Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphate.

Von

ARTHUR WIESLER.

Mit 3 Figuren im Text.

Einleitung.

Die Metaphosphate zeigen einen großen Reichtum an Isomeren und sind bisher in fünf verschiedenen Modifikationen bekannt, welche sämtlich 1 Mol. Base auf 1 Mol. Phosphorsäureanhydrid enthalten.

Der erste Beobachter des metaphosphorsauren Natriums war TH. GRAHAM,¹ und zwar entdeckte er das amorphe glasige Salz, welches sich aus dem Phosphorsalz durch rasche Abkühlung der Schmelze bildet. Dieses Salz wurde später hexametaphosphorsaures Natrium genannt, auf Grund der Untersuchungen von FLEITMANN,² welcher gefunden hatte, daß im GRAHAM'schen Salze höchstens fünf Atome des Natriums durch Ammonium vertretbar sind, während das sechste Natriumatom durch Ammonium nicht ersetzt werden kann. Später wurde die Salzreihe der Hexametaphosphate weiter ausgebaut durch H. LÜDELT.³ Derselbe hat folgende Hoxametaphosphate dargestellt und analysiert:

I. Salze in Gestalt flockiger Niederschläge.

1. $\text{Ag}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$,
2. $\text{Pb}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$,
3. $\text{Ba}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$,
4. $\text{Sr}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$,
5. $\text{Hg}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$.

II. Salze in Gestalt gallertartiger Abscheidung.

6. $\text{Cu}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$,
7. $\text{Ca}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$,
8. $\text{Mn}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$,
9. $\text{Fe}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$,
10. $\text{Ni}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$,
11. $\text{Hg}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$.

¹ *Pogg. Ann.* **32** (1834), 33.

² *Pogg. Ann.* **78** (1849), 361.

³ *Z. anorg. Chem.* **5** (1894), 15—41.

Eine zweite Modifikation der Metaphosphorsäure, welche auch durch längeres Erhitzen des Phosphorsalzes entsteht, ist das schwer lösliche, metaphosphorsaure Natrium, es ist zuerst von GRAHAM¹ dargestellt worden, erhielt später den Namen „MADDRELL'sches Salz“, weil MADDRELL² zuerst seine einfachste Darstellungsweise aus Natriumnitrat und Phosphorsäure angab. Monometaphosphorsaures Natrium heisst es deswegen, weil es keine Doppelsalze bildet, sein Natriumatom wird anscheinend durch andere Metallatome vollständig vertreten, z. B. im Ammoniummetaphosphat $10(\text{NH}_4\text{PO}_3) + 12\text{H}_2\text{O}$ und im Kaliummetaphosphat. FLEITMANN versuchte vergebens aus den Alkalisalzen der Monometaphosphorsäure Doppelsalze herzustellen, und schloß aus der absoluten Unfähigkeit, solche zu bilden, auf die einfachst mögliche Zusammensetzung HPO_3 .

Eine dritte Modifikation, welche ebenfalls durch Erhitzen aus dem Phosphorsalz entsteht, ist das krystallisierbare, wasserlösliche Metaphosphat, welches zuerst von FLEITMANN und HENNEBERG,³ dann von FLEITMANN⁴ allein näher untersucht wurde und auf Grund seiner Doppelsalzbildung, welche von FLEITMANN am Bariumnatriumsalze, $\text{BaNaP}_3\text{O}_9 + 4\text{H}_2\text{O}$, beobachtet worden war, die Bezeichnung trimetaphosphorsaures Natrium erhielt. Die analytischen Reaktionen der Trimetaphosphorsäure wurden von ROSE eingehend studiert, die Zahl ihrer Salze wurde bedeutend vermehrt durch die Untersuchungen von C. G. LINDBOOM,⁵ der durch die Konstitution mehrerer neuer Doppelsalze einen weiteren Beitrag für die Dreiwertigkeit der Trimetaphosphorsäure lieferte.

Während die genannten Modifikationen der Metaphosphorsäure aus dem Phosphorsalz dargestellt werden können, giebt es noch zwei Modifikationen, welche beim Erhitzen von Phosphorsäure mit Metallsalzen oder Metalloxyden entstehen; das sind die Di- und Tetrametaphosphate.

Salze der Dimetaphosphorsäure wurden zuerst von MADDRELL⁶ durch Erhitzen und Abdampfen von überschüssiger Phosphorsäure mit den Lösungen verschiedener Metallsalze auf ca. 316° dargestellt. Nach einer Arbeit von GLATZEL⁷ ist es vorteilhafter, nur einen ge-

¹ *Pogg. Ann.* **32** (1834), 61.

² *Lieb. Ann.* **61**, (1847), 63.

³ *Lieb. Ann.* **65** (1848), 304.

⁴ *Pogg. Ann.* **78** (1849), 233.

⁵ *Lunds. Univ. Arsskr.* **10** (1874); *Ber. deutsch. chem. Ges.* **8** (1875), 122.

⁶ *Lieb. Ann.* **61**, 53.

⁷ Inaug.-Dissert. von ALWIN GLATZEL, Würzburg 1880.

ringen Überschufs von Phosphorsäure (ca. 1% mehr als die berechnete Menge) anzuwenden, da dann die Temperatur, unbeschadet der guten Ausbeute, auf 400° steigen kann. Bei der Darstellung von Doppelsalzen aus den löslichen wasserhaltigen Salzen der Dimetaphosphorsäure fand FLEITMANN, dafs sich immer nur ein Äquivalent einer Basis mit einem Äquivalent einer anderen Basis vereinigt, und wies somit nach, dafs die Säure die Molekularformel $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ führe, und dafs sie infolge dessen mit Recht den Namen Dimetaphosphorsäure verdiene.

Die Salze der Tetrametaphosphorsäure wurden zuerst von FLEITMANN¹ hergestellt. Er erzeugte das Bleisalz der Tetrametaphosphorsäure durch Abdampfen und Erhitzen von Bleioxyd mit einem Überschufs von Phosphorsäure. GLATZEL schlägt vor, keinen grofsen Überschufs an Phosphorsäure anzuwenden, sondern nur 1% über die berechnete Menge, ferner bei so hoher Temperatur zu arbeiten, dafs die Metaphosphate schmelzen, und schliesslich die Abkühlung möglichst langsam erfolgen zu lassen. Bei Anwendung dieser Vorsichtsmafsregeln stellte er eine ganze Reihe tetrametaphosphorsaurer Salze dar und bewies durch die Konstitution der Alkalidoppelsalze die volle Berechtigung der Formel $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ und des Namens Tetrametaphosphorsäure für diese Modifikation.

Die Annahmen über die Wertigkeit der verschiedenen Metaphosphorsäuren stützten sich auf Grund der bisher erwähnten Untersuchungen nur auf die Zusammensetzung der zahlreichen Doppelsalze; erst in neuerer Zeit war man bemüht, auf physikalisch-chemischer Grundlage und mit Hilfe der modernen Theorien über die Dissoziation gelöster Stoffe dieselbe zu ergründen.

L. JAWEIN und A. TILLOT² suchten in einer Arbeit „über das Molekulargewicht einiger Metaphosphate“ das Molekulargewicht des di-, tri- und hexametaphosphorsauren Natriums zu bestimmen. Um aus der Dampfdichte einen Schluß auf das Molekulargewicht ziehen zu können, stellten sie die Ester der Metaphosphorsäuren dar und erhielten bei allen Versuchen sirupöse Flüssigkeiten von angenehmem Geruch. Beim Destillieren trat selbst unter vermindertem Druck (190 mm) sofort Zersetzung ein, daher konnte auf diese Weise die Untersuchung der Ester zu keinen Resultaten für die Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Dampfdichte führen. Sie suchten nun das Molekulargewicht der Metaphosphorsäuren durch Ermitte-

¹ *Pogg. Ann.* 78, 338.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1889, 654.

lung der Erstarrungstemperatur ihrer Lösungen nach der Methode von **RAOULT** zu ermitteln. Da keines von den Metaphosphaten in Eisessig löslich war, so führten sie die Bestimmungen in wässriger Lösung aus und erhielten für das Molekulargewicht folgende Werte:

Natriumtrimetaphosphat	103
Natriumdimetaphosphat	121
Natriumhexametaphosphat	$\left\{ \begin{array}{l} 404 \\ 417 \end{array} \right.$

Sie fanden, daß die Di- und Trimetaphosphate dasselbe Molekulargewicht besitzen, und daß sich die Molekulargewichte der Tri- und Hexametaphosphate wie 1:4 verhalten. Da bei diesen Untersuchungen auf die Dissoziation der Metaphosphate in wässriger Lösung keine Rücksicht genommen war, so kann man die erhaltenen Resultate nicht ohne Einwurf gelten lassen.

In einer Arbeit „über die Isomerie der Metaphosphate“ sucht **G. TAMMANN**¹ das Molekulargewicht der Metaphosphate auf Grund seiner Beobachtungen über das elektrische Leitungsvermögen und die Gefrierpunkterniedrigung dieser Salze in wässriger Lösung zu bestimmen und kommt zu der Annahme, daß den Trimetaphosphaten von **FLEITMANN** und **HENNEBERG** die Formel von Dimetaphosphaten und den Dimetaphosphaten **FLEITMANN**'s die Formel von Trimetaphosphaten beizulegen sei. Er stellt ferner dem bisher bekannten Hexametaphosphat $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$ noch drei metamere Hexametaphosphate von der Formel:

gegenüber, und zwar auf Grund des verschiedenen Leitvermögens, welches er für diese Salze fand.

In einer späteren Arbeit „Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphate“ führt **G. TAMMANN**² abermals die alten Bezeichnungen **FLEITMANN**'s für Di- und Trimetaphosphate ein und bereicherte die Anzahl der vorhandenen Metaphosphate wieder um eine Reihe von polymeren und metameren Salzen, wodurch das Kapitel der Meta-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **6**, 123 und *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1890**, Ref. 624.

² *Journ. prakt. Chem.* **45** (1892), 417 und *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24** Ref. 1892, 766.

phosphate noch verwickelter wurde. TAMMANN benutzte hier bereits die Bestimmung der Leitfähigkeit dazu, um die Identität zweier Natriumtrimetaphosphate festzustellen, welche aus verschiedenen Ausgangsmaterialien hergestellt waren. Das eine wurde aus der Schmelze des Mononatriumorthophosphats, das andere aus dem Ammoniumnatriumorthophosphat hergestellt. Die gefundenen Leitfähigkeiten für beide Salze waren 632 und 634.

Trotz der großen Anzahl von Salzen der verschiedenen Modifikationen der Metaphosphorsäure und ihres von verschiedenen Forschern bereits eingehend studierten Verhaltens hatte man für die Konstitution der polymeren Verbindungen keinen sichereren Anhaltspunkt als die bekannten Doppelsalze. Alle Doppelsalze des trimetaphosphorsäuren Natriums, welche von LINDBOOM dargestellt worden sind, und zwar

- a) $\text{NH}_4\text{BaP}_3\text{O}_9 + \text{aq}$,
- b) $\text{KBaP}_3\text{O}_9 + \text{aq}$,
- c) $\text{NaSrP}_3\text{O}_9 + 3\text{aq}$,
- d) $\text{NaCaP}_3\text{O}_9 + 3\text{aq}$,
- e) $\text{NaMgP}_3\text{O}_9 + 5\text{aq}$,
- f) $\text{Na}_4\text{NiP}_6\text{O}_{18} + 8\text{aq}$,
- g) $\text{Na}_4\text{CoP}_6\text{O}_{18} + 8\text{aq}$,

zeigen analoge Zusammensetzung.

Das Atomverhältnis der Metalle ist $\text{M}^{\text{II}}:\text{N} = 1:1$ oder $1:2$ in den letztgenannten Salzen f) und g), wobei M^{II} ein zweiwertiges Metall bedeutet.

Das Doppelsalz der Hexametaphosphorsäure, welches man erhält, indem man die Lösung des glasigen, wasserlöslichen Natriummetaphosphats mit Salmiak in großem Überschuss versetzt und dann Alkohol zufügt, hatte nach den Untersuchungen von FLEITMANN in den ammoniakreichsten erhaltenen Präparaten die Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_5\text{NaP}_6\text{O}_{18}$.

Das Salz, welches man erhält, wenn man das erwähnte Natriumammoniumoxydsalz FLEITMANN's mit einer zur vollständigen Fällung unzureichenden Menge von Calciumchlorid versetzt, hatte zwar nach den Angaben von FLEITMANN keine konstante Zusammensetzung, doch bei mehreren Darstellungen entsprach der Ammoniumoxydgehalt der Formel:

Das Atomverhältnis war bei diesen Doppelsalzen $M:N = 5:1$ oder $5:2$, je nachdem M ein einwertiges oder zweiwertiges Metall ist.

TAMMANN hat die Hexametaphosphorsäure, welche durch Entwässern und Glühen der Orthophosphorsäure entsteht, als die dem Salze GRAHAM's entsprechende Säure betrachtet und als ein Gemisch mehrerer verschiedener Säuren angesehen.

Die Ansichten über die Konstitution der Metaphosphorsäuren sind in vielen Punkten widersprechend und noch nicht geklärt; meine Aufgabe war es nun, das Verhalten der Tri- und Hexametaphosphate in wässriger Lösung zu betrachten und aus den dabei erhaltenen Resultaten einen Schluss auf die Konstitution, bezw. Wertigkeit dieser Säuren zu ziehen.

Trimetaphosphate.

Zur Darstellung des Natriumtrimetaphosphats geht man nach C. G. LINDBOOM¹ aus vom Sal microcosmicum und verwendet das bereits von FLEITMANN und HENNEBERG beschriebene Verfahren in folgender Weise. Das Phosphorsalz $NH_4NaHPO_4 + 4H_2O$ wird in der Platinschale langsam und vorsichtig erhitzt bis zur vollständigen Vertreibung von H_2O und NH_3 , dann wird langsam erkalten gelassen, die weiße Masse wird fein pulverisiert und nochmals erhitzt unter beständigem Rühren und sorgfältigster Vermeidung des Zusammenbackens. Der Inhalt der Platinschale wird in kaltem Wasser gelöst, wobei ein Teil unlöslich zurückbleibt.

Das ist das unlösliche monometaphosphorsaure Natrium, das sogenannte MADDELL'sche Salz. Aus der wässrigen Lösung, welche in flachen Krystallisierschalen bei $30^\circ C$. verdunsten gelassen wird, krystallisieren nach einigen Stunden grofse, schöne Krystalle von trimetaphosphorsaurem Natrium

Die Krystalle, welche in $4\frac{1}{2}$ Teilen Wasser von 15° löslich sind, wurden sofort in wässrige Lösung gebracht und gaben mit Baryumchlorid und Zinkacetat keinen Niederschlag, nur manchmal eine schwache Trübung, was auf Spuren von pyrophosphorsaurem Natrium deutet. Die bestausgebildeten Krystalle wurden vorsichtig mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet und analysiert.

¹ *Lunds. Univ. Arsskr.* **10** (1874) u. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **8** (1875), 122.

In der wässrigen Lösung des trimetaphosphorsauren Natriums wurde zunächst die Metaphosphorsäure durch Eindampfen mit Salzsäure vollständig in Orthophosphorsäure übergeführt, und eine heifs gesättigte Lösung von Barythydrat im Überschuß bis zur stark alkalischen Reaktion zugesetzt. Dadurch fällt die gesamte Phosphorsäure als phosphorsaurer Baryt aus. Der phosphorsaure Baryt wird abfiltriert, dann in verdünnter Salzsäure gelöst, und das Baryum mit Schwefelsäure in der Siedehitze gefällt; das Filtrat davon wird ammoniakalisch gemacht, die vorhandene Phosphorsäure mit Magnesia-solution gefällt und als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gewogen. Im Filtrat von dem phosphorsauren Baryt, welches außer Natrium noch die zum Füllen zugesetzte, überschüssige Menge von Barythydrat enthält, wird das Baryum mit Schwefelsäure in der Siedehitze gefällt, das Filtrat vom Baryumsulfat eingedampft, dann der Rückstand vorsichtig und zuletzt stark geglüht, bis die überschüssige Schwefelsäure vollständig vertrieben ist, und das erhaltene Natriumsulfat gewogen. Dieses Verfahren zur Trennung von Natrium und Metaphosphorsäure und gleichzeitigen Bestimmung beider Bestandteile wurde bei allen hier ausgeführten Analysen von Natriummetaphosphaten angewandt und gab genaue Resultate.

- I. 0.7416 g¹ Substanz verloren beim Erhitzen auf 180° 0.1928 g H_2O = 25.99 % H_2O ,
 0.7198 g Substanz ergaben 0.5826 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 0.3714 g P_2O_5 = 51.56 % P_2O_5 ,
 0.5584 g Substanz ergaben 0.4518 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 0.2878 g P_2O_5 = 51.55 % P_2O_5 ,
 0.5844 g Substanz ergab. 0.4706 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 0.2998 g P_2O_5 = 51.31 % P_2O_5 und
 0.2948 g Na_2SO_4 = 0.1288 g Na_2O = 22.05 % Na_2O .
 II. 0.5282 g Substanz verloren beim Erhitzen 0.1380 g H_2O = 26.12 % H_2O ,
 0.4994 g Substanz ergaben 0.4030 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 0.2568 g P_2O_5 = 51.41 % P_2O_5 ,
 0.5012 g Substanz ergaben 0.2580 g Na_2SO_4 = 0.1127 g Na_2O = 22.49 % Na_2O .

Berechnet:		Gefunden:		Mittel:
		I.	II.	
H_2O	26.09	25.99	26.12	26.06 %
P_2O_5	51.42	51.47	51.41	51.44
Na_2O	22.49	22.05	22.49	22.27

Gefunden von

FLEITMANN u. HENNEBERG:		LINDBOOM:
H_2O	25.94	26.03 %
P_2O_5	51.80	51.79
Na_2O	22.43	21.63

¹ Der bei allen Analysen gebrauchte Umrechnungsfaktor für $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ — P_2O_5 wurde mit Hilfe der auf O = 16 bezogenen Atomgewichte berechnet und ergab 0.63712, sowie auch sämtliche Analysen auf diese Atomgewichte berechnet sind.

Zur Bestimmung der äquivalenten Leitfähigkeit wurde das Äquivalentgewicht 138.1080 g in einem Liter Wasser von 15° C. gelöst und in einem geachten Meßkolben bei 15° C. bis zur Marke aufgefüllt. Die Bestimmung der Leitfähigkeiten erfolgte nach der Methode von F. KOHLRAUSCH, mit der WHEATSTONE'schen Brücke und dem Telephon. Die Brücke wurde vor Beginn der Messungen nach der Methode der wandernden Drähte von STROUHAL und BARUS geacht. Als Widerstandsgefäß wurde das von ARRHENIUS benützt, durch einen Thermostaten wurde die Temperatur der zu untersuchenden Salzlösungen genau auf 25° C. erhalten. Die Widerstandskapazität des ARRHENIUS'schen Widerstandsgefäßes wurde vor Beginn der Messungen und am Ende derselben ermittelt und blieb unverändert. Da das destillierte Wasser des Laboratoriums nicht ohne Einfluß auf die Leitfähigkeit der darin gelösten Substanz ist, so wurde die spezifische Leitfähigkeit des Wassers bestimmt und gefundene $1 = 10^{-6} \times 2.922$. Um die wirkliche Leitfähigkeit zu erhalten, muß man von der gefundenen Leitfähigkeit noch das Produkt aus der spezifischen Leitfähigkeit des Wassers und dem Molekularvolumen der betreffenden Lösung abziehen.

In den nachfolgenden Tabellen bezeichnen v die Verdünnung in Litern bezogen auf ein Grammäquivalent des Salzes, $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ drei unabhängig bestimmte Werte des äquivalenten Leitvermögens in Quecksilbereinheiten, λ den Mittelwert. Jeder einzelne Wert, z. B. λ_1 . . , ist das Mittel aus vier, hinter einander gemachten Beobachtungen.

v	λ_1	λ_2	λ_3	λ
1	48.1	47.9	47.9	48.0
2	57.7	58.3	57.7	57.9
4	65.9	65.5	65.7	65.7
8	74.1	73.5	74.1	73.9
16	83.7	83.3	83.7	83.6
32	89.4	89.1	89.4	89.3
64	97.8	97.2	98.2	97.7
128	105.8	105.1	105.8	105.5
256	108.7	108.7	108.8	108.7
512	117.2	117.2	117.2	117.2
1024	119.4	119.4	119.4	119.4

$$\Delta = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 119.4 - 89.3 = 30.1.$$

Ein ganz reines Natriumtrimetaphosphat kann man nach dem folgenden Verfahren darstellen, welches neuerdings von v. KNORRE¹

¹ *Z. anorg. Chem.* **24** (1900), 381—384.

beschrieben worden ist. 60 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ und 17 g Ammoniumnitrat werden innig verrührt zu einer teigartigen Masse, dann auf 300°C . 6 Stunden lang erhitzt in einer Platinschale, welche sich in einem mit Asbest verkleideten Eisenkasten befindet. Die Masse wird zunächst zähflüssig, dann, nachdem H_2O und NH_3 entwichen sind, allmählich hart und ganz weifs. Der Inhalt der Platinschale wird in kaltem Wasser gelöst und bei 30°C . der Krystallisation überlassen, welche bereits nach einigen Stunden beginnt. Die Krystalle sind etwas kleiner als die aus dem Phosphorsalz dargestellten, die wässrige Lösung derselben giebt mit Baryumchlorid und Zinkacetat weder Fällung noch Trübung, enthält also keine Spur von Natriumpyrophosphat, denn die Reaktion mit Zinkacetat ist eine scharfe Probe zum Nachweis von Pyrophosphat neben Metaphosphat; Pyrophosphate nämlich geben mit Zinkacetat einen weissen, flockigen Niederschlag von $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Metaphosphate dagegen thun dies nicht.¹

Die Reaktionsgleichung bei dem oben beschriebenen Prozeß ist folgende:

Die Krystalle, welche aus einer natriumnitrathaltigen Mutterlauge anschiefen, wurden auf Salpetersäure geprüft und frei von Salpetersäure befunden.

I. 0.7970 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 180° 0.2064 g $\text{H}_2\text{O} = 25.90\%$ H_2O ,

0.5318 g Substanz verloren beim Erhitzen 0.1378 g $\text{H}_2\text{O} = 25.91\%$ H_2O ,

0.6618 g Substanz verloren beim Erhitzen 0.1716 g $\text{H}_2\text{O} = 25.93\%$ H_2O ,

0.2570 g Substanz ergaben 0.2074 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.1321$ g $\text{P}_2\text{O}_5 = 51.42\%$ P_2O_5 .

II. 0.4596 g Substanz verloren beim Erhitzen 0.1202 g $\text{H}_2\text{O} = 26.15\%$ H_2O ,

0.4562 g Substanz ergaben 0.3663 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.2333$ g $\text{P}_2\text{O}_5 = 51.16\%$ P_2O_5 .

Berechnet:		Gefunden:			
H_2O	26.09 %	25.90	25.91	25.93	26.15 %
P_2O_5	51.42			51.16	51.42
Na_2O	22.49				

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit λ_{32} wurde das Äquivalentgewicht 4.3153 g eingewogen und in einem Liter Wasser von 15°C . gelöst.

¹ Vergl. v. KNORRE, *Zeitschr. angew. Chem.* 1892, 639.

ν	λ_1	λ_2	λ_3	λ
32	89.3	89.4	89.5	89.4
64	96.1	96.1	96.1	96.1
128	103.0	103.0	103.0	103.0
256	109.2	109.4	109.2	109.3
512	115.0	115.1		115.0
1024	119.4	119.4		119.4

$$A = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 119.4 - 89.4 = 30.0.$$

Die Äquivalentleitfähigkeiten der auf verschiedene Weise dargestellten Natriumtrimetaphosphate stimmen mit einander überein, die beiden Salze sind also identisch.

TAMMANN¹ erhielt für die Leitfähigkeit von Natriumtrimetaphosphat folgende Werte.

ν	$\lambda \times 10^8 \text{ } t = 19.4^\circ$
3.33	538
6.66	612
13.33	674
26.66	737
53.33	800
106.66	850
213.33	897
426.66	945
853.33	971
1706.66	992
3413.33	1002
6826.66	1000

} 1001

Da er die Äquivalentleitfähigkeiten $\lambda \times 10^8$ bei 19.4° angiebt, während meine Messungen von $\lambda \times 10^7$ bei 25° ausgeführt sind, so mußten die TAMMANN'schen Werte mit Hilfe des von ihm ermittelten Temperaturkoeffizienten $\beta = 0.021$ auf 25° reduziert werden. Es ergeben sich dann die Werte für $\lambda \times 10^7$:

ν	$\lambda \times 10^7 \text{ } t = 25^\circ$
3.33	60.0
6.66	68.2
13.33	75.1
26.66	82.1
53.33	89.1
106.66	94.6
213.33	99.9
426.66	105.3
853.33	108.2
1706.66	110.6
3413.33	
6826.66	111.5

¹ Zeitschr. phys. Chem. 6, 127.

Durch Interpolation ergeben sich die Werte für

		von mir gefunden
$v = 32$	83.5	89.4
$v = 1024$	108.7	119.4

Eine Entscheidung über die Konstitution der Trimetaphosphate läßt sich nur durch die OSTWALD-WALDEN'sche Valenzregel erhalten, denn die Trimetaphosphate sind als starke Neutralsalze in wässriger Lösung dissoziiert, so daß sich aus der Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung ihr Molekulargewicht nicht berechnen läßt, während sie in nicht hydroxylhaltigen Lösungsmitteln als Benzol, Chloroform, Eisessig unlöslich sind.

OSTWALD-WALDEN haben an einem reichlichen Material eine rein empirische Gesetzmäßigkeit ermittelt, welche man durch folgendes Grundgesetz ausdrücken kann:

$$\frac{d\mu}{dv} = n_1 n_2 c_v$$

wobei n_1 die Wertigkeit des Anions, n_2 die Wertigkeit des Kations und c_v eine Konstante bedeutet, die sich experimentell für die meisten Salze ermitteln läßt und nur noch eine Funktion der Verdünnung v ist; μ bedeutet hier stets die Äquivalentleitfähigkeit. Für alle stark dissoziierten Salze kann man die obere Gleichung bei einer gegebenen Verdünnung v in der Nähe des Grenzwertes schreiben.

$$\mu_\infty - \mu_v = c_v n_1 n_2 \text{ oder}$$

$$\Delta = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = n_1 n_2 c_v,$$

wobei n_1 den Wertigkeitskoeffizienten der Säure, n_2 den Wertigkeitskoeffizienten der Base bedeuten. Da für die Natriumsalze $n_2 = 1$ wird, und die Grundkonstante sich im Mittel berechnet $C = 10.8$, so ist die Wertigkeit der Trimetaphosphorsäure

$$n_1 = \frac{\Delta}{c_v n_2} = \frac{30}{10.8} = 2.76.$$

Die Trimetaphosphorsäure ist also zweifellos dreiwertig und das trimetaphosphorsaure Natrium hat die Formel $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$.

Verhalten der wässrigen Lösungen des trimetaphosphorsauren Natriums beim Erhitzen derselben.

Um die Veränderungen der wässrigen Lösung von trimetaphosphorsaurem Natrium beim Erhitzen derselben quantitativ und

auf Grund der Dissoziationserscheinungen verfolgen zu können, war es notwendig, eine quantitative Trennungsmethode von ortho- und metaphosphorsaurem Natrium zu finden.

Dieselbe beruht auf der verschiedenen Reaktion von Ortho- und Metaphosphorsäure gegen Magnesiasolution. Während die Orthophosphate mit Magnesiamischung und Ammoniak einen weissen, krystallinischen Niederschlag geben, thut dies das Trimetaphosphat nicht. Auf Grund dieser bekannten qualitativen Reaktion wurde eine quantitative Trennungsmethode versucht.

Als Orthophosphat wurde das dreibasische orthophosphorsaure Natrium $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ verwendet. Dieses wurde umkrystallisiert und die unverwitterten Krystalle analysiert.

1.8088 g Substanz verloren beim Erhitzen 1.0226 g $\text{H}_2\text{O} = 56.54\%$ H_2O .
0.5718 g Substanz ergaben 0.1686 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.1074$ g $\text{P}_2\text{O}_5 = 18.78\%$ P_2O_5 .

Berechnet:		Gefunden:
H_2O	56.84 %	56.54 %
P_2O_5	18.68	18.78

Es wurde nun eine gewogene Menge

sowie von

in 300 ccm kaltem Wasser gelöst und auf Zusatz von Ammoniak und Ammoniumchlorid mit Magnesiasolution in der Kälte gefällt. Der entstandene Niederschlag wurde zwei Tage absitzen gelassen und dann abfiltriert; das Filtrat vom Magnesiumammoniumphosphatniederschlage wurde zur Entfernung des freien Ammoniaks zunächst einige Zeit erwärmt, darauf wiederholt mit Salpetersäure eingedampft, um die Metaphosphorsäure in Orthophosphorsäure überzuführen und endlich nach der Übersättigung mit Ammoniak wie oben mit Magnesiasolution gefällt.

Die erste Fällung gab 0.1128 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.0719$ g P_2O_5 ; berechnet 0.0712 g P_2O_5 für 0.3794 g $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$.

Die zweite Fällung gab 0.2222 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.1416$ g P_2O_5 ; berechnet 0.1425 g P_2O_5 für 0.2770 g $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Die erste Fällung gab $0.1748 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.1113 \text{ g P}_2\text{O}_5$; berechnet $0.1103 \text{ g P}_2\text{O}_5$ für $0.5870 \text{ g Na}_3\text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$.

Die zweite Fällung gab $0.5110 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.3256 \text{ g P}_2\text{O}_5$; berechnet $0.3261 \text{ g P}_2\text{O}_5$ für $0.6340 \text{ g Na}_3(\text{PO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Aus den angeführten Zahlen folgt, daß man diese Trennungsmethode von Ortho- und Trimetaphosphat als eine quantitative ansehen kann.

Es wurde nun eine genau $\frac{1}{32}$ normale Lösung von Natriumtrimetaphosphat (4.3153 g gelöst in einem Liter Wasser) hergestellt.

1. Versuch: Derselben wurden 100 ccm enthaltend 0.43153 g feste Substanz mit einer geachten Messpipette entnommen und im Thermostaten auf 50° zwei bis drei Stunden erwärmt; zu der wieder erkalteten Lösung wurde Ammoniak, Ammoniumchlorid und Magnesiasolution zugesetzt, um die Menge der eventuell entstandenen Orthophosphorsäure quantitativ bestimmen zu können, es entstand aber mit Magnesiasolution auch nach mehrtägigem Stehen kein Niederschlag.

Eine zweite Partie der Lösung wurde auf gleiche Weise bis 50° C. erwärmt, dann erkalten gelassen und die Leitfähigkeit bei 25° bestimmt $\lambda = 89.4$. Dieser Wert, welcher mit dem früher gefundenen für eine $\frac{1}{32}$ normale Lösung genau übereinstimmt, beweist, daß durch Erwärmen der Lösung von Natriumtrimetaphosphat mit derselben keine Änderung vor sich gegangen ist.

2. Versuch: Nun wurden 100 ccm der obigen Lösung mit derselben Messpipette wie oben entnommen, und auf dem Wasserbade bis 100° C. längere Zeit erwärmt; die erkaltete Lösung gab auf Zusatz von Ammoniak, Ammoniumchlorid und Magnesiasolution auch nach längerem Stehen keinen Niederschlag; die Leitfähigkeit der auf 100° erwärmten Lösung wurde bei 25° bestimmt und ergab $\lambda = 89.4$.

3. Versuch: 100 ccm der obigen Lösung wurden abermals mit der Messpipette entnommen, zum wallenden Sieden erhitzt und längere Zeit im Sieden erhalten. Die erkaltete Lösung gab mit Magnesiasolution, Ammoniumchlorid und Ammoniak keinen Niederschlag.

Eine andere Partie der Lösung, ebenfalls 100 ccm , wurde mit der Messpipette entnommen, quantitativ in eine Platinschale gespült,

dann aufgeköcht und wiederholt stark abgedampft, dann wurde die Lösung wieder genau auf 100 ccm aufgefüllt, erkalten gelassen, und die Leitfähigkeit bei 25° bestimmt $\lambda = 89.4$.

1. Leitfähigkeit der $\frac{1}{32}$ normalen Lösung 89.4.
2. Leitfähigkeit der $\frac{1}{32}$ normalen Lösung nach dem Erwärmen auf 50° 89.4.
3. Leitfähigkeit der $\frac{1}{32}$ normalen Lösung nach dem Erwärmen auf 100° 89.4.
4. Leitfähigkeit der $\frac{1}{32}$ normalen Lösung nach dem Aufkochen 89.4.
5. Leitfähigkeit einer $\frac{1}{32}$ normalen Lösung von NaH_2PO_4 ¹ 69.4.

Aus der obigen Versuchsreihe folgt, daß das Natriumtrimetaphosphat beim Erwärmen und Aufkochen seiner wässerigen Lösung weder in Orthophosphat noch in Pyrophosphat nach einer der beiden Gleichungen:

1. $\text{NaPO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaH}_2\text{PO}_4$,
2. $2\text{NaPO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7$

übergeht, denn die Leitfähigkeit ändert sich nicht, und das Verhalten gegen Magnesiasolution spricht auch dagegen.

Die Bemerkung FLEITMANN's, daß beim Kochen des trimetaphosphorsauren Natriums sich nach einiger Zeit saure Reaktion zeige infolge der Bildung von saurem phosphorsaurem Natrium, scheint also auf einem Irrtum zu beruhen.

Es ist daher stets notwendig, bei der Bestimmung von Phosphorsäure in Trimetaphosphaten dieselbe durch wiederholtes Abdampfen mit Mineralsäuren in Orthophosphorsäure überzuführen, da durch bloßes Kochen der Trimetaphosphatlösungen keine Überführung der Metaphosphorsäure in Orthophosphorsäure erfolgt.

Überführungszahlen von Natriumtrimetaphosphat.

Die ersten Versuche über die Elektrolyse von metaphosphorsaurem Natrium rühren her von DANIELL und MILLER.² Sie benutzten für ihre meist rein qualitativen Untersuchungen einen einfachen Apparat, bei welchem die Diffusion der Lösungen nicht vermieden war, weshalb auch die mit ihm erhaltenen Resultate unrichtig aus-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **1**, 544.

² *Phil. Trans.* **1** (1844), 1. — *Pogg. Ann.* **64**, 18.

gefallen sind. Das Ergebnis ihrer Elektrolyse lautet: „metaphosphorsaures Natron (PO.OONa) gab an der Anode Methaphosphorsäure, welche mit salpetersaurem Silberoxyd ein weißes Gerinnsel erzeugte“.

Die ersten genauen Versuche, betreffend die Überföhrungszahl von trimetaphosphorsaurem Natrium röhren her von HITTOFF.¹ Er benutzte dazu den Apparat, mit welchem er die Überföhrungszahlen von den Salzen der Alkalien und alkalischen Erden bestimmte. Derselbe eignet sich für jedes Salz, dessen Anion mit einem das Lösungsmittel nicht zersetzenden Metalle eine lösliche Verbindung eingeht. Als Anode verwendete er Cadmium, welches sich nach der Elektrolyse als phosphorsaures Cadmiumoxyd in Lösung fand. HITTOFF fand bei einer Lösung von $\text{Na(PO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, welche auf ein Teil Salz 10.58 Teile H_2O enthielt, auf Grund seiner Analysen² als Überföhrungszahl für das

Kation Na	0.427
Anion PO_3	0.573.

Die Bestimmung der Überföhrungszahl erfolgte von mir mit dem neuen Überföhrungsapparat von Professor JAHN.

Derselbe besteht aus zwei Teilen, welche mit Glasschliffen versehen sind und genau auf einander passen. Der untere Teil A, das Anodengefäß, hat die äußere Form eines Erlenmeyerkolbens, an welchem seitlich eine Öffnung angebracht ist, die durch einen gut schließenden Kautschukpfropfen C geschlossen ist. Durch die Bohrung von C geht ein amalgamierter Zinkstab hindurch, dessen eines Ende in das Anodengefäß reicht, dessen anderes Ende mit einem Platindraht verlötet ist, welcher in ein knieförmig umgebogenes Glasrohr D eingeschmolzen ist. Dieses Glasrohr ist mit Quecksilber gefüllt und mit einer Gummikappe bedeckt, welche bei Beginn des Versuches entfernt wird, um durch Eintauchen des Leitungsdrahtes in das Quecksilber die Verbindung mit der Zinkanode herzustellen. Das ganze Anodengefäß kann mit einem gut eingeschliffenen Glasstöpsel E geschlossen und mit einem um dasselbe geschlungenen Draht an der Wagschale oben aufgehängt werden.

¹ *Pogg. Ann.* 106, 337—411.

² Bei allen Analysen, in welchen er die Phosphorsäure als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bestimmte, erhielt er den Gehalt an P_2O_5 nicht unbeträchtlich höher und den an Na niedriger, als es die Formel der benutzten Salze verlangt, wie er selbst angiebt in *Pogg. Ann.* 106 (1859), 409.

Der obere Teil *B* des Apparates hat die Form eines Glaszylinders, welcher mit einem **U**-förmigen Glasrohr verschmolzen ist, das sich oben flaschenartig erweitert. In dieser Erweiterung befindet sich ein gläsernes Näpfchen *F*, das zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt ist und so die leitende Verbindung mit der Kathode *G* herstellt, die aus einem amalgamierten Kupferstab besteht. An der **U**-förmigen Krümmung des Kathodengefäßes ist ein Ansatzstück mit einem Glashahn angebracht, der dazu dient, nach beendigtem Versuche die Kathodenflüssigkeit abzulassen. Der Teil des oberen Gefäßes, welcher auf das Anodengefäß aufgesetzt wird, kann durch einen massiven Glasstöpsel *I* geschlossen werden, an welchem ein langer, zur Führung dienender Stiel *H* angeschmolzen ist. Dieser Glasstöpsel *I* ist mit einem Schliff versehen und auf das Anodengefäß genau eingeschliffen, so daß er den Durchgang des Stromes vollständig unterbrechen kann, indem er Anoden- und Kathodenflüssigkeit von einander luftdicht abschließt. Vor Beginn des Versuches wird das Anodengefäß mit aufgesetztem Glasstöpsel *E* leer gewogen und dann nach Entfernung dieses Glasstöpsels mit dem oberen Teil des Apparates luftdicht verbunden. Nun wird der ganze Apparat unter sorgfältiger Vermeidung des Entstehens von Luftblasen mit der Lösung von $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ gefüllt. Dann wird die im Anodengefäße befindliche Lösung durch sorgfältiges Senken des dasselbe abschließenden Glasstöpsels *I* von der im oberen Teil des Apparates befindlichen Lösung getrennt, das Anodengefäß abgehoben, mit dem Glasstöpsel *E* geschlossen und gewogen. Hierauf wird das Anodengefäß wieder mit dem oberen Teil des Apparates verbunden, in einen Thermostaten gestellt und in den Stromkreis eingeschaltet. Während der Elektrolyse wird die Kommunikation zwischen Anoden- und Kathodengefäß dadurch hergestellt, daß der Glasstöpsel *I* mittelst des Stieles emporgezogen wird.

Als Stromquelle wurden 10 Akkumulatoren benutzt, die eine Spannung von 23 Volt zeigten. Die Stärke des durch die Lösung hindurchgehenden Stromes wurde bei Beginn des Versuches ermittelt mit einem Normalwiderstand und einem Präzisionsvoltmeter, welches im Nebenschluß an den Widerstand geschaltet war. Zur genauen Kenntnis der hindurchgegangenen Strommenge war ein POGGENDORFF'sches Silbervoltmeter eingeschaltet, welches eine 20%ige Silbernitratlösung enthielt.

Die Konzentrationsänderungen der Lösung, welche der hindurchgehende Strom bewirkt, wurden durch die Analyse ermittelt. Dies

geschah in der Weise, daß der ursprünglichen, noch nicht elektrolysierten Lösung 25 ccm mit einer geaichten Mefspipette entnommen, gewogen und analysiert wurden. Am Ende des Versuches wurde der Inhalt des Anodengefäßes, nachdem es von dem oberen Teil des Apparates unter sorgfältiger Vermeidung jeder Erschütterung getrennt und mit aufgesetztem Glasstöpsel gewogen worden war, quantitativ in einen geaichten $\frac{1}{2}$ Literkolben gespült und bei 15° zur Marke aufgefüllt. Dann wurde aus dem Kolben die Flüssigkeit in eine genau geaichte Bürette gegossen und aus letzterer zur Analyse 100 ccm entnommen. Um das von der Anode wahrscheinlich in Form von metaphosphorsaurem Zinkoxydnatrium in Lösung gegangene Zink zu entfernen, wurde die Flüssigkeit mit Salzsäure schwach angesäuert, mit essigsaurem Natrium versetzt, dann Schwefelwasserstoff eingeleitet und das ausgefällte Zinksulfid vorsichtig abfiltriert. Das Filtrat wurde bis zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes erwärmt, dann wiederholt mit Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft, um die Metaphosphorsäure in Orthophosphorsäure überzuführen, schließlic amoniakalisch gemacht, die gesamte Phosphorsäure mit Magnesiasolution gefällt und als $Mg_2P_2O_7$ gewogen.

Wie oben erwähnt, wurde das Anodengefäß am Ende des Versuches unter sorgfältiger Vermeidung jeder Erschütterung von dem oberen Teil des Apparates getrennt, mit dem Glasstöpsel *E* geschlossen; auf das knieförmig gebogene Glasrohr, welches das Quecksilber enthält, wurde die Gummikappe aufgesetzt, und das ganze Anodengefäß mit der elektrolysierten Lösung gewogen.

Das Stück des oberen Teiles des Apparates, welches auf das Anodengefäß aufgesetzt wird, enthält die Mittelschicht, welche durch den hindurchgehenden Strom keine Konzentrationsänderung erfahren soll, denn diese erfolgt nur an den Elektroden. Diese zwischen Anoden- und Kathodenraum befindliche Mittelschicht wird durch Heben des das Anodengefäß abschließenden Glasstöpsels in ein trockenes Becherglas abfließen gelassen; 25 ccm werden daraus mit derselben, geaichten Mefspipette wie oben entnommen, gewogen und analysiert.

Die Stärke des durch die Lösung hindurchgehenden Stromes betrug 0.01 Amp., gemessen mit dem Normalwiderstand und dem Präzisionsvoltmeter. Der Strom wurde so gering genommen, damit keine Erwärmung oder Mischung der verschiedenen Flüssigkeitsschichten der Lösung stattfinde.

Überführungsapparat von JAHN.

Schaltung des Überführungsapparates während der Elektrolyse.
a Stromquelle. *b* Silbervoltameter. *c* Überführungsapparat.

a Zinkanode.
b Platindraht.
c Gummistopfen.
d Glasrohr mit Quecksilber gefüllt.
e Gummikappe.

1. Versuch.

Konzentration der Lösung: 5.3999 g gelöst in $\frac{1}{2}$ Liter

ausgeschiedenes Silber	0.6590 g Ag
entsprechend	0.48236 g PO_3
Anode leer wog	155.0754 g
Anode voll vor der Elektrolyse . .	340.9220 g
Anode voll nach der Elektrolyse . .	341.2900 g

Analyse der ursprünglichen Lösung:

25 ccm = 25.0382 g ursprüngliche Lösung lieferten 0.2180 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.1389 \text{ g P}_2\text{O}_5$.

25 ccm = 24.9599 g ursprüngliche Lösung lieferten 0.2182 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.1390 \text{ g P}_2\text{O}_5$.

Aus der Einwage und Formel berechnet sich 0.1388 g P_2O_5 .

Analyse der elektrolysierten Anodenlösung:

1. 100 ccm Anodenlösung enthielten 0.4044 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.2577 \text{ g P}_2\text{O}_5$.

2. 100 ccm Anodenlösung enthielten 0.4045 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.2577 \text{ g P}_2\text{O}_5$.

Die unveränderte Lösung enthält in:

$$\begin{array}{r} 185.8466 \text{ g}^1 \\ \underline{1.0330 \text{ g P}_2\text{O}_5^2} \\ 184.8136 \text{ g} \\ \underline{0.4517 \text{ g Na}_2\text{O (aus der Formel berechnet)}} \\ 184.3619 \text{ g Wasser.} \end{array}$$

Die elektrolysierte Lösung um die Anode ohne das Zink führte in

$$\begin{array}{r} 186.2146 \text{ g}^3 \\ \underline{1.2885 \text{ g P}_2\text{O}_5^4} \\ 184.9261 \text{ g} \\ \underline{0.5635 \text{ g Na}_2\text{O (aus der Formel berechnet)}} \\ 184.3626 \text{ g} \\ \underline{0.0726 \text{ g O}} \\ 184.2900 \text{ g Wasser.} \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 1 \quad 340.9220 \text{ g} \\ \underline{- 155.0754 \text{ g}} \\ 185.8466 \text{ g} \end{array}$$

$$^2 \quad 24.9990 \text{ g} : 0.13895 \text{ g P}_2\text{O}_5 = 185.8466 \text{ g} : x = 1.0330 \text{ g P}_2\text{O}_5$$

(Mittel aus den beiden Bestimmungen).

$$\begin{array}{r} 3 \quad 341.2900 \text{ g} \\ \underline{- 155.0754 \text{ g}} \\ 186.2146 \text{ g} \end{array}$$

$$^4 \quad 100 \text{ ccm} : 500 \text{ ccm} = 0.2577 \text{ g P}_2\text{O}_5 : x = 1.2885 \text{ g P}_2\text{O}_5.$$

Die 184.2900 g Wasser führten von der Elektrolyse 1.0326 g P_2O_5 ,¹ nach der Elektrolyse 1,2885 g P_2O_5 , demnach beträgt die Überführung des PO_3

$$\begin{array}{r} 1.2885 \text{ g} \\ - 1.0326 \text{ g} \\ \hline 0.2559 \text{ g } P_2O_5 = 0.28473 \text{ g } PO_3, \\ \text{oder } \frac{28473}{48236} = 0.590 \text{ des Äquivalentes.} \end{array}$$

Überführungszahl des Anions 0.590.

Überführungszahl des Kations 0.410.

2. Versuch.

Konzentration der Lösung: 5.3180 g gelöst in $\frac{1}{2}$ Liter

reduziertes Silber	0.6389 g Ag
entsprechend	0.46764 g PO_3
Anodengefäß leer wog	151.8480 g
Anodengefäß voll vor der Elektrolyse .	337.3000 g
Anodengefäß voll nach der Elektrolyse .	337.7534 g

25 ccm = 25.0362 g ursprüngliche Lösung lieferten 0.2129 g $Mg_2P_2O_7 = 0.1356 \text{ g } P_2O_5$.

Analyse der elektrolysierten Anodenlösung:

1. 100 ccm Anodenlösung enthielten 0.3931 g $Mg_2P_2O_7 = 0.2504 \text{ g } P_2O_5$.

2. 100 ccm Anodenlösung enthielten 0.3934 g $Mg_2P_2O_7 = 0.2506 \text{ g } P_2O_5$.

Analyse der Mittelschicht:

25 ccm = 24.9572 g Lösung enthielten 0.2104 g $Mg_2P_2O_7 = 0.1341 \text{ g } P_2O_5$.

Die unveränderte Lösung enthält in

$$\begin{array}{r} 185.4520 \text{ g}^2 \\ 1.0044 \text{ g } P_2O_5^3 \\ \hline 184.4476 \text{ g} \\ 0.4392 \text{ g } Na_2O \text{ (aus der Formel berechnet)} \\ \hline 184.0084 \text{ g Wasser.} \end{array}$$

Die elektrolysierte Lösung um die Anode ohne das Zink führte in

¹ $184.3619 \text{ g} : 184.2900 \text{ g} = 1.0330 \text{ g } P_2O_5 : x = 1.0326 \text{ g } P_2O_5$.

² $\begin{array}{r} 337.3000 \text{ g} \\ - 151.8480 \text{ g} \\ \hline 185.4520 \text{ g} \end{array}$

³ $25.0362 \text{ g} : 185.4520 \text{ g} = 0.2505 \text{ g } P_2O_5 : x = 1.0044 \text{ g } P_2O_5$.

$$\begin{array}{r}
 185.9054 \text{ g}^1 \\
 \underline{1.2525 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5^2} \\
 184.6529 \text{ g} \\
 \underline{0.5474 \text{ g } \text{Na}_2\text{O (aus der Formel berechnet)}} \\
 184.1055 \text{ g} \\
 \underline{0.0706 \text{ g O}} \\
 184.0349 \text{ g Wasser.}
 \end{array}$$

Die 184,0349 g Wasser führten vor der Elektrolyse 1.0045 g P_2O_5 ,³ nach der Elektrolyse 1.2525 g P_2O_5 , demnach beträgt die Überführung des PO_3

$$\begin{array}{r}
 1.2525 \\
 - 1.0045 \\
 \hline
 0.2480 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 = 0.27594 \text{ g } \text{PO}_3, \\
 \text{oder } \frac{27594}{46764} = 0.590.
 \end{array}$$

Überführungszahl des Anions 0.590.

Überführungszahl des Kations 0.410.

Aus dem Gesetz von KOHLRAUSCH und den HITTORF'schen Untersuchungen folgt:

$$1. \quad \lambda = \kappa(u + v),$$

$$2. \quad \frac{n}{1-n} = \frac{u}{v},$$

wobei λ den Maximalwert der äquivalenten Leitfähigkeit, n die Überführungszahl des Kations, $1-n$ die Überführungszahl des Anions, u die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations, v die des Anions bedeuten. Die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten ist durch den Maximalwert der äquivalenten Leitfähigkeit gegeben. Das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten kennt man aus den gemachten Versuchen. Folglich kann man die Einzelwerte berechnen:

$$1. \quad v\kappa = (1-n)\lambda, \quad 2. \quad u\kappa = n\lambda.$$

Setzt man den Proportionalitätsfaktor $\kappa = 1$, d. h. drückt man die Wanderungsgeschwindigkeiten in Leitfähigkeitseinheiten aus, so folgt

$$1. \quad v = (1-n)\lambda, \quad 2. \quad u = n\lambda.$$

$$\begin{array}{r}
 ^1 \quad 337.7534 \text{ g} \\
 - 151.8480 \text{ g} \\
 \hline
 185.9054 \text{ g.}
 \end{array}$$

$$^2 \quad 100 \text{ ccm} : 500 \text{ ccm} = 0.2505 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 : x = 1.2525 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5.$$

$$^3 \quad 184.0084 \text{ g} : 184.0349 \text{ g} = 1.0044 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 : x = 1.0045 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5.$$

Setzt man in diese Gleichungen die durch die Versuche gefundenen Werte für

$$\lambda = 119.4$$

$$n = 0.410$$

$$1 - n = 0.590 \text{ ein, so erhält man}$$

$$u = 0.410 \times 119.4 = 49$$

$$v = 0.590 \times 119.4 = 70.4.$$

Die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions $\text{PO}_3 = 70.4$.

Die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations $\text{Na} = 49$.

Die Wanderungsgeschwindigkeit des Na Ions bei 25° giebt BREDIG¹ an = 49,2.

Aus dieser Übereinstimmung folgt, daß sowohl die Zahlen für die Leitfähigkeit als auch für die Wanderungsgeschwindigkeit der Zuverlässigkeit nicht entbehren und wiederum die Annahme der Dreiwertigkeit der Trimetaphosphorsäure bestätigen.

Baryumsalz.

Zu einer im Überschuß anzuwendenden Lösung von Baryumchlorid setzt man unter Umrühren eine Lösung von 1 Teil $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ in 10–15 Teilen H_2O , um die Bildung eines Doppelsalzes zu verhindern. Nach wenigen Minuten scheiden sich bereits schöne Krystalle von trimetaphosphorsaurem Baryum aus.

0.8636 g Substanz verloren beim Erhitzen bis zur Rotglut 0.0938 g $\text{H}_2\text{O} = 10.86\%$ H_2O .

0.7156 g Substanz ergaben 0.5042 g $\text{BaSO}_4 = 0.3313$ g $\text{BaO} = 46.29\%$ BaO und 0.4768 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.3038$ g $\text{P}_2\text{O}_5 = 42.45\%$ P_2O_5 .

	Berechnet:	Gefunden:	Gef. von LINDBOOM:
H_2O	10.88	10.86	10.70 %
BaO	46.22	46.29	46.04
P_2O_5	42.90	42.45	42.32
	100.00	99.60	99.06

Aus der oben erwähnten Analyse folgt, daß man Baryumsulfat bei Gegenwart von Metaphosphorsäure genau bestimmen kann, während GRAHAM angiebt, daß die Metaphosphorsäure die Fällung von Schwefelsäure als Baryumsulfat zum Teil verhindere.

Die Äquivalentfähigkeit λ_{32} konnte nicht bestimmt werden, weil

¹ Zeitschr. phys. Chem. 13 (1894), 191.

das Äquivalentgewicht 0.5178 g in 100 ccm H_2O nicht löslich ist, ebenso konnte λ_{64} nicht bestimmt werden, weil sich sogar 0.2589 g in 100 ccm H_2O lösten. TAMMANN¹ giebt zwar an, daß 14.3 g $\text{Ba}_32(\text{PO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ sich in einem Liter Wasser von 20° lösen, doch konnte ich trotz Umschütteln und mehrtägigem Stehenlassen nicht einmal 2.589 g in einem Liter Wasser lösen.

Erst von λ_{128} konnten die Äquivalentleitfähigkeiten von $\frac{1}{6}[\text{Ba}_32(\text{PO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}]$ bestimmt werden. Aus den gefundenen Werten ergibt sich, daß die Dissoziation ziemlich regelmäfsig verläuft.

v	λ_1	λ_2	λ_3	λ
128	64.8	64.7	64.7	64.7
256	76.0	76.0	76.0	76.0
512	89.4	89.1	89.4	89.4
1024	106.8	106.3	106.8	106.6
2048	125.8	125.0	125.8	125.5

Mangansalz.

Man setzt zu einer überschüssigen, gesättigten Lösung von Manganchlorür eine Lösung von Natriumtrimetaphosphat und rührt wiederholt mit dem Glasstabe um, alsbald fallen kleine, ganz weifse Kryställchen von trimetaphosphorsaurem Mangan aus.

0.5840 g Substanz verlieren beim Erhitzen 0.1394 g $\text{H}_2\text{O} = 23.87\%$ H_2O ,
0.4420 g Substanz ergaben 0.1390 g $\text{MnS} = 0.1133\%$ $\text{MnO} = 25.63\%$ MnO .

Die Bestimmung des MnO durch elektrolytische Fällung, darauf folgendes Glühen des MnO_2 und Überführung in Mn_3O_4 gab durchwegs zu hohe Werte für MnO , wie aus folgenden Analysen ersichtlich ist.

1. 0.4172 g Substanz ergaben 0.1170 g $\text{Mn}_3\text{O}_4 = 0.1088\%$ $\text{MnO} = 26.08\%$ MnO ,

berechnet 25.45% MnO .

2. 0.5760 g Substanz ergaben 0.1642 g $\text{Mn}_3\text{O}_4 = 0.1527\%$ $\text{MnO} = 26.51\%$ MnO .

Wahrscheinlich beeinflusst die Gegenwart von Metaphosphorsäure die Fällung des MnO_2 oder die physikalische Beschaffenheit des Niederschlages in ungünstiger Weise.

0.3890 g Substanz ergaben 0.3084 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.1965\%$ $\text{P}_2\text{O}_5 = 50.54\%$ P_2O_5 .

¹ Journ. prakt. Chem. 45 (1892), 427.

	Berechnet:	Gefunden:	Gef. von LINDBOOM:
H ₂ O	23.68	23.87	23.86 %
P ₂ O ₅	50.88	50.54	51.50
MnO	25.44	25.63	25.67
	100.00	100.04	101.03

Zur Bestimmung der Leitfähigkeiten von

wurde das Äquivalentgewicht für $\lambda_{32} = 0.43605 \text{ g}$ in 100 ccm Wasser gelöst und in der bekannten Weise auf 10241 allmählich verdünnt

v	λ_1	λ_2	λ_3	λ
32	33.7	33.5	33.5	33.6
64	39.9	39.7	39.6	39.7
128	47.7	48.0	47.7	47.8
256	57.7	58.0	58.2	58.0
512	71.6	71.1	71.2	71.3
1024	90.1	90.6	90.1	90.3
2048	111.7	111.7	111.7	111.7

$$\Delta = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 90.1 - 33.6 = 56.5.$$

Aus den gefundenen Werten für die Differenz $\lambda_{1024} - \lambda_{32}$ kann man wiederum auf die Tribasizität dieser Modifikation der Metaphosphorsäure schließen, denn wäre sie zweibasisch, so müßte die Differenz $\Delta_{1024} - \Delta_{32}$ um 40 liegen, nicht aber nahezu 60 betragen. Ähnliche Werte fand WALDEN¹ für Aluminium- und Chromisulfat, bei denen $n_1 \cdot n_2$, das Produkt aus dem Wertigkeitskoeffizienten der Base und Säure ebenfalls 6 ist.

Silbersalz.

Das trimetaphosphorsaure Silber wurde bisher noch nicht so rein dargestellt, wie man es für die Leitfähigkeitsmessungen benötigt. FLEITMANN und HENNEBERG fanden im wasserhaltigen Salze

		Berechnet:
3 Ag ₂ O	58.62	60.10 %
3 P ₂ O ₅	38.21	36.80
H ₂ O	3.15	3.10
	99.98	100.00

¹ Zeitschr. phys. Chem. 1, 541.

Das Salz hielt nämlich noch 0.86 % trimetaphosphorsaures Natrium zurück. Durch einen großen Überschufs von salpetersaurem Silber, 15 g AgNO_3 auf 5 g $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$, liefs sich die Einmischung von Natriumsalz auf Kosten der Schönheit und Gröfse der Krystalle auf ein Minimum bringen und schliesslich ganz beseitigen. Die Natriumtrimetaphosphatlösung wurde zur AgNO_3 -Lösung zufliefsen gelassen, damit Silbernitrat stets im Überschufs bleibe, und jede Ursache zur Bildung von Doppelsalz beseitigt sei. Die nachfolgenden Analysen stammen von verschiedenen Präparaten, deren Reinheit stets zunahm.

1. 0.8718 g Substanz ergaben 0.4818 g Ag = 0.5175 g Ag_2O = 59.35 % Ag_2O ,
2. 0.5454 g Substanz ergaben 0.3124 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 0.1990 g P_2O_5 = 36.52 % P_2O_5 ,
3. 0.7422 g Substanz ergaben 0.4120 g Ag = 0.4425 g Ag_2O = 59.62 % Ag_2O ,
4. 0.7088 g Substanz ergaben 0.3944 g Ag = 0.4236 g Ag_2O = 59.76 % Ag_2O ,
5. 0.4514 g Substanz ergaben 0.2514 g Ag = 0.2703 g Ag_2O = 59.84 % Ag_2O ,
6. 0.4090 g Substanz ergaben 0.2292 g Ag = 0.2462 g Ag_2O = 60.19 % Ag_2O und 0.2369 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 0.1510 g P_2O_5 = 36.92 % P_2O_5 ,
7. 1.0648 g Substanz verloren beim Erhitzen 0.0352 g H_2O = 3.30 % H_2O ,
8. 0.5968 g Substanz verloren beim Erhitzen 0.0197 g H_2O = 3.30 % H_2O .

Berechnet:		Gefunden:
H_2O	3.10	3.30 %
Ag_2O	60.10	60.19
P_2O_5	36.80	36.72
100.00		100.21

Wegen der sehr geringen Löslichkeit von trimetaphosphorsaurem Silber in Wasser konnten keine Leitfähigkeitsmessungen gemacht werden, denn es läfst sich nicht einmal eine $\frac{1}{128}$ normale Lösung (0.1507 g gelöst in 100 ccm H_2O) herstellen.

Kupfersalz.

Alle Versuche, das Kupfersalz der Trimetaphosphorsäure herzustellen, führten zu Pyrophosphaten.

Auch LINDBOOM erhielt bei der Umsetzung von Natriumtrimetaphosphat mit Kupfersalzen ein Pyrophosphat, während TAMMANN ein Salz von der Zusammensetzung $\text{Cu}_3 2(\text{PO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ erhielt.

Zu einer überschüssigen Lösung von Kupfersulfat und zwar 15 g (berechnet 7.4 g) wurde eine konzentrierte Lösung von Natriumtrimetaphosphat und zwar 5 g (berechnet 8.2 g) zugesetzt, die klare Flüssigkeit blieb einige Tage im Vakuumexsikkator, und es schieden

sich hierauf blaue Kryställchen aus. Diese wurden bis auf Schwefelsäurefreiheit gewaschen und getrocknet.

Die Krystalle sind in Wasser sehr schwer löslich, löslich in verdünnten Säuren, werden beim Erhitzen grün ohne zu schmelzen, während die Trimetaphosphate meist beim Erhitzen schmelzen. Zur Analyse wurde das lufttrockene Salz in verdünnter Salpetersäure gelöst und das Kupfer elektrolytisch bestimmt (Stromdichte = 0.3 Ampère), es wurde natürlich ohne Stromunterbrechung ausgewaschen, und in den vereinigten Filtraten die Phosphorsäure mit Magnesiasolution gefällt, nachdem dieselbe vollständig in Orthophosphorsäure übergeführt war.

I. 0.5395 g Substanz verloren beim Erhitzen 0.1244 g H_2O = 23.28% H_2O ,
0.6212 g Substanz ergaben 0.1958 g Cu = 0.2455 g CuO = 39.52% CuO
und 0.3570 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 0.2274 g P_2O_5 = 36.63% P_2O_5 .

II. 0.9504 g Substanz verloren beim Erhitzen 0.2214 g H_2O = 23.29% H_2O ,
0.4888 g Substanz ergaben 0.1544 g Cu = 0.1936 g CuO = 39.60% CuO
und 0.2850 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 0.1816 g P_2O_5 = 37.15% P_2O_5 .

	I.	II.	Mittel:	Molekulares Verhältnis:	
H_2O	23.28	23.29	23.28 %	4.97	5
CuO	39.52	39.60	39.56	1.91	2
P_2O_5	36.65	37.15	36.89	1.00	1
	99.45	100.04	99.75		

Daraus ergibt sich die Formel 2CuO , $\text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$, es entsteht also nicht, wie man erwarten sollte, $\text{Cu}_32(\text{PO}_3)_3$ nach der Gleichung $2\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3 + 3\text{CuSO}_4 = 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}_32(\text{PO}_3)_3$, sondern der Prozess verläuft vielleicht nach folgenden Gleichungen:

wobei die entstehende freie Schwefelsäure eventuell auf die Bildung von Pyrophosphat beschleunigend wirkt.

Um die Wirkung der freien Schwefelsäure aufzuheben, wurde zur Lösung von Kupfersulfat und Natriumtrimetaphosphat noch Alkalilauge bis zur Bildung eines Niederschlages zugesetzt, dann die Lösung vom Niederschlage abfiltriert und im Vakuumexsikkator auskrystallisieren gelassen, doch schied sich wieder pyrophosphorsaures Kupfer aus.

Zinksalz.

Bei dem Versuche, Zinktrimetaphosphat darzustellen, wurden Körper erhalten, deren Analysen auf ein Zinknatriumpyrophosphat¹ deuten. Die Körper wurden erhalten, indem eine Lösung von Natriumtrimetaphosphat zu einer überschüssigen Lösung von Zinkacetat zugesetzt wurde. Nach einem Tage schieden sich bereits unter dem Vakuumexsikkator schöne, weisse Kryställchen aus. Die Krystalle blähen sich bei schwacher Hitze auf und schmelzen bei Rotglut zu einer glasigen Masse. Es folgen die Analysen von zwei verschiedenen Präparaten.

- I. 0.5970 g Substanz verloren beim Erhitzen 0.1740 g $H_2O = 29.14\%$ H_2O .
 II. 0.7199 g Substanz verloren beim Erhitzen 0.2071 g $H_2O = 28.77\%$ H_2O .
 I. 0.5930 g Substanz ergaben 0.1310 g $Zn = 0.1630$ g $ZnO = 27.49\%$ ZnO ,
 0.5152 g Substanz ergaben 0.2980 g $Mg_2P_2O_7 = 0.1899$ g $P_2O_5 = 36.88\%$ P_2O_5 .
 II. 0.6322 g Substanz ergaben 0.1404 g $Zn = 0.1748$ g $ZnO = 27.64\%$ ZnO .

			Mittel:
H_2O	29.14	28.77	28.95 %
P_2O_5	36.88		36.88
ZnO	27.49	27.64	27.57
Na_2O (aus der Differenz)			6.60

Das Verhältnis von P_2O_5 zu $\underline{ZnO + Na_2O}$ ergibt sich zu 1 : 1.70, während es bei einem Trimetaphosphate 1 : 1 sein müßte.

Cadmiumsalz.

Während es nicht gelang, durch Einwirkung von Lösungen des Natriumtrimetaphosphats auf schwefelsaure, beziehungsweise essigsaure Salze des Kupfers und Zinks Trimetaphosphate herzustellen, indem wahrscheinlich die freie Säure die Bildung von Metaphosphaten hindert und zur Bildung von Pyrophosphaten Veranlassung giebt, so war es möglich, ein trimetaphosphorsaures Salz des Cadmiums herzustellen und in der Konstitution des erhaltenen Doppelsalzes einen fernerer Anhaltspunkt für die Annahme der Dreiwertigkeit der Trimetaphosphorsäure zu bieten. Um die Gegenwart einer

¹ Zu demselben Ergebnis gelangt auch v. KNORRE. *Zeitschr. anorg. Chem.* **24** (1900), 387, während TAMMANN auch hier ein Trimetaphosphat erhalten haben will; allerdings ist die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werten keine befriedigende.

freien Säure auszuschließen, wurde ausgegangen von Natriumtrimetaphosphat und Cadmiumjodid. Zu einer Lösung von ungefähr 10 g Natriumtrimetaphosphat wurde eine konzentrierte Lösung von ca. 8 g Cadmiumjodid zugesetzt. Die Flüssigkeit bleibt klar, erst auf Zusatz von Alkohol fällt ein weißer, flockiger Niederschlag, dieser wurde abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen, um das entstandene Natriumjodid vollständig in Lösung zu bringen und endlich getrocknet. Das entstandene Salz, welches wie die meisten Metaphosphate in Alkohol unlöslich, in Wasser schwer löslich ist, wurde auf Abwesenheit von Jod und Schwefelsäure (denn das Cadmiumjodid war aus Cadmiumsulfat und Jodkalium dargestellt worden) geprüft, die nicht nachgewiesen werden konnten.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, daß aus der schwach salzsauren Lösung des Salzes das Cadmium mit Schwefelwasserstoff bei 60° ausgefällt und als Cadmiumsulfid gewogen wurde. Aus dem Filtrat wurde zunächst der Schwefelwasserstoff durch anhaltendes Kochen entfernt und dann Metaphosphorsäure und Natrium auf die früher beschriebene Weise bestimmt.

I. 0.5040 g Substanz ergaben 0.0947 g CdS = 0.0842 g CdO = 16.70 % CdO u.
0.4416 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 0.2815 g P_2O_5 = 55.82 % P_2O_5 und
0.2080 g Na_2SO_4 = 0.0909 g Na_2O = 18.03 % Na_2O .

II. 0.4072 g Substanz ergaben 0.0790 g CdS = 0.0691 g CdO = 16.98 % CdO,
0.6250 g Substanz ergaben 0.5440 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 0.3468 g P_2O_5 =
55.49 % P_2O_5 .

Das Verhältnis $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{CdO} + \text{Na}_2\text{O}$ ist 1 : 1 (genauer 1 : 1.07), daher ist das Salz ein Trimetaphosphat, und das Verhältnis $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{CdO}$ ist 3 : 1 (genauer 3.007 : 1), daher liegt ein Doppelsalz vor, in welchem $\frac{1}{3}$ der Base durch Natrium und $\frac{1}{3}$ durch Cadmium vertreten sind. Annähernd stimmen die gefundenen Zahlen auf die Formel $\text{CdNa}_4(\text{PO}_3)_6 + 4 \text{H}_2\text{O}$.

Hexametaphosphat.

Zur Darstellung des Natriumhexametaphosphats, dessen Dissoziation in wässriger Lösung behufs Bestimmung seiner Molekulargröße untersucht werden sollte, wurde das Phosphorsalz $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$ benützt. Dieses wurde langsam bis zum Schmelzen erhitzt und dann sehr rasch erkalten gelassen. Dabei bildet sich das amorphe, glasige metaphosphorsaure Natrium, welches nach seinem Entdecker „GRAHAM'sches Salz“¹ genannt wird.

¹ GRAHAM, *Pogg. Ann.* **32** (1834), 33.

Das erhaltene Salz hatte nicht die richtige Zusammensetzung, wie die Analysen zeigen.

	Berechnet:	Gefunden:	
P ₂ O ₅	69.57	66.76	66.84 %
Na ₂ O	30.43	28.88	

Die erhaltenen Werte für Phosphorsäure und Natron sind durchweg zu klein, denn das Salz enthielt noch Ammoniak, wie sich leicht nachweisen liefs.¹

Um diesen Ammoniakgehalt zu vermeiden, wurde als Ausgangsmaterial ein Phosphat gewählt, welches keinen Ammoniak enthält, nämlich das saure Natriumpyrophosphat. Dieses wird nach dem von v. KNORRE² angegebenen Verfahren dargestellt, indem man das gewöhnliche Natriumpyrophosphat in siedend heifs gesättigte Lösung bringt, Methylorange als Indikator zusetzt und die noch heifs gesättigte Lösung mit Salpetersäure bis zur eben eintretenden sauren Reaktion titriert, was man daran erkennt, dafs die Lösung Lachsfarbe annimmt. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich platte, hexagonale Säulen aus von der Zusammensetzung Na₂H₂P₂O₇ + 6H₂O.

1.2234 g Substanz verloren beim Erhitzen 0.4034 g H₂O = 32.97 % H₂O; berechnet 32.75 % H₂O.

Das saure Natriumpyrophosphat geht durch langsames Erhitzen, welches sich allmählich bis zur Rotglut steigert und rasches Erkalten durch Eintauchen des Platintiegels, in welchem man das Schmelzen vornimmt, in kaltes Wasser über in glasiges, amorphes Natriumhexametaphosphat und zwar quantitativ nach folgender Gleichung:

0.6038 g Substanz ergaben 0.6578 g Mg₂P₂O₇ = 0.4191 g P₂O₅ = 69.41 % P₂O₅
 0.5452 g Substanz ergaben 0.5892 g Mg₂P₂O₇ = 0.3754 g P₂O₅ = 68.85 % P₂O₅
 0.5096 g Substanz ergaben 0.5488 g Mg₂P₂O₇ = 0.3496 g P₂O₅ = 68.61 % P₂O₅
 0.4131 g Substanz ergaben 0.4444 g Mg₂P₂O₇ = 0.2831 g P₂O₅ = 68.53 % P₂O₅
 0.5468 g Substanz ergaben 0.5878 g Mg₂P₂O₇ = 0.3745 g P₂O₅ = 68.49 % P₂O₅.

¹ Wie langsam das Phosphorsalz beim Erhitzen seinen Ammoniakgehalt vollständig verliert, ist neuerdings durch v. KNORRE (*Z. anorg. Chem.* **24**, 388 bis 390) nachgewiesen worden.

² *Zeitschr. angew. Chem.* **1892**, 641.

P ₂ O ₅ berechnet:	69.57 %
gefunden:	69.41
	68.85
	68.61
	68.53
	68.49

Die erste Analysenzahl rührt von einem Präparat her, welches eben dargestellt, sofort in Wasser gelöst und analysiert worden war, während die anderen Analysenzahlen von Präparaten herrühren, welche längere Zeit aufbewahrt waren; die zu gering gefundenen Werte von P₂O₅ lassen sich dadurch erklären, daß das hexametaphosphorsaure Natrium sehr leicht Wasser aus der Luft anzieht und sich äußerlich mit einer Schichte von Pyrophosphat umgibt nach folgender Reaktionsgleichung:

Die wässerige Lösung des frisch dargestellten Präparates giebt mit Zinkacetat keinen Niederschlag, wenn man aber das Salz nur kurze Zeit an der Luft stehen läßt, und dann in kaltem Wasser löst, so erhält man mit Zinkacetat einen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Zink, welcher auf das Vorhandensein von Pyrophosphat in der wässerigen Lösung des Hexametaphosphats deutet, desgleichen liefert die Lösung des reinen hexametaphosphorsauren Natriums nach längerem Stehen auf Zusatz von Zinkacetat einen Niederschlag.

Die Leitfähigkeiten wurden gemessen von λ_{32} ab. Zu diesem Zwecke wurde das Äquivalentgewicht 0.3189 g von frisch dargestelltem hexametaphosphorsauren Natrium in 100 ccm Wasser von 15° gelöst und sofort mit dieser Lösung möglichst rasch hinter einander die Messungen gemacht bei der Temperatur von 25° wie sämtliche früheren Messungen.

v	λ_1	λ_2	λ_3	λ
32	31.2	31.2	31.3	31.2
64	33.9	34.4	34.1	34.1
128	36.7	37.0	37.7	37.1
256	41.9	41.1	40.8	41.2
512	46.2	48.2		47.2
1024	53.7	53.2	53.4	53.4

$$\Delta = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 53.4 - 31.2 = 22.2.$$

TAMMAN erhielt für die Leitfähigkeiten von Na₆(PO₃)₆ folgende Werte:

v	$\lambda \cdot 10^8 t = 18.8$	v	$\lambda \cdot 10^7 t = 18.8$
1.66	190	213.3	361
3.33	210	426.7	407
6.66	231	853.3	443
13.3	253	1707	483
26.7	272	3413	520
53.3	297	6827	559
106.7	328		

Diese Werte wurden mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten $\beta = 0.021$ auf 25° reduziert und durch $\lambda \cdot 10^7$ ausgedrückt, während sie früher durch $\lambda \cdot 10^8$ von TAMMAN ausgedrückt waren.

v	$\lambda \cdot 10^7 t = 25^\circ$	v	$\lambda \cdot 10^7 t = 25^\circ$
1.66	21.4	213.3	40.7
3.33	23.6	426.7	45.8
6.66	26.0	853.3	50.0
13.3	28.6	1707	54.5
26.7	30.6	3413	58.6
53.3	33.5	6827	63.0
106.7	37.0		

Durch Interpolation ergeben sich die Werte:

		von mir gefunden
$v = 32$	31.2	31.2
$v = 1024$	58.9	53.4

Die Leitfähigkeitswerte von hexametaphosphorsaurem Natrium sind bedeutend geringer als die entsprechenden Werte für das Natriumtrimetaphosphat:

$$\begin{aligned}\lambda_{32} &\text{ für trimetaphosphorsaures Natrium} = 89.4, \\ \lambda_{32} &\text{ für hexametaphosphorsaures Natrium} = 31.2;\end{aligned}$$

es leitet daher Natriumhexametaphosphat den Strom viel schlechter als Natriumtrimetaphosphat.

Die von OSTWALD aus einer grossen Anzahl einbasischer anorganischer und organischer Sulfosäuren hergeleitete Regel: „Je zusammengesetzter das Anion ist, um so geringer ist auch seine Leitfähigkeit, d. h. die Geschwindigkeit seiner Bewegung“, diese Regel gilt auch für die Metaphosphorsäuren, wie die gefundenen Werte zeigen.

Man kann hier aus der Leitfähigkeit keinen Schluß auf die Molekulargröße des Salzes ziehen, weil hier ungewöhnlich früh eine Umsetzung eingetreten ist. Welcher Art diese Veränderung in dem Aufbau des Salzes ist, läßt sich ohne weiteres nicht bestimmen,

wahrscheinlich ist es, daß das Salz durch die überwiegende Wassermenge in saures phosphorsaures Natrium übergeht. Dafür spricht auch der Umstand, daß die Lösung des Salzes, mit welcher die Leitfähigkeit λ_{1024} bestimmt wurde, mit Zinkacetat bereits eine reichliche Fällung von pyrophosphorsaurem Zink gab.

Da die Hexametaphosphorsäure, wie aus diesen Beobachtungen hervorgeht, nur eine relativ geringe Beständigkeit besitzt, so ist es nicht möglich, aus der Differenz $A_{1024} - A_{32}$ einen Schluß auf die Molekulargröße des hexametaphosphorsauren Natriums zu ziehen; daher erscheint die Annahme einer Hexametaphosphorsäure im GRAHAM'schen Salze noch nicht als genügend begründet.

Während das Natriumtrimetaphosphat beim Erwärmen seiner Lösungen eine große Beständigkeit zeigt, so ist dies beim hexametaphosphorsauren Natrium nicht der Fall. Wenn man seine Auflösung in Wasser nur auf ca. 40° erhitzt, so giebt dieselbe bereits mit einer konzentrierten Zinkacetatlösung eine Trübung, welche mit steigender Temperatur zunimmt, ein Zeichen, daß die Bildung von pyrophosphorsaurem Natrium mit steigender Temperatur zunimmt.

Ebenso wie beim Trimetaphosphat wurden hier Versuche zur quantitativen Trennung von orthophosphorsaurem und hexametaphosphorsaurem Natrium gemacht, hatten aber kein günstiges Ergebnis.

Es wurde eine gegebene Menge von $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ und eine gegebene Menge von frisch dargestelltem $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$ in 300 ccm Wasser gelöst und ebenso analysiert wie bei der Trennung von orthophosphorsaurem und trimetaphosphorsaurem Natrium.

1. Versuch.

0.4072 g $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$,
0.7312 g $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$.

Die erste Fällung gab 0.1860 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.1185$ g P_2O_5 , berechnet 0.0760 g P_2O_5 .

2. Versuch.

0.5694 g $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$,
0.3608 g $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$.

Die erste Fällung gab 0,2058 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.1311$ g P_2O_5 , berechnet 0.1063 g P_2O_5 .

3. Versuch.

0.5772 g $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$,

0.5466 g $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$.

Die erste Fällung gab 0.2320 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.1478$ g P_2O_5 berechnet 0.1077 g P_2O_5 .

Aus den erwähnten Versuchen folgt, daß eine Trennung von orthophosphorsaurem und hexametaphosphorsaurem Natrium nach dieser Methode nicht möglich ist. Der Grund liegt wahrscheinlich darin, daß hexametaphosphorsaures Natrium, wenn es nicht in grossem Überschuß vorhanden ist, mit Ammoniak einen Niederschlag erzeugt, der in Chlorammonium nicht quantitativ löslich ist.

Charlottenburg, Elektrochem. Laboratorium d. kgl. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juni 1901.