

Leitfähigkeitsmessungen in Phosphoroxychlorid, 1. Mitt.*

Von

V. Gutmann und M. Baaz

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 17. Dezember 1958)

Es wird eine experimentelle Anordnung beschrieben, mit der sich ein sehr reines Phosphoroxychlorid der Leitfähigkeit $\kappa = 2 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ darstellen läßt und Leitfähigkeitsmessungen bis zu hohen Verdünnungen unter völligem Luftabschluß durchgeführt werden können. Weiters werden Leitfähigkeitsmessungen an Tetraäthylammoniumchlorid in konzentrierten und verdünnten Lösungen sowie im Bereich der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels diskutiert.

1. Einleitung

Die bisher in Phosphoroxychlorid ausgeführten Leitfähigkeitsmessungen beschränkten sich auf die Feststellung der Ionenbildung im Lösungsmittel^{1, 2, 3}, sowie auf die Ermittlung von Komplex- und Verbindungsbildungen durch konduktometrische Titrationsen⁴. Maßgeblich für diese Einschränkung waren die experimentellen Schwierigkeiten bei der Gewinnung eines Lösungsmittels von entsprechend geringer Leitfähigkeit und der Durchführung der Messungen unter vollständigem Luftabschluß. Gerade Leitfähigkeitsmessungen ermöglichen aber neben potentiome-

* Zugleich 11. Mitt. der Reihe: „Das Solvosystem Phosphoroxychlorid.“ 10. Mitt.: Z. anorg. allg. Chem. **298**, 121 (1959).

¹ V. Gutmann, Mh. Chem. **83**, 279 (1952).

² V. Gutmann, Z. anorg. allg. Chem. **269**, 279 (1952).

³ J. Lewis und D. B. Sowerby, J. chem. Soc. [London] **1957**, 336.

⁴ V. Gutmann, Z. anorg. allg. Chem. **270**, 179 (1952).

trischen⁵⁻⁷ und optischen⁸ Methoden quantitative Aussagen über chemische Gleichgewichte. Zwar liegen die Verhältnisse in Phosphoroxychlorid nicht so einfach wie in Wasser; seit den klassischen Arbeiten von *Fuoss* und *Kraus*⁹⁻¹² und ihrer Schule¹³ sind jedoch auch die Verhältnisse in Lösungsmitteln niederer Dielektrizitätskonstante einigermaßen bekannt, so daß es naheliegt, diese Vorstellungen auch zur Beantwortung anorganisch-chemischer Problemstellungen heranzuziehen. Im folgenden soll zunächst an Tetraalkylammoniumsalzen das Verhalten typischer Ionenverbindungen in Phosphoroxychlorid untersucht werden. Die so gewonnenen Erfahrungen sollen später verwendet werden, um die komplexen Erscheinungen in Lösungen kovalenter Chloride aufzuklären. Schließlich ist beabsichtigt, das Verhalten von Elektronenpaar- und Protonen-Donatoren in Phosphoroxychlorid zu untersuchen.

Wenn bei den vorliegenden Messungen auch nicht die Genauigkeit physikalisch-chemischer Präzisionsmessungen angestrebt wurde, so sollten die Fehler doch auf wenige Prozent eingeschränkt werden. Die Schwierigkeiten, die sich dieser Forderung in den Weg stellen, sind beträchtlich. Phosphoroxychlorid ist chemisch sehr aggressiv und außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich. Schon ein Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit während weniger Sekunden kann die Leitfähigkeit des gereinigten Produktes um 100% erhöhen! Auch Glas wird angegriffen: noch in Glasgefäßen, die monatelang in einer geschlossenen Apparatur nur mit Phosphoroxychlorid in Berührung kamen, steigt die Leitfähigkeit eines frisch gereinigten Produktes innerhalb einiger Stunden um 20%. Füllt man reines Phosphoroxychlorid in ein Leitfähigkeitsgefäß um, das vorher nicht mit Phosphoroxychlorid in Berührung stand, so steigt die Leitfähigkeit innerhalb kurzer Zeit um eine Zehnerpotenz. Alle Schlifffette werden zersetzt oder gelöst, Kunststoffe mit Ausnahme der perfluorierten Kohlenwasserstoffe zerstört. Selbst Edelmetalle zeigen nach längerem Kontakt mit Phosphoroxychlorid eine Veränderung der Oberfläche.

Die experimentellen Vorkehrungen müssen dementsprechend sehr weitreichend sein. Voraussetzung ist eine geschlossene Apparatur, in der durch einen ständigen Inertgasüberdruck völliger Luftabschluß gewährleistet ist. Hähne und Schlifffette darf es in Berührung mit flüssigem

⁵ V. Gutmann und F. Mairinger, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 279 (1957).

⁶ V. Gutmann und F. Mairinger, Mh. Chem. **89**, 724 (1958).

⁷ V. Gutmann und F. Mairinger, unveröffentlicht.

⁸ V. Gutmann und M. Baaz, Mh. Chem. **90**, 271 (1959)

⁹ C. A. Kraus und R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 21 (1933).

¹⁰ R. M. Fuoss und C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 476 (1933).

¹¹ R. M. Fuoss und C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 1019 (1933).

¹² R. M. Fuoss und C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 2387 (1933).

¹³ C. A. Kraus, J. physic. Chem. **58**, 673 (1954); **60**, 129 (1956); J. chem. Educ. **35**, 324 (1958) und die dort zitierte Literatur.

Phosphoroxychlorid nicht geben: die Dosierung von Lösungsmittel und Lösungen muß mittels Schwenkgefäßen und Schwenkbüretten¹⁴, die horizontale Überführung durch Schliffvorstöße, die vertikale durch Abdrücken erfolgen. Auch zur richtigen Einstellung des Rücklaufverhältnisses bei der Destillation kann nur ein Inertgasstrom herangezogen werden. Um den ungünstigen Einfluß der Glasoberfläche einzuschränken, soll die feststehende Apparatur immer nur mit reinem Phosphoroxychlorid in Berührung kommen und das Verhältnis von Glasoberfläche zu Flüssigkeitsvolumen möglichst klein sein, d. h. die Anordnung muß es gestatten, größere Flüssigkeitsmengen bequem verarbeiten zu können. Zur Konzentrationsermittlung kommt daher nur die Volumsmessung, zur Herstellung verschiedener Konzentrationen eine geometrische Verdünnungsreihe in Betracht. Schließlich sollten Fehler, die durch eine chemische Veränderung der Oberfläche der Platinelektrode entstehen könnten, durch Verwendung einer Doppelelektrode mit verschiedenen großen Oberflächen möglichst ausgeschaltet werden.

Die Erfüllung dieser Anforderungen ist Voraussetzung für ein genaues Arbeiten in Phosphoroxychlorid. Leitfähigkeitsapparaturen für feuchtigkeitsempfindliche Substanzen sind mehrfach angewendet worden^{9, 15, 16, 17}. Eine Anordnung, die allen angegebenen Forderungen gerecht wird, ist bisher jedoch nicht beschrieben worden.

2. Das reine Phosphoroxychlorid

Als Ausgangssubstanz wurde durchwegs ein Präparat von Merck, Darmstadt „7275 Phosphoroxychlorid $M = 153,35$ “ verwendet; wie aus der genauen Angabe des Molgewichtes hervorgeht, stellt es ein Produkt dar, das „Molgewichtsreinheit“ für sich in Anspruch nimmt. Tatsächlich konnten an Verunreinigungen nur geringe Mengen an Verkohlungsprodukten aus dem Verpackungsmaterial, reduzierende Substanzen und Hydrolysenprodukte aufgefunden werden. Die Verkohlungsprodukte lassen sich durch Destillation leicht abtrennen; nicht entfernbar ist auf diese Weise ein Teil der reduzierenden Substanz. Möglicherweise handelt es sich dabei neben Chlorwasserstoff um Chloride eines niederwertigen Phosphors. Diese lassen sich am einfachsten durch Einleiten von Chlor oxydieren; letzteres ist allerdings nur schwer vom Phosphoroxychlorid zu trennen. Statt dessen wurde mit befriedigendem Erfolg Sauerstoff verwendet. Das Hauptinteresse bei der Reinigung konzentriert sich jedoch auf das Wasser und dessen Solvolysenprodukte.

Diese sind in neuerer Zeit mehrfach untersucht worden; dabei wurde ramanspektrographisch und präparativ die Bildung von Dichlorphos-

¹⁴ L. H. Andersson und I. Lindqvist, Acta chem. Scand. **8**, 79 (1955).

¹⁵ E. Michalski, Roczniki Chem. **14**, 177 (1934); Chem. Zbl. **1934**, II, 2712.

¹⁶ E. Gand, Bull. Soc. Chim. France [5] **17**, 849 (1950).

¹⁷ A. I. Popov, W. A. Deskin und N. E. Skelly, Proc. Iowa Acad. Sci. **64**, 242 (1957).

phorsäure^{18, 19} und von Diphosphorylchlorid^{20, 21} nachgewiesen. Reines Diphosphorylchlorid reagiert mit Wasser unter Bildung von Dichlorphosphorsäure²²; in verd. Lösungen in Phosphoroxychlorid sollte jedoch das Gleichgewicht weitgehend auf der Seite des Chlorides liegen. Papierchromatographische Untersuchungen²³ haben ergeben, daß neben dem Diphosphorylchlorid auch höhere Chloride, besonders Trimetaphosphorylchlorid, vorliegen. Besonders wichtig ist die Tatsache, daß das Mengenverhältnis durch Einwirkung von Pyridin auf die Seite der höheren Chloride verlagert wird. Das bedeutet, daß diese thermodynamisch stabilere Zustände darstellen, die aber erst durch Einwirkung des Pyridins als Katalysator genügend rasch erreicht werden; in ähnlicher Weise müßte dann die Einstellung des Gleichgewichtes durch Erwärmen und dauerndes Abdestillieren von Chlorwasserstoff und Phosphoroxychlorid, d. h. durch Kochen unter Rückfluß beschleunigt werden. Das ist von größter Bedeutung für das Problem der Reinigung des Phosphoroxychlorids, da die störendsten Verunreinigungen Chlorwasserstoff und die niedrigen Phosphorylchloride darstellen; von den hochpolymeren Chloriden läßt sich Phosphoroxychlorid natürlich leicht trennen.

Destilliert man feuchtes Phosphoroxychlorid durch eine Kolonne geringer Trennschärfe, so muß man bis zu 50% Vorlauf verwerfen, bevor die konstante Siedetemperatur (z. B. 107,0°/745 Torr) und die minimale Leitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ erreicht sind. Sowohl Siedepunkt als auch Leitfähigkeit steigen zu Ende der Destillation wieder beträchtlich an. Erhitzt man jedoch mehrere Stunden unter Rückfluß, während man durch den Kühler trockenen Stickstoff leitet, so läßt sich der Vorlauf sowohl hinsichtlich Siedepunkt als auch Leitfähigkeit auf etwa 10% herabdrücken. Ebenso ist der Wiederanstieg beim Nachlauf kaum mehr bemerkenswert. Schließlich beobachtet man im zweiten Falle am Ende der Destillation im Destillationskolben das Ausfallen eines weißen Niederschlages, der bei bloßer Destillation ohne Rückflußkochen ausbleibt. Dieser Niederschlag hat in weiten Grenzen die Zusammensetzung des Polyphosphorylchlorids (PO_2Cl)_n; er löst sich bei Zusetzen des eben abdestillierten Lösungsmittels nicht mehr auf.

Diese Beobachtungen lassen sich einfach deuten, wenn man mit den zitierten Autoren^{21, 23, 24} folgende Primärreaktionen annimmt:

¹⁸ J. Goubeau und P. Schulz, Z. anorg. allg. Chem. **294**, 224 (1958).

¹⁹ J. Goubeau und P. Schulz, Z. physik. Chem. (N. F.) **14**, 49 (1958).

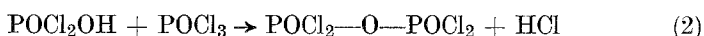
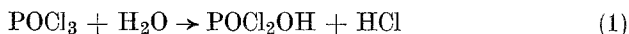
²⁰ M. Becke-Goehring und J. Sambeth, Angew. Chem. **69**, 640 (1957).

²¹ M. Viscontini und K. Ehrhard, Ber. IUPAC-Koll., Münster, Sept. 1954. S. 232, Verlag Chemie, Weinheim.

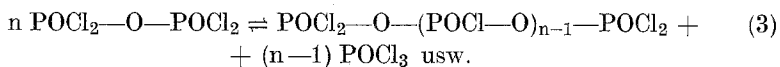
²² H. Grunze und E. Thilo, Angew. Chem. **70**, 73 (1958).

²³ M. Roux, E. Thilo, H. Grunze und M. Viscontini, Helv. Chem. Acta **38**, 15 (1955).

²⁴ M. Viscontini und G. Bonetti, Helv. Chim. Acta **34**, 2435 (1951).



Beide Reaktionen sind bei tieferen Temperaturen stark gehemmt; sie gehen unter 0° überhaupt nicht, bei Zimmertemperatur langsam vor sich. Dagegen sollten sie bei 100°, besonders infolge des ständigen Entfernens des nachgebildeten Chlorwasserstoffes, vollständig ablaufen. Dies führt zur Verringerung des Vorlaufes. Gleichzeitig dürfte dabei eine weitere Reaktion zu höheren Chloriden führen:



Das ständige Abdestillieren eines Teils des Phosphoroxychlorids könnte die Einstellung dieses Gleichgewichtes begünstigen. Das hat zur Folge, daß die leichter flüchtigen niederen Polychloride, die die Existenz eines Nachlaufes bei steigender Temperatur und Leitfähigkeit bedingen, zu schwerflüchtigen kondensiert werden. Schließlich kommt es dann bei der Destillation durch die vollständige Entfernung des Phosphoroxychlorids aus den Gleichgewichten (3) zur Bildung einer stabilen, hochpolymeren Form. Destilliert man dagegen ohne vorheriges Rückflußkochen, so finden (1) bis (3) nicht in ausreichendem Umfang statt und ein Großteil der Hydrolysenprodukte geht im Vor- und Nachlauf mit dem Phosphoroxychlorid über.

Das Reinigungsverfahren für Phosphoroxychlorid ist durch diese Überlegungen vorgezeichnet und auch schon früher angewendet worden^{25, 26}, später aber wieder in Vergessenheit geraten. Außerdem wurden Zusätze zur chemischen Entfernung von Wasser und Chlorwasserstoff vorgeschlagen, doch ist leicht einzusehen, daß dadurch eher eine Verminderung der Reinheit verursacht wird. So bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd^{27, 28} auf Phosphoroxychlorid gerade jenes Diphosphorylchlorid²⁹, das auch die Hauptverunreinigung durch Feuchtigkeit darstellt. Auch die Einwirkung von metallischem Natrium^{30, 31} ist nicht zu empfehlen, da hier Kondensationen ähnlich der Wurtzschen Reaktion zu befürchten sind. Daß diese unter dem Einfluß von Radikalbildnern im Phosphoroxychlorid tatsächlich möglich sind, hat die Bildung des Tetraphosphordekachlorids bei der Einwirkung von

²⁵ G. H. Huntly, J. chem. Soc. [London] **59**, 202 (1891).

²⁶ T. E. Thorpe, J. chem. Soc. [London] **37**, 338 (1880).

²⁷ P. Walden, Z. anorg. Chem. **68**, 307 (1910).

²⁸ G. Oddo und A. Mannesier, Z. anorg. Chem. **73**, 259 (1912).

²⁹ M. Grunze, Z. anorg. allg. Chem. **296**, 64 (1958).

³⁰ M. P. Cady und R. Taft, J. physic. Chem. **29**, 1057 (1925).

³¹ V. Gutmann, Mh. Chem. **83**, 164 (1952).

N_2O_4 gezeigt³². Die zuverlässigste Methode der Reinigung von Polychloriden ist natürlich die fraktionierte Kristallisation²⁷, doch ist dieses Verfahren zur Reinigung größerer Mengen nicht anwendbar; bei kleineren Mengen ist der Reinigungseffekt durch das Mißverhältnis von Oberfläche zu Volumen in Frage gestellt. Darauf dürfte es auch zurückzuführen sein, daß nach *Thorpe*²⁶ Unterschiede zwischen schmelz- und siedepunktreinem Phosphoroxychlorid nicht nachweisbar sind.

Als Reinheitskriterien wurden dementsprechend Leitfähigkeit und Siedepunkt herangezogen. Erstere wird bestenfalls als 10^{-6} Ohm⁻¹ cm⁻¹ angegeben^{31, 33}. Mit dem oben beschriebenen Reinigungsverfahren läßt sich die Leitfähigkeit auf $2 \cdot 10^{-8}$ Ohm⁻¹ cm⁻¹ bei 20° herabdrücken; doch ist nicht zu entscheiden, ob diese Leitfähigkeit eine physikalische Eigenschaft des Phosphoroxychlorids selbst darstellt, oder aber zumindest teilweise auf einen Rest von Verunreinigungen zurückzuführen ist, z. B. auf ein Azeotrop mit Chlorwasserstoff. Diese Frage soll an Hand von Leitfähigkeitsmessungen an Tetraäthylammoniumchlorid im Bereich der Eigenleitfähigkeit später noch einmal beleuchtet werden; im folgenden wird unabhängig davon Phosphoroxychlorid mit $\kappa = 2 \cdot 10^{-8}$ Ohm⁻¹ cm⁻¹ als „leitfähigkeitsrein“ bezeichnet.

Die Siedepunktangaben liegen zwischen 105° und 109° C. Diese weite Grenze ist einerseits auf eine Siedepunktserniedrigung durch gelösten Chlorwasserstoff, andererseits auf eine Siedepunktserhöhung durch niedrigere Polyphosphorylchloride zurückzuführen, die mit Phosphoroxychlorid nahezu ideale Mischungen bilden sollten. Trägt man nach eigenen Beobachtungen die Leitfähigkeit gegen den Siedepunkt auf, erhält man ein Minimum bei $107,0 \pm 0,1^\circ/745$ Torr und $2 \cdot 10^{-8}$ Ohm⁻¹ cm⁻¹, das den Eigenschaften der konstant übergehenden Fraktion entspricht. Mit dem Argument der Dampfdruckformel von *Kimio Arii*³⁴ läßt sich daraus ein Wert von $107,7 \pm 0,1^\circ/760$ Torr für den Siedepunkt des leitfähigkeitsreinen Phosphoroxychlorids berechnen.

3. Die Meßanordnung (Abb. 1)

Die Regelung des Druckgefälles in der Apparatur erfolgt:

a) *hinsichtlich der Stärke* durch das Öffnungsverhältnis des Nadelventils (NV) und des Hahnes (H_5). Das Sicherheitsventil (V) legt durch die Niveauhöhe oberhalb der Fritte (F_1) den Maximalüberdruck fest, der sich durch das Niveaugefäß beliebig einstellen läßt.

b) *hinsichtlich der Richtung* (Abb. 1 und Abb. 2).

Überdruck in der Apparatur: (H_1) zu; (H_2), (H_3) in Stellung (a).

³² R. Klement, O. Koch und K. H. Wolf, Naturwiss. **41**, 139 (1954).

³³ P. Walden, Z. anorg. Chem. **25**, 212 (1900); Z. physik. Chem. **43**, 445 (1903).

³⁴ *Kimio Arii*, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **22**, 182 (1933); Chem. Zbl. **1933** II, 838.

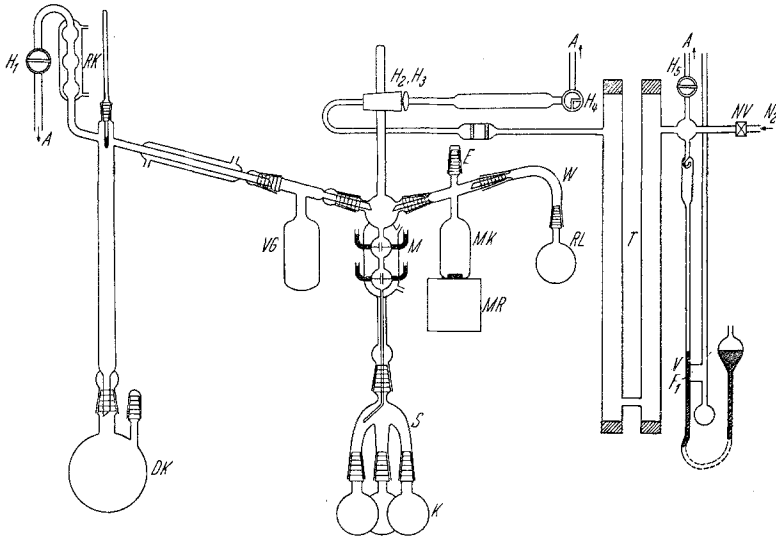


Abb. 1. Reinigungs- und Meßanordnung, (DK) Destillierkolben, (RK) Rückflußkühler, (VG) Vorratsgefäß für reines Lösungsmittel, (M) Meßzelle (siehe Abb. 2), (S) Spinne, (K) Vorlagen, (MK) Meßkolben, (E) Einwurföffnung für die Substanz, (MR) Magnetrührer, (W) Winkelstück, (RL) Vorratsgefäß für reines Lösungsmittel, (T) Trockentürme, (V) Sicherheitsventil, (F₁) Fritte, (NV) Nadelventil, (A) Abzug

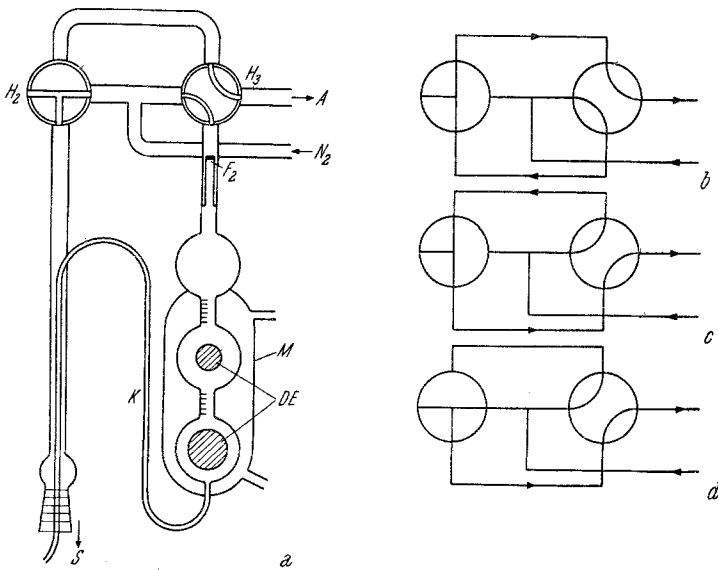


Abb. 2. Meßzelle (seitlich) mit verschiedenen Hahnstellungen. (M) Meßzelle, (DE) Doppelelektrode, (K) Kapillare, (F₂) Fritte, (S) Spinne, (A) Abzug. Stellung a) kommunizierendes System, Stellung b) Abdrücken der Lösung aus der Zelle, Stellung c) Abreißen des Hebers, Stellung d) Mischen der Lösung im Stickstoffstrom

Stickstoffstrom durch die Destillationsordnung: (H_1) offen; (H_2), (H_3) in Stellung (a).

Stickstoffstrom durch die Mischungsapparatur: (H_1) zu; (H_2), (H_3) in Stellung (b), (c) oder (d).

Das *Hahnsystem* (H_2), (H_3) ermöglicht es außerdem, das Druckgefälle in der Mischungsapparatur beliebig zu lenken (Abb. 2).

Stellung (a): geschlossenes, kommunizierendes System. Die Fritte F_2 , die das Elektrodengefäß vor Verunreinigungen schützt, bedingt bei plötzlicher Druckänderung trotzdem noch ein temporäres Druckgefälle, und zwar:

bei Druckerhöhung: durch Öffnen von (NV): Kapillare (K) \rightarrow Meßzelle (M);

bei Druckverminderung: durch Öffnen von (H_5): Meßzelle (M) \rightarrow Kapillare (K).

Auf diese Weise läßt sich der Meniskus in der Kapillare beliebig einstellen.

Stellung (b): Druckgefälle (M) \rightarrow (K). Die Flüssigkeit wird abgedrückt und dadurch über die Spinne (S) in eine der Vorlagen (K) übergeführt.

Stellung (c): Gefälle (K) \rightarrow (M). Der Heber wird abgerissen. Die Änderung der Richtung von (b) auf (c) läßt sich also an (H_3) durch einen einzigen Handgriff erreichen. Das ist für die Durchführung der Verdünnungsreihe wichtig, da der Meniskus beim Abdrücken im Kugelhals sehr schnell sinkt.

Stellung (d): wie (c). Zum Mischen durch Durchblasen von Stickstoff jedoch besser geeignet.

Das *Elektrodengefäß* (M) besteht aus zwei Kugeln, in denen sich die Elektroden befinden. Die Kugeln sitzen auf zylindrischen, schmalen Halsen, die graduiert sind.

Die *Doppelelektrode* ermöglicht das Erkennen von Fehlern, und zwar:

1. durch die Anordnung in verschiedenen Elektrodenräumen (mangelnder Konzentrationsausgleich, mangelnder Temperatúrausgleich).

2. durch die verschiedenen großen Oberflächen (chemische Veränderung der Elektrodenflächen).

3. durch verschiedene Zellkonstanten und Kapazitäten (Ablesefehler, Eichfehler zwischen einzelnen Skalenteilen der Brücke, mechanische Veränderung der Zellkonstante beim Mischen mit Stickstoff, Fehler bei der Eliminierung der Blindwiderstände mit Hilfe der Konzentrationsabhängigkeit der Frequenz).

Solange beide Elektroden den gleichen Leitfähigkeitswert ergeben, sind alle diese Fehler ausgeschaltet.

Hahnfreie Überführung der Substanzen in horizontaler Richtung ist durch Schwenkgefäße möglich, die durch Schliffvorstöße miteinander verbunden sind (Abb. 3).

Die *Schmierung* stellt selbst dann ein Problem dar, wenn die Schriffe und Hähne nur mit der Dampfphase des POCl_3 in Berührung kommen, da alle Fette entweder verharzen, verkohlen oder zumindest, wie die perfluorierten Kohlenwasserstoffe, POCl_3 anziehen. Man kann letzteres jedoch zum Ausgangspunkt einer automatischen Schmierung machen. Schmiert man vorerst mit Fluor Fett und läßt dann etwas Phosphoroxychlorid in den Schliffvorraum (SV) zurücksteigen, so diffundieren von innen POCl_3 , von außen Wasserdampf durch die Schmiermasse und bilden eine viskose Masse, deren Zusammensetzung zwischen Metaphosphorsäure und Polyphosphorylchlorid liegen dürfte (Abb. 3). Das beim Drehen der Schriffe zum Teil herausgedrückte Fett wird auf diese Weise automatisch nachgebildet. Diesen

günstigen Verhältnissen ist es zuzuschreiben, daß es überhaupt möglich war, die Apparatur lange Zeit in Betrieb zu halten.

Die *Reinigung des Stickstoffes* erfolgte über KOH, $Mg(ClO_4)_2$ und P_2O_5 . Durch mehrere Schichten Glaswolle und zwei Porzellanfilter wird der Staub abgetrennt.

Die *Ermittlung der Konzentration* erfolgt aus der Konzentration der Ausgangslösung und dem Verdünnungsvolumen.

Die *Einstellung der Temperatur* ermöglicht ein Wassermantel, der die Meßzelle umgibt und von einem Höppler-Thermostaten mit 20 l/min Umlaufleistung gespeist wird.

Zur *Widerstandsmessung* wird eine Philips-Leitfähigkeitsmeßbrücke Type GM 4249 verwendet. Im ungünstigsten Falle beträgt die Genauigkeit des Gerätes bis $10^5 \text{ Ohm} \pm 1\%$; von 10^5 bis $10^6 \text{ Ohm} \pm 2\%$, oberhalb 10^6 Ohm bis $\pm 10\%$. Die Induktivität des Leitersystems fällt nicht ins Gewicht; die Kapazität läßt sich mit der Brücke abgleichen oder durch Extrapolation auf $\nu \rightarrow \infty$ eliminieren. Der Wechselstromwiderstand macht sich erst bei Ohmschen Widerständen unterhalb 10^3 Ohm störend bemerkbar. Als Elektroden wurden nichtplatinierter Platin-elektroden verwendet.

Die *Reinigung des Phosphoroxychlorids*. $POCl_3$ wird einmal vordestilliert, dann aus dem Destillationskolben (DK) unter starkem Stickstoffstrom unter Rückfluß erhitzt, bis der Siedepunkt etwa $106,5^\circ$ erreicht. Dann wird der Stickstoffstrom reduziert und $POCl_3$ in die Vorratsgefäße (VG) destilliert. Die ersten Fraktionen werden nach Kontrolle der Leitfähigkeit abgenommen; ist die Minimalleitfähigkeit erreicht, wird das $POCl_3$ in den Vorratsgefäßen (VG) gesammelt.

Die *Darstellung der Ausgangslösung*. Die Substanz wird in einem verschlossenen Wägegläschen bei (E) in den Meßkolben (MK) eingebracht und durch magnetisches Rühren geöffnet. Wenn die Substanz gelöst ist, wird zur Marke aufgefüllt. Der Kolben mit dem reinen Phosphoroxychlorid muß dabei von der Spinne (S) an das Winkelstück (W) gebracht werden. Es ist das der einzige Schritt während des ganzen Arbeitsvorganges, bei dem das $POCl_3$ mit der Außenluft in Berührung kommt. Da die dargestellten Lösungen aber spezif. Leitfähigkeiten von etwa 10^{-4} bis $10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ aufweisen, fällt der dadurch verursachte Fehler von 1 bis $3 \cdot 10^{-8}$ nicht ins Gewicht.

Die *Mischen und Verdünnen*. Aus dem Meßkolben wird die untere Kugel angefüllt, das Volumen bei Hahnstellung (a) (Abb. 2) abgelesen, die obere Kugel mit Lösungsmittel angefüllt, bei Hahnstellung (d) bis zum Konzentrationsausgleich (etwa 5 Min.) gemischt und bei Hahnstellung (a) wieder das Volumen abgelesen. Dann wird bei Hahnstellung (b) abgedrückt, bis der Meniskus in den Hals zwischen den Kugeln abgesunken ist und bei Hahnstellung (c) der Heber abgerissen. Damit ist der erste Verdünnungsschritt beendet, die anderen folgen analog. Am Ende wird die Leitfähigkeit des Lösungsmittelrestes aus (VG) nochmals kontrolliert.

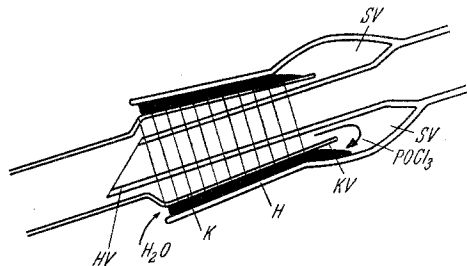


Abb. 3. Schleifverbindung. (SV) Schliffvorraum, aus dem $POCl_3$ in den Schliff eindringt. (K) Kern, (H) Hülse, (KV) Kernvorstoß, (HV) Hülsevorstoß

4. Die Leitfähigkeiten von Tetraäthylammoniumchlorid-Lösungen in Phosphoroxychlorid

Tetraäthylammoniumchlorid wurde über Phosphorpentoxyd getrocknet, dreimal aus trockenem Aceton umkristallisiert und nochmals getrocknet.

a) Verdünnte Lösungen:

Tabelle 1. Auswertung von Leitfähigkeitsmessungen an Lösungen von Tetraäthylammoniumchlorid in Phosphoroxychlorid bei 20°

c	\sqrt{c}	Λ	$F_{(z)}$	f_{\pm}	α	$\frac{j_{\pm}^2 \cdot \Lambda \cdot c}{F_{(z)}}$	$F_{(z)}/\Lambda$
$1,41 \cdot 10^{-3}$	$3,75 \cdot 10^{-2}$	28,3	0,833	0,616	0,640	$182 \cdot 10^{-4}$	$294 \cdot 10^{-4}$
$7,81 \cdot 10^{-4}$	$2,80 \cdot 10^{-2}$	33,5	0,867	0,681	0,729	$140 \cdot 10^{-4}$	$259 \cdot 10^{-4}$
$5,58 \cdot 10^{-4}$	$2,45 \cdot 10^{-2}$	35,7	0,886	0,718	0,760	$116 \cdot 10^{-4}$	$248 \cdot 10^{-4}$
$4,31 \cdot 10^{-4}$	$2,07 \cdot 10^{-2}$	37,6	0,897	0,743	0,791	$99,4 \cdot 10^{-4}$	$239 \cdot 10^{-4}$
$3,38 \cdot 10^{-4}$	$1,84 \cdot 10^{-2}$	39,4	0,908	0,761	0,843	$84,9 \cdot 10^{-4}$	$230 \cdot 10^{-4}$
$2,36 \cdot 10^{-4}$	$1,54 \cdot 10^{-2}$	41,7	0,921	0,796	0,854	$67,6 \cdot 10^{-4}$	$221 \cdot 10^{-4}$
$1,82 \cdot 10^{-4}$	$1,35 \cdot 10^{-2}$	43,1	0,930	0,815	0,876	$56,1 \cdot 10^{-4}$	$215 \cdot 10^{-4}$
$1,31 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-2}$	44,4	0,940	0,836	0,890	$43,3 \cdot 10^{-4}$	$212 \cdot 10^{-4}$
$9,83 \cdot 10^{-5}$	$0,992 \cdot 10^{-2}$	45,8	0,947	0,858	0,911	$35,0 \cdot 10^{-4}$	$207 \cdot 10^{-4}$
$7,30 \cdot 10^{-5}$	$0,855 \cdot 10^{-2}$	47,2	0,954	0,875	0,934	$27,7 \cdot 10^{-4}$	$202 \cdot 10^{-4}$
$5,57 \cdot 10^{-5}$	$0,745 \cdot 10^{-2}$	47,6	0,960	0,892	0,935	$21,9 \cdot 10^{-4}$	$201 \cdot 10^{-4}$
$3,98 \cdot 10^{-5}$	$0,630 \cdot 10^{-2}$	48,2	0,966	0,906	0,942	$16,3 \cdot 10^{-4}$	$200 \cdot 10^{-4}$

Trägt man die gemessenen Werte (Tab. 1) von Λ im Konzentrationsbereich zwischen 10^{-3} und 10^{-5} Mol/l gegen \sqrt{c} auf (Abb. 4), so erhält man eine konvex gegen die \sqrt{c} -Achse gekrümmte, fast gerade Kurve, deren Neigung jedoch beträchtlich von dem Wert abweicht, der sich nach *Debye-Hückel-Onsager*^{35, 36} mit $\epsilon = 13,9$ ³⁷, $\eta = 0,01148$ poise^{2, 38}, $T = 293^\circ$ K und $\Lambda_0 = 53$ zu 279,3 berechnet. Es handelt sich also um das typische Verhalten einer polaren Verbindung in einem Lösungsmittel mit niedriger Dielektrizitätskonstante, das auf Assoziation zu Ionenpaaren zurückgeführt wird. Wendet man als Kriterium das Extrapolationsverfahren von *Fuoss*³⁹ an, nach dem

$$F_{(z)}/\Lambda = \frac{1}{K \cdot \Lambda_0^2} \cdot \frac{f_{\pm}^2 \cdot \Lambda \cdot c}{F_{(z)}} + \frac{1}{\Lambda_0} \quad (4)$$

mit $F_{(z)} = 1 - z [1 - z (1 - \dots)^{-1/2}]^{-1/2}$ und

$$z = 279,3 \cdot (53)^{-3/2} \cdot \sqrt{c \cdot \Lambda}$$

³⁵ P. Debye und G. Hückel, Phys. Z. **24**, 311 (1923).

³⁶ L. Onsager, Phys. Z. **27**, 388 (1926).

³⁷ H. Schlundt, J. phys. Chem. **5**, 515 (1901).

³⁸ G. P. Lutschinsky, Z. anorg. allg. Chem. **223**, 210 (1935).

³⁹ R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 488 (1935).

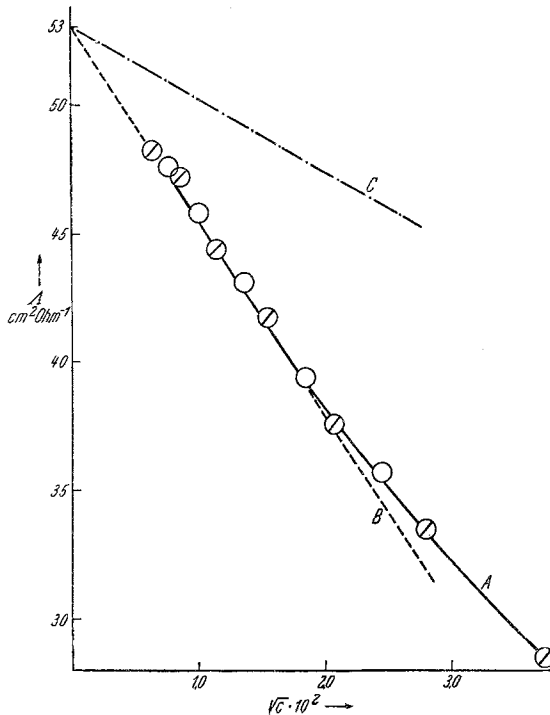


Abb. 4. Abhängigkeit der molaren Leitfähigkeit des Tetraäthylammoniumchlorids in Phosphoroxychlorid von \sqrt{c} (A); c in Mol/l (B) exp. Grenztangente, $\Lambda_0 = 53 - 750 \sqrt{c}$, (C) (Grenztangente berechnet nach Debye-Hückel-Onsager, $\Lambda_0 = 53 - 279 \sqrt{c}$). \circ Versuchsreihe 1, \otimes Versuchsreihe 2

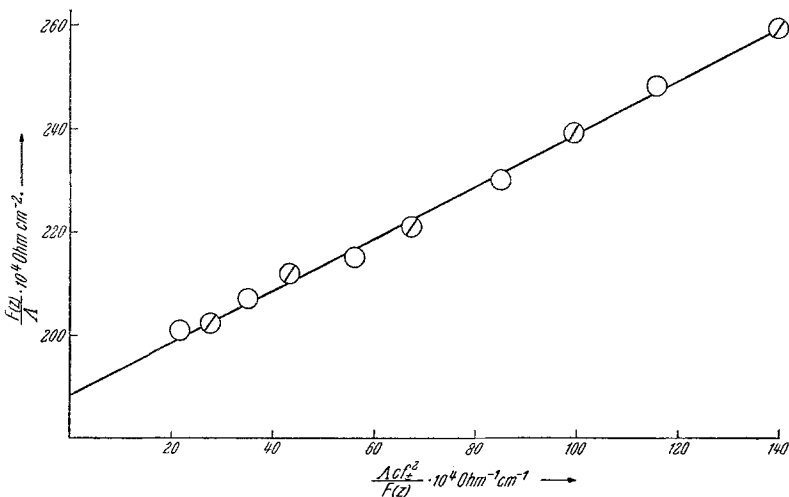


Abb. 5. Graphische Bestimmung von Λ_0 und K von Tetraäthylammoniumchlorid in Phosphoroxychlorid nach Fuoss (Gl. 4).

$$F(z)/\Lambda = 0,50 \frac{f \pm^2 \Lambda c}{F(z)} + 1,884 \quad \Lambda_0 = 53,0 \quad K_2 = 7,1 \cdot 10^{-4}$$

bis zu einer Konzentration von $3 \cdot 10^{-7} \cdot \epsilon^3 \sim 7 \cdot 10^{-4}$ Mol/l eine Gerade ist, sofern ein Dissoziationsgleichgewicht vorliegt, so zeigt sich, daß diese Bedingung sehr gut erfüllt ist (Tab. 1, Abb. 5). Die Vorstellungen von *Bjerrum*⁴⁰, *Fuoss* und *Kraus*^{10, 11} sind also auch in Phosphoroxchlorid anwendbar.

b) Konzentrierte Lösungen:

Tabelle 2. Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen an Tetraäthylammoniumchlorid-Lösungen in Phosphoroxchlorid im konzentrierten Bereich

c	$-\log c$	Λ	$\log \Lambda$
$5,43 \cdot 10^{-2}$	1,265	5,35	0,728
$2,89 \cdot 10^{-2}$	1,540	7,84	0,874
$1,60 \cdot 10^{-2}$	1,796	9,80	0,991
$8,73 \cdot 10^{-3}$	2,059	12,45	1,095
$4,75 \cdot 10^{-3}$	2,323	17,7	1,248
$2,66 \cdot 10^{-3}$	2,575	21,7	1,337
$1,48 \cdot 10^{-3}$	2,833	27,0	1,431
$7,81 \cdot 10^{-4}$	3,107	33,5	1,521
$4,31 \cdot 10^{-4}$	3,366	37,6	1,575
$2,36 \cdot 10^{-4}$	3,627	41,7	1,620
$1,31 \cdot 10^{-4}$	3,883	44,4	1,647
$7,30 \cdot 10^{-5}$	4,137	47,2	1,674

Oberhalb einer Konzentration von $7 \cdot 10^{-4}$ Mol/l weichen die Punkte in Abb. 5 in positiver Richtung von der Geraden ab; die Berechnung ergibt für $F_{(z)}/f_{\pm}$ zu hohe Werte. Da bei höheren Konzentrationen auch die Methode von *Shedlovski*⁴¹ versagt, lassen sich die Verhältnisse nicht mehr genau übersehen. Beschränkt man sich jedoch auf eine Bestimmung der Größenordnung der Dissoziationskonstanten, bei der ein Fehler von $\pm 50\%$ im Numerus keine Rolle spielt, so kann man zu diesem Zweck die $\log \Lambda - \log c$ Kurve heranziehen. *Kraus* und *Fuoss*^{9, 10} fanden am Tetraisoamylammoniumnitrat, daß bei einer DK < 6 infolge der geringen Dissoziation mit $\alpha = \Lambda/\Lambda_0$ und $K = \alpha^2 c$ das Leitfähigkeitsverhalten vereinfacht als

$$\log \Lambda = -\frac{1}{2} \log c + \frac{1}{2} (\log K + 2 \log \Lambda_0) \quad (5)$$

darstellbar ist. Trägt man die Meßergebnisse in konzentrierten Lösungen von Tetraäthylammoniumchlorid (Tab. 2) in dieser Weise auf (Abb. 6), so zeigt sich, daß diese Vorstellung in Phosphoroxchlorid trotz seiner relativ hohen Dielektrizitätskonstante anwendbar ist; oberhalb einer

⁴⁰ *N. Bjerrum*, Kgl. Dansk. Vidensk. Midd. (7), 9 (1926).

⁴¹ *T. Shedlovski*, J. Franklin Inst. 225, 739 (1938).

Konzentration von $3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l entspricht der Verlauf der Kurve einer Geraden mit der Steigung $-\frac{1}{2}$ und dem Ordinatenabschnitt $+0,09$. Daraus berechnet sich mit $\Lambda_0 = 53$ eine Dissoziationskonstante K , die nur ganz unwesentlich von der abweicht, die sich nach Fuoss³⁹ aus den Messungen im verdünnten Gebiet berechnen läßt.

Natürlich kann das nicht darauf zurückzuführen sein, daß die vernachlässigten Größen einzeln gleich 1 sind. Noch bei einer Konzentration von

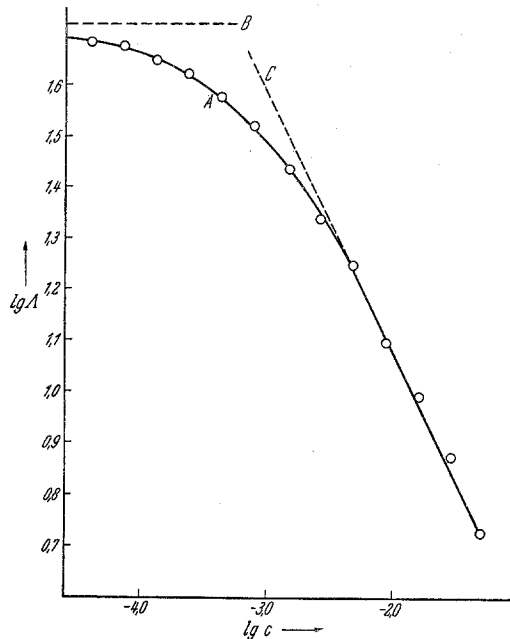


Abb. 6. Abhängigkeit des $\log \Lambda$ von $\log c$

Die Kurve (A) konvergiert im verdünnten Gebiet gegen den Wert $\log \Lambda_0 = 1,73$ (B), im konzentrierten Bereich gegen die Gerade $\log \Lambda = -1/2 \log c + 0,09$ (C)

$7,8 \cdot 10^{-4}$ ist $F_{(2)} = 0,867$, $f_{\pm} = 0,681$ und $(1 - \alpha) = 0,271$ (Tab. 1). Schreibt man (5) in ihrer vollständigen Form, so ist mit

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \cdot \frac{f_{\pm}^2}{f_{\text{paar}}} \quad \text{und} \quad \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \cdot \frac{1}{f_{\lambda}}$$

$$\log \Lambda = -\frac{1}{2} \log c + \frac{1}{2} (\log K + 2 \log \Lambda_0) + \log \frac{f_{\lambda}}{f_{\pm}} \cdot f_{\text{paar}}^{1/2} \cdot (1 - \alpha)^{1/2} \quad (6)$$

Setzt man hier für Λ_0 , c , K , die bekannten Werte ein, so ergibt sich

$$\frac{f_{\lambda}}{f_{\pm}} f_{\text{paar}}^{1/2} \cdot (1 - \alpha)^{1/2} = \text{const} \approx 1 \quad (7)$$

Da in diesem Bereich noch $(1 - \alpha)^{1/2} \leq 1$, muß

$\frac{d(1-\alpha)^{1/2}}{dc} \geq 0$ und dementsprechend $d\left(\frac{f_{\lambda}}{f_{\pm}} \cdot f_{\text{paar}}^{1/2}\right) / dc \leq 0$ und $\frac{f_{\lambda}}{f_{\pm}} \cdot f_{\text{paar}}^{1/2} \geq 1$ sein. Nach Tab. 1 steigt $\frac{F^{(z)}}{f_{\pm}} \cdot 1$ (bis $7 \cdot 10^{-4}$ ist $F^{(z)}$ identisch

mit f_{λ}) zwischen 10^{-5} und 10^{-3} Mol/l von 1,0 auf 1,3; es muß dann also ein Maximum durchlaufen und wieder absinken. Das dürfte darauf zurückzuführen sein, daß der vorerst vernachlässigte Aktivitätskoeffizient für das undissoziierte Ionenpaar f_{paar} mit zunehmender Konzentration immer stärker in Erscheinung tritt.

Wenn auch diese fast vollständige Kompensation der Korrekturfaktoren beim Tetraäthylammoniumchlorid ein Zufall sein mag, so läßt sich doch übersehen, daß ähnliche Verhältnisse bei analogen Gleichgewichten vorliegen sollten. Man kann daher im Rahmen der oben verlangten Genauigkeit zur Abschätzung von Gleichgewichtskonstanten

$$\frac{f_{\lambda}}{f_{\pm}} \cdot f_{\text{paar}}^{1/2} \cdot (1 - \alpha)^{1/2} \equiv 1$$

setzen, solange $c \geq 20 K$ ist; ein Kriterium dafür ist der gerade Verlauf der $\log \Lambda - \log c$ -Kurve mit der Steigung $\sim -1/2$. Ermittelt man Λ_0 aus dem Horizontalteil der Kurve, so kann man daraus mit Hilfe des Ordinatenabschnittes K nach Gl. (5) berechnen. Die praktische Bedeutung dieser Methode liegt in der Ermittlung von Konstanten schwacher Elektrolyte, deren Leitfähigkeit sich wegen der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels nicht bis in den hochverdünnten Bereich verfolgen läßt und von Gleichgewichten, die zusätzlich zur normalen Ionenpaardissoziation erst in konz. Lösungen angeregt werden.

Darüber hinaus geht aus dem Verhalten des Tetraäthylammoniumchlorids in konz. Lösungen hervor, daß bis an die Sättigungskonzentration heran keine zusätzlichen Gleichgewichte, wie etwa Tripelionbildung¹² auftreten. Das Verhalten einer nicht mit dem Lösungsmittel reagierenden Ionenverbindung läßt sich also auch in konz. Lösungen durch eine einzige thermodynamische Konstante hinreichend beschreiben.

c) Im Bereich der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels

Weniger übersichtlich sind die Verhältnisse im Bereich der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels. Diese beträgt bei 20° $2 \cdot 10^{-8}$ Ohm⁻¹ cm⁻¹. Nimmt man an, daß es sich bei dem vorliegenden Dissoziationsgleichgewicht um einen 1,1 Elektrolyten handelt — höhere Dissoziationsstufen sind durch die niedrige Dielektrizitätskonstante des Solvens stark benachteiligt — und verwendet man als mittlere Ionenbeweglichkeit den Wert 30⁴², so ergibt sich aus

⁴² M. Baaz und V. Gutmann, Mh. Chem. **90**, 256 (1959).

$$c_{\text{ion}} (l_+ + l_-) = \kappa \quad \text{und} \quad \frac{c_{\text{ion}}^2}{c_{\text{undiss}}} = K_1$$

$$K_1 \cdot c_{\text{undiss}} = \left(\frac{\kappa}{l_+ + l_-} \right)^2 = 9 \cdot 10^{-14} \quad (8)$$

Untersucht man in diesem Bereich die Leitfähigkeit des Tetraäthylammoniumchlorides, so zeigt sich mit abnehmender Konzentration fast durchwegs zuerst eine Abweichung nach kleineren Werten, als sie der Elektrolyt allein liefern sollte; erst bei etwa 1 bis $2 \cdot 10^{-6}$ Mol/l beginnt ein steiler Anstieg. Diese negativen Abweichungen sind umso stärker, je mehr die Leitfähigkeit des zum Verdünnen verwendeten Phosphoroxchlorids über

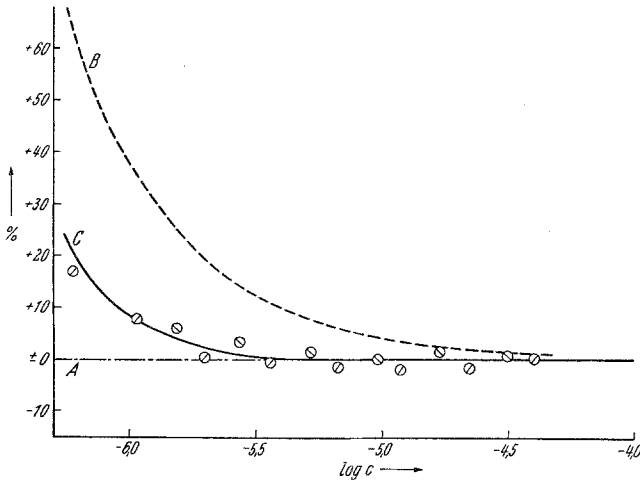


Abb. 7. Die prozentuellen Abweichungen der Leitfähigkeit von den für Tetraäthylammoniumchlorid allein berechneten Werten (A) im Bereiche der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels (B): Werte berechnet für Additivität der Leitfähigkeit von Lösungsmittel und Elektrolyt (C): Werte berechnet für gegenseitige Beeinflussung nach Gl. (10) \circ \odot Experimentelle Ergebnisse

den Wert von $\kappa = 2 \cdot 10^{-8}$ hinausgeht. Das ist immer dann der Fall, wenn das Lösungsmittel nach der Destillation zu lange aufbewahrt wird.

Dagegen zeigen Messungen, die mit einem Lösungsmittel durchgeführt wurden, dessen Leitfähigkeit den besten Wert besitzt, keine oder fast keine negativen Abweichungen; die Kurve folgt bis zum steilen Anstieg den für das Tetraäthylammoniumchlorid allein errechneten Werten (Abb. 7).

Man kann daher annehmen, daß die negativen Abweichungen auf Verunreinigungen zurückgehen, die erst beim Stehen — eventuell auch beim Durchblasen des Stickstoffes — in das reine Lösungsmittel gelangen. Der Anstieg bei $2 \cdot 10^{-6}$ ist dagegen auf die Eigenschaften des reinen Lösungsmittels zurückzuführen.

Tabelle 3. Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen des Tetraäthylammoniumchlorids im Bereich der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels

c	$-\log c$	$\Lambda_{\text{exp.}}$	$\Lambda_{\text{ber. für}} \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl} \\ \text{allein}$	$\Delta\Lambda_{\text{exp.}} \\ \%$	$\Delta\Lambda_{\text{ber.}} \\ \text{f. Additivität} \\ \%$	$\Delta\Lambda_{\text{ber. für}} \\ \text{gegenseitige Be-} \\ \text{einflussg.} \\ \%$
$4,03 \cdot 10^{-5}$	4,395	48,3	48,3	$\pm 0,0$	+ 1,0	—
$3,14 \cdot 10^{-5}$	4,503	49,2	48,9	+ 0,6	1,3	—
$2,23 \cdot 10^{-5}$	4,652	48,6	49,5	— 1,8	1,8	—
$1,72 \cdot 10^{-5}$	4,765	50,6	49,9	+ 1,4	2,3	—
$1,19 \cdot 10^{-5}$	4,925	49,5	50,5	— 2,0	3,3	—
$9,77 \cdot 10^{-6}$	5,011	50,8	50,8	$\pm 0,0$	3,9	—
$6,65 \cdot 10^{-6}$	5,177	50,4	51,1	— 1,4	5,9	—
$5,20 \cdot 10^{-6}$	5,284	52,1	51,3	+ 1,6	7,5	+ 0,2
$3,64 \cdot 10^{-6}$	5,439	51,4	51,6	— 0,4	10,6	0,7
$2,82 \cdot 10^{-6}$	5,560	53,4	51,8	+ 3,2	13,7	1,1
$1,96 \cdot 10^{-6}$	5,708	52,3	52,0	+ 0,2	19,6	2,3
$1,56 \cdot 10^{-6}$	5,807	55,1	52,1	+ 5,8	24,6	3,6
$1,08 \cdot 10^{-6}$	5,967	56,0	52,2	+ 7,7	35,5	7,0
$5,97 \cdot 10^{-7}$	6,225	61,4	52,5	+ 17,0	+ 64,0	+ 20,7

Zwischen dem Elektrolytgleichgewicht und dem Eigenionisationsgleichgewicht des „leitfähigkeitsreinen“ Phosphoroxychlorids sind folgende Arten von Wechselwirkung denkbar:

1. Kein gemeinsames Ion; Additivität der Leitfähigkeiten.

2. Ein gemeinsames Ion; die Konstanten K_1 der Eigendissoziation und K_2 des Tetraäthylammoniumchlorids sind ungefähr gleich groß:

$$K_1 = \frac{[\text{A}^+][\text{Cl}^-]}{[c_1 - \text{A}^+]} \sim K_2 = \frac{[\text{B}^+][\text{Cl}^-]}{[c_2 - \text{B}^+]} = 7 \cdot 10^{-4}$$

Aus der Elektroneutralitätsbedingung $\text{A}^+ + \text{B}^+ = \text{Cl}^-$ folgt dann

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K}{2} \left(\sqrt{1 + 4 \frac{c_1 + c_2}{K}} - 1 \right) \quad (9)$$

Additivität gilt ab

$$4 \frac{c_1 + c_2}{K} \leq 0,08, \text{ also } c_1 + c_2 \leq 1,4 \cdot 10^{-5}$$

Für die Bedingung $K_1 \sim 7 \cdot 10^{-4}$ folgt aus Gl. (8) $c_1 \sim 3 \cdot 10^{-7}$. Die Grenze der Additivität liegt demnach bei einer Elektrolytkonzentration c_2 von 10^{-5} Mol/l.

3. Ein gemeinsames Ion; $K_1 \gg K_2$. Die gleichen Überlegungen wie bei 2. Additivität.

4. Ein gemeinsames Ion; $K_2 \gg K_1$.

Mit $[A^+][Cl^-] = 9 \cdot 10^{-14}$ (Gl. 8), $B^+ = c_2$ und $A^+ + B^+ = Cl^-$ folgt

$$[Cl^-] = \frac{c_2}{2} + \sqrt{c_2^2/4 + 9 \cdot 10^{-14}} \quad (10)$$

Es läßt sich also durch Überprüfung des Leitfähigkeitsverhaltens grundsätzlich zwischen 4. einerseits und 1., 2., 3. andererseits unterscheiden. Trägt man in Abb. 7 die für beide Fälle berechneten Kurven ein (Tab. 3), so sieht man trotz der Streuung, daß die Meßpunkte gut mit den für 4. berechneten Werten übereinstimmen. Die Leitfähigkeit des siedepunkts- und leitfähigkeitsreinen Phosphoroxychlorids ist also auf ein Gleichgewicht zurückzuführen, dessen Konstante $K_1 \ll 10^{-4}$ ist.

Damit ist nicht nur gezeigt, daß es sich grundsätzlich um eine Eigendissoziation handeln kann, es sind auch die Verunreinigungen, die statt dessen in Frage kommen, stark eingeschränkt. Protonenverbindungen, wie Wasser oder Dichlorphosphorsäure, und polare Chloride, wie etwa Natriumchlorid, welche aus dem Glas stammen könnten, scheiden aus. Es sind nur die kovalenten Chloride Chlorwasserstoff oder Diphosphorylchlorid in Betracht zu ziehen. Andererseits haben potentiometrische Messungen und Austauschversuche an Tetraäthylammoniumchloriden^{3, 43} Hinweise ergeben, daß tatsächlich eine Eigendissoziation besteht. Setzt man diese als gegeben voraus, so berechnet sich aus den Leitfähigkeitsmessungen für das Ionenprodukt ein Wert von $\ll 9 \cdot 10^{-14}$ in befriedigender Übereinstimmung mit den Ergebnissen vorläufiger potentiometrischer Untersuchungen⁷.

⁴³ B. J. Masters, N. D. Potter, D. R. Asher und T. H. Norris, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4252 (1956).