Werte zeigen die Versuche Nr. 4 und 5 der Tabelle 1. Sie liegen, wie zu erwarten war, zwischen den für reine Salzsäure, beziehungsweise Schwefelsäure und der Summe der für diese und reine Phosphorsäure erhaltenen.

Wie ein Vergleich von Nr. 6 und 13 mit Nr. 3 und 9 zeigt, weist auch ohne Zusatz von Salzsäure die Orthophosphorsäure, die aus der nach der Pessel'schen Methode hergestellten Pyrophosphorsäure gewonnen ist, ein zu geringes Leitvermögen auf.

Es liegt daher nahe, die von L. Pessel beobachtete abnorm geringe Leitfähigkeit auf die Verunreinigungen seiner Pyrophosphorsäure mit Natriumpyrophosphat, beziehungsweise nach dem Kochen mit Salzsäure, mit Natriumphosphat und Natriumchlorid zurückzuführen.

Denn da die in Form von Natriumpyro-, beziehungsweise Orthophosphat in die Salzsäurelösung gebrachten Pyro-, beziehungsweise Orthophosphorsäureanionen sich teilweise mit den vorhandenen Wasserstoffionen zu nicht dissoziierter Pyro-, beziehungsweise Orthophosphorsäure vereinigen müssen, wird das Leitvermögen unter bestimmten Bedingungen sogar noch unter das der ursprünglich vorhandenen Salzsäure fallen können, insbesondere dann, wenn wie bei Pessel die Messungen erst nach dem Kochen mit Salzsäure, also nach dem mehr oder weniger vollständigem Überführen der Pyrosäure in die schwächere Orthosäure, ausgeführt wurden.

Im folgenden (Tab. 2) ist nun für die Salzsäure-Phosphorsäuremischungen der ersten drei Verdünnungen der Versuche 7 und 14 der Tab. 1, wo also nach der Pessel'schen Methode hergestellte Pyrophosphorsäure benützt worden war, das spezifische Leitvermögen ( $\kappa$ ) berechnet, um zu sehen, ob sich tatsächlich das auffallend kleine Leitvermögen durch die analytisch bestimmte Verunreinigung mit Natriumphosphat erklären läßt.

Dabei wurde nur die Zurückdrängung der Ionisation der Phosphorsäure durch die Salzsäure, nicht aber die geringfügige der letzteren durch die erstere berücksichtigt. Die Phosphorsäure wurde als einbasische Säure gerechnet und dabei die von Abbot und Bray<sup>1</sup> für die erste Stufe angegebene Dissoziationskonstante 0.011 benützt und der Wert 380 für ihr molares Grenzleitvermögen.<sup>2</sup>

Die Dissoziation der Salzsäure wurde aus den Leitfähigkeitsangaben von Bray und Hunt mit dem Werte 425.7<sup>3</sup> für das

<sup>1</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 31, 729 (1909).

<sup>2</sup> Abbot und Bray finden bei 18° für  $H_2PO_4^-$   $\lambda_\infty = 26.4$ , was für 25° etwa 30 entspricht.

<sup>3</sup> Nach Ch. A. Kraus und H. C. Parker, Journ. Am. Chem. Soc. 44, 2429 (1922).

Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung bei 25° C. berechnet, also unter der Annahme einer von der Verdünnung unabhängigen Ionenbeweglichkeit.<sup>1</sup>

Bezeichnen  $c_1$ , beziehungsweise  $c_2$  die Konzentrationen der ursprünglich, beziehungsweise der nach Zusatz der natriumphosphathaltigen Phosphorsäure vorhandenen Salzsäure,  $p_1$ , beziehungsweise  $p_2$  die der Phosphorsäure in Molen,  $m$  die Natriumäquivalente pro Liter, so wird unter Berücksichtigung der obigen Analyse, die einen Natriumphosphatgehalt von etwa 14% ergeben hatte,

$$c_2 = c_1 - m,$$

$$p_2 = p_1 + \frac{m}{3}$$

und

$$m = \frac{3 \cdot 14 \text{ H}_3\text{PO}_4}{86 \text{ Na}_3\text{PO}_4} p_1.$$

Die Gesamtkonzentration des Chlornatriums ist dabei gleich der der Natriumäquivalente gesetzt, was annähernd zutrifft.

In der Tabelle 2 sind noch die nach der klassischen Theorie unter den oben erwähnten Vernachlässigungen berechneten Dissoziationsgrade angegeben, und zwar unter  $\alpha$  die der Salzsäure und des Chlornatriums, unter  $\alpha_p$  die der (einbasisch gerechneten) Phosphorsäure. Das gesamte daraus sich ergebende spezifische Leitvermögen findet sich unter  $\kappa$  berechnet, das gemessene unter  $\kappa$  gefunden.

Die Unterschiede zwischen den gefundenen und den so berechneten Werten sind, wie man aus Tabelle 2 entnimmt, teilweise nicht größer als bei dem weiter unten zu besprechenden Versuch Nr. 10, wo salzfreie Phosphorsäure verwendet wurde.

Vergleicht man übrigens die für das Leitvermögen der nicht mit Salz- oder Schwefelsäure vermischten Phosphorsäurelösungen verschiedener Herstellungsart gefundenen Werte mit den aus den Ostwald'schen Versuchen berechneten, so findet man das Leitvermögen jener Lösungen, die aus nach dem Pessel'schen Verfahren hergestellter Pyrophosphorsäure bereitet worden waren (Nr. 6 und 13 der Tabelle 1) durchwegs erheblich zu klein, worauf schon weiter oben hingewiesen worden ist, während die Übereinstimmung bei den Lösungen von auf andere Art

<sup>1</sup> Nimmt man mit Bjerrum für HCl und NaCl schon bei diesen Verdünnungen praktisch vollständige Dissoziation an, so ändern sich die von diesen beiden Stoffen herrührenden Anteile am spezifischen Leitvermögen nicht, da ja dann die Ionenbeweglichkeiten im gleichen Verhältnis kleiner wie die Dissoziationsgrade größer würden. Dagegen würde der von der Phosphorsäure herrührende Anteil, falls man mit der gleichen Dissoziationskonstante rechnet, wegen der stärkeren Zurückdrängung ihrer Dissoziation und der gleichzeitigen Abnahme der Ionenbeweglichkeit etwas kleiner, z. B. bei der größten Konzentration von Versuch Nr. 7 der Tab. 2 2·18 gegen 2·50. Das gesamte berechnete spezifische Leitvermögen wird dann dort 32·04 gegen 32·36 und den gefundenen Wert 31·27. Der Unterschied kommt also nicht in Betracht.

Tabelle 1.

Nr.	Spezifisches Leitvermögen Äquivalente pro Liter	κ 10 <sup>3</sup>		κ 10 <sup>3</sup>		κ 10 <sup>3</sup>		κ 10 <sup>3</sup>		κ 10 <sup>3</sup>	
		#	#	#	#	#	#	#	#	#	#
1	Salzsäure.....	0·0855	33·5	0·0428	17·1	0·0214	8·79	0·0107	4·50		
2	Schwefelsäure.....	0·1095	26·9	0·0547	14·7	0·0274	8·06	0·0137	4·47		
3	Phosphorsäure (aus P <sub>3</sub> O <sub>5</sub> ).....	0·1322	6·16	0·0661	3·89	0·0331	2·41	0·0165	1·45		
4	Phosphorsäure wie bei Nr. 3.....	0·1322	35·59	0·0661	18·73	0·0331	9·93	0·0165	5·37		
	Salzsäure » » Nr. 1.....	0·0855		0·0428		0·0214		0·0107			
5	Phosphorsäure wie bei Nr. 3.....	0·1322	28·80	0·0661	16·14	0·0331	9·08	0·0165	5·19		
	Schwefelsäure » » Nr. 2.....	0·1095		0·0547		0·0274		0·0137			
6	Phosphorsäure (aus Pb <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )....	0·1377	4·89	0·0688	3·19	0·0344	2·03	0·0172	1·28		
7	Phosphorsäure wie bei Nr. 6.....	0·1377	31·27	0·0688	16·78	0·0344	8·82	0·0172	4·93		
	Salzsäure » » Nr. 1.....	0·0855		0·0428		0·0214		0·0107			
8	Phosphorsäure wie bei Nr. 6.....	0·1377	26·31	0·0688	14·73	0·0344	8·55	0·0172	4·90		
	Schwefelsäure » » Nr. 2.....	0·1095		0·0547		0·0274		0·0137			

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Spezifisches Leitvermögen	× 10 <sup>3</sup>		× 10 <sup>3</sup>		× 10 <sup>3</sup>		× 10 <sup>3</sup>		× 10 <sup>3</sup>	
		#	#	#	#	#	#	#	#	#	#
9	Phosphorsäure ( $H_3PO_4 \leftrightarrow H_4P_2O_7$ )	0·1377	6·18	0·0689	3·95	0·0344	2·74	0·0172	1·48		
10	Phosphorsäure wie bei Nr. 9....	0·1377	35·57	0·0689	18·53	0·0344	9·91	0·0172	5·35		
	Salzsäure » » Nr. 1....	0·0855		0·0428		0·0214		0·0107			
11	Phosphorsäure wie bei Nr. 9....	0·1377	28·86	0·0689	16·19	0·0344	9·19	0·0172	5·20		
	Schwefelsäure » » Nr. 2....	0·1095		0·0547		0·0274		0·0137			
12	Salzsäure.....	0·0950	36·92	0·0475	18·95	0·0238	9·73	0·0119	4·99		
13	Phosphorsäure (aus $Pb_3P_2O_7$ )....	0·1191	4·05	0·0596	2·60	0·0298	1·64	0·0149	0·988		
14	Phosphorsäure wie bei Nr. 13....	0·1191	35·32	0·0596	18·54	0·0298	9·92	0·0149	5·26		
	Salzsäure » » Nr. 12....	0·0950		0·0475		0·0238		0·0119			
15	Phosphorsäure (aus $Pb_3P_2O_7$ )....	0·1363	6·18	0·0681	3·88	0·0340	2·40	0·0170	1·46		
16	Phosphorsäure wie bei Nr. 15....	0·1363	35·55	0·0681	18·70	0·0340	9·93	0·0170	5·36		
	Salzsäure » » Nr. 1....	0·0855		0·0428		0·0214		0·0107			
17	Phosphorsäure wie bei Nr. 15....	0·1363	28·71	0·0681	16·30	0·0340	9·08	0·0170	5·17		
	Schwefelsäure » » Nr. 2....	0·1095		0·0547		0·0274		0·0137			

Tabelle 2.

Vers.- Tab. 1,		HCl		NaCl	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		x 10 <sup>3</sup>		
Nr.	c <sub>1</sub> (c <sub>2</sub> )	$\alpha$	m	p <sub>1</sub> (p <sub>2</sub> )	$\alpha_p$	gef.	ber.	ber. — gef.	
7	(0·0721)	0·922	0·0134	(0·0504)	0·130	31·27	32·36	+ 1·09	
	(0·03605)	0·941	0·0067	(0·0252)	0·218	16·78	17·37	+ 0·59	
	(0·01803)	0·954	0·00335	(0·0126)	0·338	8·82	9·38	+ 0·56	
10	0·0855	0·922	—	0·0459	0·115	35·57	35·57	± 0·00	
	0·04275	0·941	—	0·02295	0·197	18·53	18·84	+ 0·31	
	0·02138	0·954	—	0·01148	0·314	9·91	10·05	+ 0·14	
14	(0·0834)	0·919	0·0116	(0·0436)	0·095	35·32	35·94	+ 0·62	
	(0·0417)	0·939	0·0058	(0·0218)	0·167	18·95	19·03	— 0·08	
	(0·0209)	0·953	0·0029	(0·0109)	0·273	9·73	10·13	+ 0·40	

hergestellter Phosphorsäure (Nr. 3, 9, 15 der Tabelle 1) eine recht befriedigende ist. Durch die Annahme einer auf Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> berechneten Verunreinigung von etwa 14% bei der nach der Pessel'schen Methode hergestellten Pyrophosphorsäure kommt man auch hier ebenso wie bei den Gemischen mit Salzsäure zu einer ausreichenden Übereinstimmung zwischen der gefundenen und der aus den Dissoziationsgesetzen berechneten Leitfähigkeit.

Es läßt sich somit das auffallend kleine Leitvermögen in Gemischen von Salzsäure und nach der Pessel'schen Methode aus Pyrophosphorsäure hergestellter Orthophosphorsäure schon nach den bisherigen Ergebnissen mit aller Wahrscheinlichkeit durch eine Verunreinigung mit Natriumsalz erklären.

Zum weiteren Beweise dafür wurde Pyrophosphorsäure auf einem anderen Wege bereitet und nach Zusatz von Salzsäure, beziehungsweise Schwefelsäure nach völliger Hydratisierung ihre Leitfähigkeit in den gleichen Verdünnungen wie bei den bereits besprochenen Versuchen gemessen. Reinste Kahlbaum'sche (85·07-prozentige) Orthophosphorsäure wurde auf einem Platinblech etwa 36 Stunden auf 255° C. erhitzt. Die erhaltene Substanz bestand, wie durch Titration festgestellt wurde, zu 32·26% aus Pyrophosphorsäure, der Rest war Orthophosphorsäure. Metaphosphorsäure war durch das Erhitzen noch nicht entstanden, wie Prüfung mit Eiweißlösung ergab.

Nebenbei sei bemerkt, daß Platin bei der angegebenen Temperatur von der Phosphorsäure etwas angegriffen wurde; es wurde daher versucht, das Erhitzen in einer Quarzschale vorzunehmen, diese wurde aber sehr stark angegriffen.

Das Leitvermögen der aus dieser Pyrophosphorsäure durch mehrstündiges Erhitzen im Rohr auf 110° mit Salzsäure erhaltenen Orthophosphorsäure-Salzsäurelösungen (Nr. 10 der Tab. 1) stimmte

bei annähernd gleichen Konzentrationen ganz gut mit dem der aus  $P_2O_5$  bereiteten Lösungen (Nr. 4 der Tab. 1) überein und ferner auch, wie ein Vergleich zwischen den  $\kappa$  ber. und  $\kappa$  gef. der der Tab. 2 zeigt, mit dem wie oben ausgeführt berechneten.

Da nunmehr mit großer Wahrscheinlichkeit die von L. Pessel gefundenen zu geringen Leitfähigkeiten seiner Lösungen auf einen entsprechenden Gehalt an Natriumphosphat zurückzuführen waren, lag es nahe, die von ihm benützte Darstellungsweise der Pyrophosphorsäure so zu verbessern, daß eine Okklusion von  $Na_4P_2O_7$  durch  $Pb_3P_2O_7$  möglichst vermieden wurde. Dies wurde dadurch erreicht, daß die Fällung durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Natriumpyrophosphatlösung zur verdünnten Bleiacetatlösung, im übrigen aber wie schon eingangs beschrieben, vorgenommen wurde.

Die Analyse der so erhaltenen Präparate ergab  $89 \cdot 0^0/0$  Orthophosphorsäure,  $9 \cdot 23^0/0$  Pyrophosphorsäure (der größte Teil der Pyrophosphorsäure hatte sich bis zum Beginn der Analyse schon hydratisiert),  $2 \cdot 0^0/0$  Na-Salz (als  $Na_3PO_4$  gerechnet) und  $0 \cdot 23^0/0$  Bleisalz [als  $Pb_3(PO_4)_2$  gerechnet].<sup>1</sup>

Das Leitvermögen der aus diesem Produkte durch vierstündiges Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf  $115^\circ$  erhaltenen Orthophosphorsäure-Salzsäurelösungen stimmt, wie ein Vergleich der Versuche Nr. 16 und 4 der Tab. 1 zeigt, innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit mit dem Leitvermögen von Orthophosphorsäure-Salzsäurelösungen überein, bei denen erstere Säure aus Phosphor-pentoxyd gewonnen worden war.

Es war nun noch die Frage zu entscheiden, ob sich durch eine Verunreinigung der von Pessel benützten Pyrophosphorsäurepräparate mit etwa  $14^0/0$  Salz auch die von ihm beobachteten Abweichungen erklären ließen.

Zu diesem Zwecke wurden für jene Versuche, bei denen Pessel Pyrophosphorsäure mit Salzsäure als Katalysator hydratisiert und gleichzeitig Leitfähigkeitsbestimmungen vorgenommen hatte, die bei obiger Annahme vorhandenen Natriumäquivalente berechnet; sie finden sich unter  $m$  in der Tabelle 3 angegeben.

Unter  $c_1$  und  $p_1$  sind die Salzsäure- und die Orthophosphorsäurekonzentrationen in Molen pro Liter angeführt, die nach vollständiger Hydratisierung bei Abwesenheit jeder Verunreinigung mit Salz sich ergeben hätten. Die unter der Annahme einer solchen Verunreinigung vorhandenen Salz- und Phosphorsäuremengen  $c_2$  und  $p_2$  sind in der Tabelle weggelassen, da sie sich, wie bemerkt, aus  $c_1, p_1$  und  $m$  zu  $c_2 = c_1 - m$  und  $p_2 = p_1 + \frac{m}{3}$  leicht berechnen lassen.

Ferner sind in der Tabelle noch die mittleren Wasserstoffionkonzentrationen ( $H_{m_1}^+$ )<sup>2</sup> angegeben, wie sie sich aus den von Pessel mitgeteilten mittleren Pyro- und Orthophosphorsäurekonzentrationen unter Berücksichtigung der Zurückdrängung

<sup>1</sup> Auf vollständige Hydratisierung der zu Beginn der Analyse noch vorhandenen Pyrophosphorsäure und  $100^0/0$  umgerechnet, würde man  $97 \cdot 80^0/0$   $H_3PO_4$ ,  $1 \cdot 97^0/0$   $Na_3PO_4$  und  $0 \cdot 23^0/0$   $Pb_3(PO_4)_2$  erhalten.

<sup>2</sup> Wie oben berechnet aus dem Leitvermögen unter der Annahme einer von der Konzentration unabhängigen Wanderungsgeschwindigkeit.



der Dissoziation nach der ersten Stufe der Pyrosäure durch die Salzsäure und nach der zweiten Stufe der ersteren und der ersten Stufe der Orthosäure durch die Salzsäure und durch die Dissoziation der Pyrosäure nach der ersten Stufe berechnen lassen, wobei die weiteren Zerfallsstufen der genannten Säuren vernachlässigt wurden.

Dabei wurden die von Abbott und Bray<sup>1</sup> für die erste, beziehungsweise zweite Stufe der Pyrosäure gefundenen Dissoziationskonstanten 0·14, beziehungsweise 0·011 benützt. Die so erhaltenen Zahlen sind um etwa 100% niedriger als die von Pessel angegeben, da letzterer die geringe Zurückdrängung der Dissoziation nach der ersten Stufe der Pyrosäure durch die Salzsäure vernachlässigte. Unter  $Hm_2^+$  sind die entsprechenden Werte für die salzhaltigen Lösungen angeführt.

Schließlich sind unter  $\kappa_{c_1}$  und  $\kappa$  ber. I das auf die in den Lösungen, falls sie salzfrei gewesen wären, enthaltene Salzsäure allein entfallende und das gesamte berechnete Leitvermögen nach vollständiger Hydratisierung angegeben, unter  $\kappa$  ber. II die entsprechenden Werte für die wie oben erwähnt verunreinigte Lösung und unter  $\kappa$  gef. die von Pessel ermittelten Zahlen.

Tabelle 3.

Pessel's Tab. Nr.	23 e	20 d	27 f	24 e	21 d	25 e	28 f	
$Hm_1^+$	0·0757	0·0904	0·1116	0·1068	0·1967	0·2128	0·2167	
$Hm_2^+$	0·0563	0·0798	0·0766	0·0848	0·1857	0·1985	0·1908	
$c_1$	0·0461	0·0905	0·0903	0·0919	0·2165	0·2241	0·2167	
$p_1$	0·1238	0·0490	0·1994	0·1178	0·0486	0·1144	0·2140	
$m$	0·0361	0·0143	0·0582	0·0344	0·0142	0·0334	0·0625	
10 <sup>3</sup> {	$\kappa_{c_1}$	18·4	35·4	35·4	36·0	80·3	85·0	85·2
	$\kappa$ gef.	20·1	39·1	36·4	32·0	84·1	75·0	78·0
	ber. I	25·5	37·5	42·7	40·6	81·2	87·2	86·4
	$\kappa$ ber. I - $\kappa$ gef.	+5·4	-1·6	+6·3	+8·6	-2·9	+12·2	+8·4
	$\kappa$ ber. II	14·6	34·1	31·8	33·2	79·5	78·7	71·5
	$\kappa$ ber. II - $\kappa$ gef.	-5·5	-5·0	-4·6	+1·2	-5·4	+3·7	-6·5

Wie man aus obiger Tabelle entnimmt, sind bei fünf von den sieben Versuchen die von Pessel gefundenen Leitfähigkeiten kleiner als die unter der Annahme, daß seine Präparate vollkommen salzfrei waren, berechneten ( $\kappa$  ber. I), bei zwei (20 d und 21 d) dagegen größer. Letzteres kann wohl nur so erklärt werden, daß in diesen beiden Fällen im Zeitpunkte der Leitfähigkeitsmessung noch nicht alle Pyro- in Orthosäure übergeführt war. Dagegen ist bei den übrigen fünf Versuchen die von Pessel gefundene Leitfähigkeit in drei Fällen größer und in zwei Fällen kleiner als die unter der Annahme berechnete, daß die von ihm benützten Pyrophosphorsäurepräparate mit der gleichen Menge Natriumphosphat verunreinigt waren wie im Durchschnitt die nach seiner Vorschrift von dem einen von uns hergestellten. Nimmt man an, daß bei diesen fünf Versuchen im Moment der Leitfähigkeitsmessung schon praktisch vollständige Hydratisierung eingetreten war, so müssen, wie aus einem Vergleich der gefundenen ( $\kappa$  gef.) mit den

<sup>1</sup> l. c.

unter der einen und der anderen Annahme berechneten Leitfähigkeiten ( $\kappa$  ber. I und  $\kappa$  ber. II) hervorgeht, die bei Nr. 23 *e*, 27 *f* und 28 *f* benützten Präparate nur etwa halb so stark, die bei 24 *e*, beziehungsweise 25 *e* verwendeten etwas, beziehungsweise erheblich stärker salzhaltig gewesen seien als die hier nach der Pessel'schen Vorschrift hergestellten durchschnittlich gewesen sind.

Jedenfalls lassen sich also auch die von Pessel beobachteten Abweichungen durch die Annahme einer ungefähr ebenso großen Verunreinigung mit Salz, wie sie hier beobachtet worden ist, erklären und es wird somit die von Pessel geäußerte Vermutung des Entstehens einer verhältnismäßig wenig dissoziierten Verbindung gegenstandslos.

Eine Überprüfung der Pessel'schen Werte für die Hydratisierungsgeschwindigkeit der Pyrophosphorsäure mit Salzsäure mit nach obiger Methode hergestellter praktisch salzfreier Pyrophosphorsäure ergab keine die hier aus den schon von Pessel angeführten Gründen besonders starken Schwankungen der »Konstanten« überschreitenden Abweichungen.

### Zusammenfassung.

Das auffallend geringe Leitvermögen, das L. Pessel bei gemeinsamen Lösungen von Salzsäure oder Schwefelsäure und solcher Orthophosphorsäure beobachtet hatte, die aus über das Bleisalz gewonnener Pyrophosphorsäure hergestellt worden war, ist durch die Verunreinigung mit Phosphaten zu erklären, welche die nach seiner Vorschrift bereitete Pyrophosphorsäure stets zeigt.

Das beobachtete Leitvermögen stimmt mit dem unter Berücksichtigung des durch die Analyse festgestellten Natriumphosphatgehaltes mit Hilfe der Dissoziationsgesetze berechneten überein.

Durch Abänderung der Herstellungsart der Pyrophosphorsäure läßt sich ein Präparat gewinnen, das nur mehr eine so geringe Verunreinigung mit Salz aufweist, daß es nach vollständiger Hydratisierung in der gemeinsamen Lösung mit Salzsäure ein »normales« Leitvermögen zeigt, d. h. ein solches, wie es sich aus dem der reinen Säuren für sich und den Dissoziationsgesetzen berechnen läßt und wie es auch in gemeinsamen Lösungen von Salzsäure und solcher Orthophosphorsäure beobachtet wird, die entweder aus Phosphorpentoxyd dargestellt worden war oder aus Kahlbaum'scher Orthophosphorsäure, die durch Erhitzen vorübergehend teilweise in Pyrophosphorsäure übergeführt und dann wieder vollständig zur Orthosäure hydratisiert worden war.

Auf die Hydratisierungsgeschwindigkeit der Pyrophosphorsäure übt die Verunreinigung mit Salz, welche die von Pessel benützten Präparate zeigten, keinen die möglichen Versuchsfehler übersteigenden Einfluß aus, denn die Pessel'schen Werte konnten innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit bestätigt werden.