

auch schon von den beiden genannten Autoren (l. c.) beobachteten und (von Kehrmann) als halbchinoides Imonium-salz des Diphenyl-benzidins aufgefaßten, olivgrünen Produkt; die beim Zusatz der Säure eintretende Bildung des dunkelblauen *holo*-chinoiden Salzes ist dann analog der bekannten Zersetzung der *meri*-chinoiden Salze, z. B. des Wursterschen Rots, durch Mineralsäure in *holo*-chinoides Diimonium- und (farbloses) benzoides Di-ammonium-salz.

97. Julius Meyer und Anton Pawletta: Das Leitvermögen von Schwefelsäure-Phosphorsäure-Gemischen.

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 10. Januar 1927.)

Vor einiger Zeit hatte L. Pessel¹⁾ das elektrische Leitvermögen aufgekochter Lösungsgemische von Salz- oder Schwefelsäure einerseits, mit Meta- oder Pyro-phosphorsäure andererseits gemessen. Da diese beiden Phosphorsäuren beim Aufkochen, vor allem in Gegenwart von Mineralsäuren, rasch in die gewöhnliche Phosphorsäure, H_3PO_4 , übergehen, so handelte es sich bei den Pesselschen Versuchen schließlich nur um Gemische der letzteren Säure mit Salz- oder Schwefelsäure. Merkwürdigerweise zeigten nun von sieben aufgekochten, salzauren Pyro-phosphorsäure-Lösungen drei ein kleineres Leitvermögen als vor dem Aufkochen, während zwei der Lösungen ein nur wenig größeres Leitvermögen, als der Salzsäure allein zukam, aufwiesen.

Bei unserer Untersuchung über die sogenannte Pervanadinsäure²⁾ hatten wir nun Veranlassung gehabt, auch die Leitfähigkeit von Gemischen aus wässriger Schwefel- und Phosphorsäure zu messen, und waren dabei zu erheblich anderen Ergebnissen als Pessel gekommen. Inzwischen haben sich auch A. Kailan und J. Schroth³⁾ mit der Leitfähigkeit von Lösungsgemischen aus Phosphorsäure einerseits, aus Salz- oder Schwefelsäure andererseits beschäftigt und die Pesselschen Befunde ebenfalls nicht bestätigen können. Diese beiden Forscher erklären die abweichenden Ergebnisse Pessels durch Verunreinigungen seiner Lösungen mit Natriumsalzen, die sich in der als Ausgangsmaterial dienendem Pyro-phosphorsäure befanden, und sie finden weiter, daß sich die von ihnen beobachteten Leitfähigkeitswerte der auf andere Weise hergestellten Säuregemische in guter Übereinstimmung mit denen befinden, die sich unter Berücksichtigung der Zurückdrängung der Dissoziation der Phosphorsäure durch die stärkere Salz- oder Schwefelsäure auf Grund der Theorie der isohydrischen Lösungen berechnen lassen.

Die von uns zu den Leitfähigkeitsmessungen verwendete Phosphorsäure war durch passende Verdünnung einer käuflichen, chemisch reinen Säure von der Dichte 1.7 (gleich 87 % H_3PO_4) erhalten worden. Der Gehalt der verd. Lösungen ergab sich durch Titration gegen reinste Natronlauge mit Phenol-phthalein und mit Methylorange. Die von uns erhaltenen Leitfähigkeitswerte zeigen gute Übereinstimmung mit den Werten von Noyes⁴⁾,

¹⁾ L. Pessel, Monatsh. Chem. **43**, 601 [1922].

²⁾ Jul. Meyer und A. Pawletta, Ztschr. angew. Chem. **39**, 1284 [1926].

³⁾ A. Kailan und J. Schroth, Monatsh. Chem. **47**, 1 [1926].

⁴⁾ A. Noyes, Ztschr. physikal. Chem. **70**, 335 [1909]. Die Werte von Noyes sind im Kohlrausch-Holborn, 2. Aufl., S. 211, Tabelle 7c, irrtümlicherweise als äquivalentes, statt als molekulares Leitvermögen aufgenommen worden.

weniger gute mit denen anderer Forscher⁵⁾). So fanden wir bei 25° und bei einer Verdünnung von v = 10 das molekulare Leitvermögen 104.1, während Noyes den Wert 104 feststellte.

Aus sämtlichen Leitfähigkeitsmessungen geht mit Sicherheit hervor, daß in der gewöhnlichen Phosphorsäure eine mittelstarke Säure vorliegt. Wie außerdem ihr Verhalten gegen die Indicatoren beweist, hat diese Säure in erster Linie den Charakter einer einbasischen Säure, da das zweite und vor allem das dritte Wasserstoffatom nur in sehr geringem Maße als Wasserstoff-Ion abdissoziiert wird. Es liegt demnach in dem System Salzsäure-Phosphorsäure ein Gemisch aus einer starken und aus einer mittelstarken, einbasischen Säure vor, während das System Schwefelsäure-Phosphorsäure ein Gemisch aus einer starken, zweibasischen und aus einer mittelstarken, einbasischen Säure bildet. Die außerordentlich großen Unterschiede in der Stärke der verschiedenen Wasserstoffatome gehen aus Messungen von Abbott und Bray⁶⁾ hervor, nach denen die Ionisationskonstante der ersten Dissoziationsstufe der Phosphorsäure bei 18° $H_2PO_4^- + H^-$ gleich 1.1×10^{-2} , die der zweiten Stufe $HPO_4^{2-} + H^-$ gleich 1.95×10^{-7} und die der dritten Stufe $PO_4^{3-} + H^-$ gleich 3.6×10^{-13} ist. Die Dissoziationskonstante des Chlorwasserstoffs ist gleich 6×10^{-1} , die der ersten Dissoziationsstufe der Schwefelsäure $HSO_4^- + H^-$ nach C. Drucker⁷⁾ gleich 2.1×10^{-1} , die der zweiten Stufe $SO_4^{2-} + H^-$ gleich 1.7×10^{-2} . Noch deutlicher tritt die Verschiedenheit der Stärke der Phosphorsäure gegenüber den beiden andern Säuren zutage, wenn man ihre Dissoziationsgrade bei vergleichbaren Konzentrationen nebeneinander setzt. Nach A. A. Noyes beträgt der Dissoziationsgrad der 0.1-n. Lösungen von Salzsäure 0.90, der von Schwefelsäure 0.60, der von Phosphorsäure aber nur 0.13. Bei diesem Unterschied ist zu erwarten, daß die Dissoziation der Phosphorsäure nicht nur durch die bei weitem stärkere Salzsäure, sondern auch durch die Schwefelsäure zurückgedrängt wird. Die Leitfähigkeit der Gemische von Phosphorsäure mit den beiden andern Säuren darf also nach den Gesetzen der Dissoziationsbeeinflussung auf Grund des Massenwirkungsgesetzes nicht gleich der Summe der Leitfähigkeiten der beiden Komponenten in den entsprechenden Konzentrationen, sondern muß geringer sein. Jedoch kann die Leitfähigkeit des Säuregemisches niemals unter die Leitfähigkeit der reinen Salz- oder Schwefelsäure herabsinken, es sei denn, wie Pessel annahm, daß sich neue chemische Verbindungen von geringerer Leitfähigkeit bilden, was aber nicht anzunehmen ist.

Unsere Messungen sind in folgender Tabelle enthalten. Sämtliche Lösungen sind in Bezug auf den Phosphor der Phosphorsäure 0.005-normal. In Bezug auf die dreibasische Phosphorsäure müßte man die Lösungen also auch als 0.005-molar betrachten. Wie wir jedoch eben gesehen haben, hat die Phosphorsäure fast ausschließlich einbasischen Charakter, sodaß wir sie in Bezug auf die von ihr stammende Wasserstoff-Ionen-Konzentration ebenfalls als 0.005-normal ansehen dürfen. Das spezifische Leitvermögen dieser Phosphorsäure wurde zu $\kappa = 0.001292$ bestimmt. Diese Phosphorsäure wurde nun mit wechselnden Mengen Schwefelsäure versetzt, jedoch so, daß die P-Konzen-

⁵⁾ vergl. Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, 2. Auflage, S. 168, Tabelle 3b; S. 169, Tabelle 2; S. 177, Tabelle 3b; ferner Rosenheim und Bertheim, Ztschr. anorgan. Chem. **34**, 446, Tabelle X [1903].

⁶⁾ Abbott und Bray, Journ. Amer. chem. Soc. **31**, 729 [1909].

⁷⁾ C. Drucker, Ztschr. physikal. Chem. **96**, 307 [1920].

tration stets 0.005-normal blieb. Für die Leitfähigkeiten ergaben sich dabei die in folgender Tabelle enthaltenen Werte.

Tabelle.

a	b	c	d	e	f	g	h %
—	—	—	0.001292	0.001292	0.001292	—	75
0.0025	1:0.5	0.000970	0.001292	0.002262	0.002035	0.000227	23
0.005	1:1	0.001806	0.001292	0.003098	0.002759	0.000339	17
0.01	1:2	0.003362	0.001292	0.004654	0.004102	0.000552	12
0.02	1:4	0.006209	0.001292	0.007501	0.006782	0.000719	8.5
0.05	1:10	0.01370	0.001292	0.014992	0.01416	0.000832	5.4

In dieser Tabelle bedeutet a die Normalität der Schwefelsäure in dem Säuregemisch, b das Verhältnis der Normalitäten der Wasserstoff-Ionen aus der Phosphorsäure und aus der Schwefelsäure, c die spezifische Leitfähigkeit der reinen Schwefelsäure-Lösung, d die der reinen Phosphorsäure-Lösung, e = c + d die additiv berechnete Leitfähigkeit des Säuregemisches, f die tatsächlich beobachtete Leitfähigkeit, g = f — e die Abnahme der Leitfähigkeit.

Obwohl also die beobachtete Leitfähigkeit der Säuregemische mit steigenden Schwefelsäure-Mengen gegenüber der Summe der Leitfähigkeiten erheblich abnimmt, geht sie niemals unter die Leitfähigkeit der reinen Schwefelsäure herunter, wie es Pessel bei seinen $\text{HCl-H}_3\text{PO}_4$ -Lösungen beobachtet hatte. Die Theorie der isohydrischen Lösungen zeigt uns, in welchem Maße die Dissoziation der beiden Säuren gegenseitig beeinflußt wird. Unter der Rubrik h der Tabelle steht der Dissoziationsgrad der Phosphorsäure in den

Säuregemischen in Prozenten, berechnet nach der Formel $\beta_1/\alpha_1 = \sqrt{1 + \frac{k_2 \cdot c_2}{k_1 \cdot c_1}}$,

in der β_1 den Dissoziationsgrad der einen reinen Säurelösung, α_1 den derselben Säure in Gegenwart der zweiten Säure, k_1 und k_2 die Dissoziationskonstanten und c_1 und c_2 die Konzentrationen der beiden Säuren in dem Säuregemische sind. Wie man sieht, wird die Dissoziation der Phosphorsäure, die bei der starken Verdünnung in der reinen, wäßrigen Lösung ziemlich erheblich, nämlich = 75 % ist, durch die stärkere Schwefelsäure ziemlich weitgehend zurückgedrängt. Umgekehrt wird aber der Dissoziationsgrad der Schwefelsäure durch die schwächere Phosphorsäure nur unwesentlich beeinflußt, wie eine entsprechende Rechnung lehrt. Nimmt man an, daß der Rückgang des Dissoziationsgrades der Phosphorsäure auch das Leitvermögen dieser Säure beeinflußt und in roher Annäherung wohl proportional der Zurückdrängung verringert, so kommt man zu Leitfähigkeits-Verminderungen, die von 0.000892 — 0.001198 gehen, gegenüber den in Rubrik g beobachteten Werten von 0.000227 — 0.000832. Wenngleich diese Übereinstimmung nur sehr angenähert ist, geht immerhin aus ihr deutlich hervor, daß in dem Säuregemisch $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ eine ganz normale gegenseitige Beeinflussung der Dissoziationsverhältnisse stattfindet, daß aber im Gegensatz zu den Ansichten Pessels eine chemische Umsetzung zwischen den beiden Säuren nicht angenommen werden kann.