



# **Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie**

Qualitative Analyse

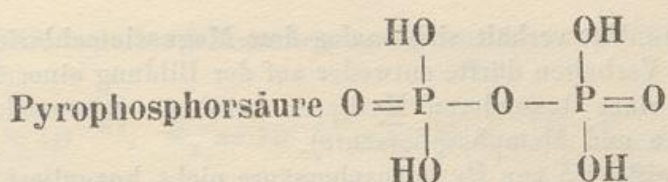
**Treadwell, Frederick P.**

**Leipzig [u.a.], 1948**

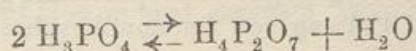
Pyrophosphorsäure

---

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

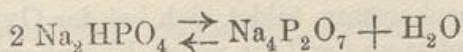


Die vierwertige Pyrophosphorsäure entsteht durch Erhitzen der Orthophosphorsäure auf 213° C nach:



Beim Stehen der wässerigen Lösung, rascher beim Kochen derselben erfolgt wieder Wasseraufnahme zur Rückbildung der Phosphorsäure. Die Pyrophosphorsäure bildet eine weiche glasige Masse. In wässeriger Lösung ist sie eine mittelstarke Säure mit ausgesprochen stufenweiser Dissoziation. Die vier Konstanten sind:  $K_1 = 1.4 \cdot 10^{-1}$ ;  $K_2 = 1.1 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_3 = 2.9 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_4 = 3.6 \cdot 10^{-9}$ . Danach reagiert das Ion  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{''}$  neutral gegen Methylorange, das Ion  $\text{HP}_2\text{O}_7^{'''}$  neutral gegen Phenolphthalein.

Die Salze der Pyrophosphorsäure erhält man durch Glühen der sekundären Phosphate:



Löslichkeitsverhältnisse. Die Pyrophosphate der Alkalien sind löslich in Wasser, alle übrigen, besonders solche von vierwertigen Ionen sind darin schwer bis unlöslich. In Mineralsäure lösen sich alle Pyrophosphate, viele auch leicht in überschüssigem Pyrophosphat<sup>1)</sup>.

### Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Natriumpyrophosphat.

1. Schwefelsäure gibt keine sichtbare Reaktion.
2. Silbernitrat fällt flockiges, weißes  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , löslich in Ammoniak und Salpetersäure.
3. Bariumchlorid gibt einen flockigen, weißen Niederschlag unlöslich in Essigsäure, löslich in Mineralsäuren (Unterschied von Phosphorsäure).
4. Magnesiumchlorid erzeugt in der Kälte eine weiße Fällung, löslich in Essigsäure. Bei längerem Erhitzen der essigsauren Lösung auf dem Wasserbad wird alle Pyrophosphorsäure als Magnesiumsalz gefällt und löst sich dann auch beim Abkühlen nicht mehr in der Essigsäure, dagegen in überschüssigem Pyrophosphat.

<sup>1)</sup> Über die Löslichkeitsverhältnisse weiterer Pyrophosphate orientiert R. Schenck in Abegg, Handbuch III, 3, S. 445.



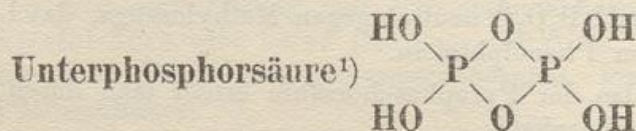
5. Zinksulfat verhält sich analog dem Magnesiumchlorid. Dieses merkwürdige Verhalten dürfte entweder auf der Bildung einer isomeren Form oder eines besonderen Hydrates beruhen (Unterschied von Phosphorsäure und Metaphosphorsäure).

6. Eiweiß wird von Pyrophosphorsäure nicht koaguliert (Unterschied von Metaphosphorsäure).

7. Ammonmolybdat erzeugt in der Kälte keine Fällung. Schon nach kurzem Erwärmen aber ist genügend Phosphorsäure gebildet, um Gelbfärbung und bald darauf Fällung von Ammonphosphormolybdat zu geben.

### Reaktionen auf trockenem Wege.

Beim Schmelzen mit Soda gehen die Pyrophosphate in Orthophosphate über:



Die Unterphosphorsäure bildet sich bei der Oxydation von feuchtem, weißem Phosphor an der Luft neben Phosphorsäure, phosphoriger und unterphosphoriger Säure. Reichliche Mengen davon entstehen aber nur bei einer Temperatur von ca. 5° C. Aus dem Gemisch der Säuren kristallisiert das relativ schwer lösliche Natriumsubphosphat allein aus.

Außerdem entsteht Unterphosphorsäure bei der Oxydation des weißen Phosphors mit Silbernitrat und Kupfernitrat.

Für die Darstellung eignet sich besonders die Methode von Probst<sup>2)</sup>. Man trägt in eine Lösung von 0.2 Molen NaOH und 1.5 Molen Natriumhypochlorid im Liter roten Phosphor portionenweise bei 5° C ein und isoliert das Natriumsalz. Wichtig ist dabei genaues Einhalten der Konzentrations- und Temperaturverhältnisse.

Eigenschaften. Die Unterphosphorsäure ist ein viel schwächeres Reduktionsmittel als die phosphorige und unterphosphorige Säure.

Die weitgehende Analogie in der elektrischen Leitfähigkeit von Lösungen der Unterphosphorsäure und der Pyrophosphorsäure sowie kryoskopische Messungen an Unterphosphorsäurelösungen sprechen für die bimolekulare Formel  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Endgültig bewiesen wird diese Formel durch Aufnahme der Neutralisationskurve, aus der deutlich ersichtlich ist, daß die Unterphosphorsäure vierbasisch ist<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Die Unterphosphorsäure wurde von Salzer entdeckt. A. 187, 322 (1877), 194, 30 (1878), 211, 26 (1882).

<sup>2)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 179, 155—60 (1929).

<sup>3)</sup> W. D. Treadwell und G. Schwarzenbach, Helv. 11, 405 (1929).