

Beitrag zur Kenntnis der Natriummetaphosphate. II

W. TEICHERT

Ängvärmeinstitutet, Ingeniörsvetenskapsakademien, Stockholm, Schweden

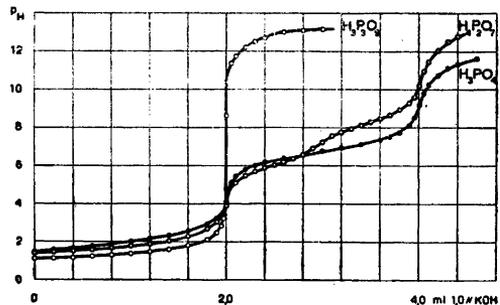
Im Anschluss an eine kürzlich veröffentlichte Untersuchung über Natriummetaphosphate¹ wurde die Hydratation der Trimetaphosphorsäure und der Polymetaphosphorsäuren studiert, um möglicherweise an Hand der Spaltprodukte Rückschlüsse auf die Konstitution der Metaphosphat-Anionen ziehen zu können.

Die analytischen Methoden zur Bestimmung der bei der Hydratation entstehenden Anionen nebeneinander sind jedoch ziemlich umständliche Operationen und mit Mängeln behaftet, die eine exakte Bestimmung kaum zulassen sondern nur Näherungswerte ergeben. Es erschien daher zweckmässiger, einen anderen Weg zu gehen, besonders weil man es hierbei teilweise mit äusserst instabilen Gebilden zu tun hat.

Die verschiedenen Phosphorsäuren unterscheiden sich in Bezug auf den Verlauf der pH-Kurven bei der potentiometrischen Titration mit Lauge. In Fig. 1 sind die Titrationskurven von Meta-, Ortho- und Pyrophosphorsäure wiedergegeben. Metaphosphorsäure ergibt eine Kurve, welche charakteristisch ist für eine starke Mineralsäure mit nur *einer* Dissoziationskonstante für sämtliche H⁺-Ionen, während die Kurve der Ortho- und Pyrophosphorsäure zwei deutlich ausgeprägte Potentialsprünge aufweist. Der zweite Potentialsprung mit einem Äquivalenzverhältnis Na₂O : P₂O₅ = 2 : 1 liegt bei Orthophosphorsäure bei pH ≈ 9,5 und bei Pyrophosphorsäure bei pH ≈ 10,8. Pyrophosphorsäure hat darüber hinaus noch einen schwachen Potentialsprung bei pH ≈ 7 und einem Äquivalenzverhältnis Na₂O : P₂O₅ = 1,5 : 1.

Der Verlauf der Hydratation und Spaltung der Metaphosphorsäuren wurde mit Hilfe von Vergleichstitrationen an Modellösungen, d. h. Mischungen von frisch-hergestellter 0,1 *N* Metaphosphorsäure, 0,1 *M* Ortho- und 0,05 *M* Pyrophosphorsäure, studiert, da es sich schon bei der oben genannten Untersuchung erwiesen hatte, dass bei der Hydratation der Metaphosphorsäuren nur teilweise Orthophosphat gebildet wird, und der höhere pH-Wert des

Fig. 1. Potentiometrische Titration von
 0,1 N $H_3P_3O_9$, 0,1 M H_3PO_4 und
 0,05 M $H_4P_2O_7$.



zweiten Potentialsprunget bei der potentiometrischen Titration von hydratisierter Metaphosphorsäure deutete darauf hin, dass der grössere Anteil der Spaltprodukte auf den totalen Phosphorgehalt der Lösung bezogen von Pyrophosphorsäure ausgemacht wurde. Dies geht auch aus Bell's² Untersuchungen an den Natriumsalzen dieser Säuren hervor. Bei der Hydratation von Trimetaphosphorsäure wurde für die gebildete Orthophosphorsäure analytisch ein Endwert von ca 33 % des totalen Phosphorgehaltes gefunden, während bei einer Polymetaphosphorsäure der entsprechende Wert bei ca 42 % lag. Auf Grund des pH-Verlaufs bei der potentiometrischen Titration von Metaphosphorsäuren bei verschiedenen Zeitpunkten nach der Darstellung war also anzunehmen, dass die Differenz zu 100 % in Form von Pyrophosphorsäure vorliegt, zumal da diese Säure bei Raumtemperatur ziemlich beständig ist und nur langsam in Orthophosphorsäure umgewandelt wird.

Parallel mit den Titrationen von Metaphosphorsäuren mit verschiedenem Alterungsgrad wurden Modellösungen titriert, welche ausser dem durch kolorimetrische Phosphat-Bestimmung ermittelten Orthophosphorsäuregehalt in Form von 0,1 M Lösung das diesem Wert entsprechende Volumen 0,05 M Pyrophosphorsäure enthielten, während der Rest zu 100 % aus frisch-bereiteter Metaphosphorsäure bestand. Das Verhältnis Meta- : Ortho- : Pyrophosphorsäure wurde für die verschiedenen Zeitpunkte aus den Zeit-Konzentrationsdiagramm für die Bildung von Orthophosphorsäure, welches in Fig. 2 wiedergegeben ist, ermittelt.

Zur Herstellung dieser Säuregemische wurde die Ionenaustausch-Methode angewendet, und zwar wurden die den Säuren entsprechenden analysen-reinen Natriumsalze eingewogen, in dest. Wasser gelöst, durch eine mit H^+ -Ionen gesättigte Ionenaustauscherschicht geschickt und die erhaltenen Säuren unmittelbar mit 1,0 N KOH potentiometrisch titriert.

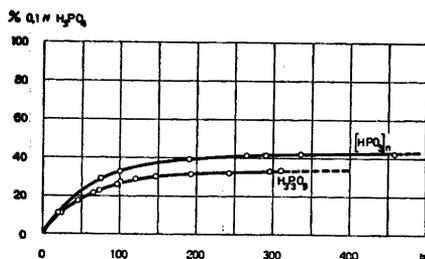


Fig. 2. Bildungsgeschwindigkeit von Orthophosphorsäure bei der Hydratation von Trimeta- und Polymetaphosphorsäure.

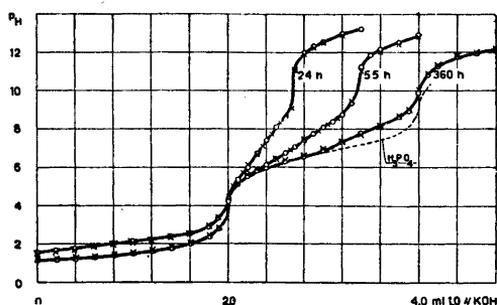


Fig. 3. Vergleichstitrations von Trimetaphosphorsäure verschiedenen Alterungsgrades und der entsprechenden Modelllösungen. \circ 0.1 N Trimetaphosphorsäure bei verschiedenem Alterungsgrad. \times Modelllösung (0,1 N $H_3P_3O_9$ + 0,1 M H_3PO_4 + 0,05 M $H_4P_2O_7$).

TRIMETAPHOSPHORSÄURE

Zum Vergleich mit den für Trimetaphosphorsäure bei verschiedenen Alterungsgraden erhaltenen Titrationsdiagrammen wurden Modelllösungen titriert, deren Zusammensetzung aus dem für das entsprechende Alter dieser Säuren bestimmten Orthophosphorsäuregehalt berechnet wurden unter der Annahme, dass der Anteil der gebildeten *Pyrophosphorsäure* ca doppelt so gross ist wie der für *Orthophosphorsäure* analytisch bestimmte Wert. Die procentuale Zusammensetzung dieser Lösungen geht aus Tabelle 1 hervor.

Tabelle 1. Zusammensetzung der Modelllösungen.

Alter der Trimetaphosphorsäure h	0,1 N $H_3P_3O_9$	0,1 M $H_3P O_4$	0,05 M $H_4P_2O_7$
	%	%	%
24	66,4	11,2	22,4
55	33	22	45
360	0	35	65

Tabelle 2 gibt ein Beispiel einer derartigen Vergleichstiteration von hydratisierter Trimetaphosphorsäure und der entsprechenden Modelllösung. Fig. 3 zeigt den Potentialverlauf dieser Titrations graphisch. Bei sämtlichen Titrations wurden 20 ml Säure vorgelegt und mit 1,0 N KOH titriert. Die zweite Decimale der pH-Werte ist visuell geschätzt.

Tabelle 2. Potentiometrische Titration von $H_3P_3O_9$ (55 h).

$H_3P_3O_9$		Modellösung	
ml 1,0 N KOH	pH	ml 1,0 N KOH	pH
0	1,20	0	1,22
0,4	1,31	0,2	1,30
0,8	1,50	0,6	1,46
1,2	1,75	1,0	1,67
1,6	2,15	1,4	2,00
1,8	2,55	1,8	2,71
1,9	2,94	1,9	3,19
2,0	4,30	2,0	4,40
2,1	5,10	2,1	5,10
2,2	5,50	2,2	5,60
2,4	6,08	2,3	5,89
2,6	6,70	2,5	6,38
2,7	7,01	2,65	6,86
2,8	7,38	2,8	7,49
3,0	8,04	2,95	7,88
3,2	8,69	3,05	8,18
3,3	9,33	3,15	8,48
3,4	11,20	3,3	9,41
3,5	11,80	3,4	11,00
3,8	12,50	3,6	11,96
4,0	12,90	3,8	12,40

Die in Fig. 3 wiedergegebenen potentiometrischen Titrations zeigen, dass die für hydratisierte Trimetaphosphorsäuren erhaltenen Kurvenzüge praktisch identisch sind mit denjenigen, welche für die entsprechenden Modellösungen ermittelt wurden. Die Hydratation der Metaphosphorsäure geht also parallel mit einer Spaltung, und die Zerfallsprodukte stehen in einem ganz bestimmten Mengenverhältnis zu einander. Es ergibt sich hieraus weiterhin, dass man mit Hilfe der potentiometrischen Titration die Zerfallsgeschwindigkeit bestimmen kann, welche durch die Verschiebung des zweiten Potentialsprunges bei $pH \approx 10,2$ zum Ausdruck kommt. Der procentuale Anteil an unzersetzter Metaphosphorsäure in einem derartigen Gemisch errechnet sich nach Gleichung (1). Hierin bedeutet a den Laugenverbrauch bis zum ersten Potentialsprung und b die Differenz zwischen ersten und zweiten Potentialsprung.

$$\frac{(a - b) \cdot 100}{a} = \% H_3P_3O_9 \quad (1)$$

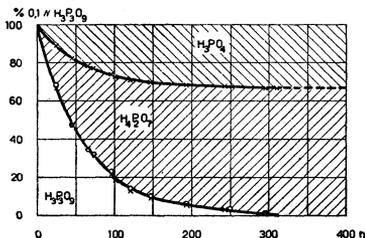


Fig. 4. Spaltung von Trimetaphosphorsäure in Ortho- und Pyrophosphorsäure bei Raumtemperatur.

- % 0,1 N Trimetaphosphorsäure, best. d. potentiometr. Titration
- × % 0,1 M Orthophosphorsäure (kolorimetr.) + 0,05 M Pyrophosphorsäure (ber.)

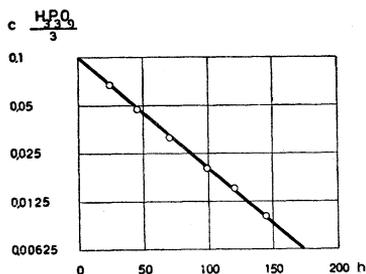


Fig. 5. Zerfallsgeschwindigkeit von Trimetaphosphorsäure.

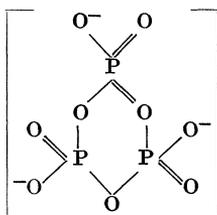
Fig. 4 gibt den auf diese Weise ermittelten Zerfall der Trimetaphosphorsäure bei Raumtemperatur und die kolorimetrisch bestimmte Bildungsgeschwindigkeit von Orthophosphorsäure und der zugehörigen Pyrophosphorsäure wieder. Es zeigt sich, dass der Zerfall von $H_3P_3O_9$ parallel geht mit der Bildung von Ortho- und Pyrophosphat-Anionen. Auf Grund des nach Gleichung (1) bestimmten Konzentrationsabfalles wurde für Trimetaphosphorsäure die Zerfallskonstante graphisch aus dem in Fig. 5 wiedergegebenen Konzentrations-Zeit-Diagramm ermittelt. In Fig. 5 ist der Verlauf von $\log c$ gegen die Zeit aufgetragen, und man ersieht aus dem Verlauf der Kurve, dass es sich hierbei um eine Reaktion erster Ordnung handelt. Die Halbwertszeit ist praktisch konstant und beträgt im Mittel = 43,5 h. Die Zerfallskonstante ergibt sich bei Raumtemperatur nach Gleichung (2).

$$k = \frac{-2,303 \log \frac{1}{2}}{t_{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

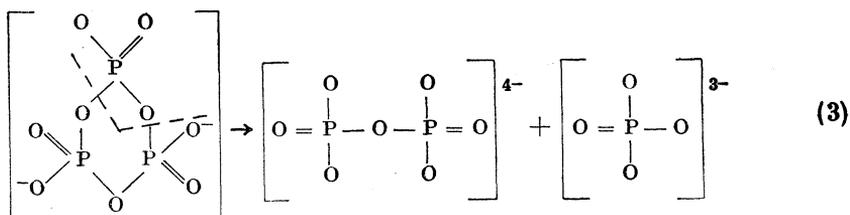
$$k = \frac{0,693}{43,5} = 0,0159 \text{ h}^{-1}$$

Konstitution des Trimetaphosphat-Anions

Von den für das Trimetaphosphat-Anion möglichen Konstitutionsformeln steht die Ringstruktur etwa in Form eines Sechs-Ringes mit drei koordinativ 4-wertigen Phosphor-Atomen am besten mit den Eigenschaften dieses Anions in Übereinstimmung.



So haben z. B. sämtliche H^+ -Ionen der Säure die gleiche Dissoziationskonstante. Das Anion zeigt *keine* ausgeprägte Tendenz zur Bildung stabiler Komplexverbindungen mit Schwermetall-Ionen. Aus wässriger Lösung kristallisiert das Natriumsalz als Hexahydrat. Bei der Aufspaltung des Ringes bildet sich Ortho- und Pyrophosphorsäure gemäss Gleichung (3). In der von Caglioti³ und Mitarbeitern für das Natriumtrimetaphosphat-Hexahydrat gefundenen Kristallstruktur bilden je drei $(PO_3)^-$ -Gruppen ebenfalls eine Einheit in Form eines derartigen P_3O_9 -Sechs-Ringes.



POLYMETAPHOSPHORSÄUREN

Die aus Grahamschen Salzen durch Ionenaustausch dargestellten Polymetaphosphorsäuren weisen bezüglich ihres Verhaltens bei der potentiometrischen und konduktometrischen Titration mit Lauge grosse Ähnlichkeit mit Trimetaphosphorsäure auf. Es liegt daher die Annahme nahe, dass es sich bei der Spaltung dieser Säuren um eine analoge Reaktion handelt.

Auf Grund der kolorimetrisch ermittelten Bildungsgeschwindigkeit von Orthophosphorsäure bei der Hydratation einer Polymetaphosphorsäure, welche aus einem auf ca $750^\circ C$ erhitzten Grahamschen Salz dargestellt worden war, mit einem Endwert von ca 42 % $0,1 M H_3P O_4$, wurde unter der Annahme, dass der Rest aus $0,05 M H_4P_2O_7$ besteht, parallel mit der Metasäure von verschiedenem Alterungsgrad die entsprechenden Modellösungen potentiometrisch titriert. In Tabelle 4 sowie in Fig. 6 sind derartige Vergleichstitionen wiedergegeben, aus welchen hervorgeht, dass es auch bei der Hydratation von Polymetaphosphorsäure möglich ist, den Reaktionsverlauf an Hand

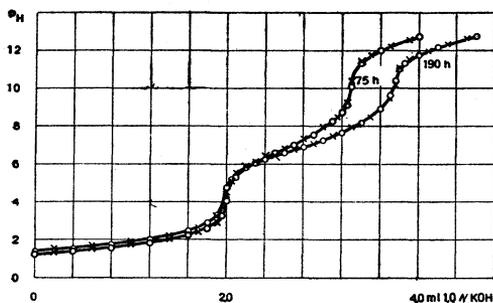


Fig. 6. Vergleichstitrationen einer Polymetaphosphorsäure verschiedenen Altersgrades und der entsprechenden Modellösungen.

○ 0,1 N Polymetaphosphorsäure bei verschiedenem Altersgrad.

× Modellösung (0,1 N $[\text{HPO}_3]_n$ + 0,1 M H_3PO_4 + 0,05 M $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$)

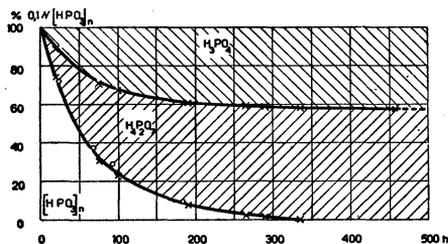


Fig. 7. Spaltung einer Polymetaphosphorsäure in Ortho- und Pyrophosphorsäure bei Raumtemperatur.

○ . . . % 0,1 N Polymetaphosphorsäure, best. d. potentiometr. Titration.

× . . . % 0,1 M Orthophosphorsäure (kolorimetr.) + 0,05 M Pyrophosphorsäure (ber.)

solcher Modellversuche zu rekonstruieren. Fig. 7 zeigt den durch potentiometrische Titration ermittelten Zerfall einer Polymetaphosphorsäure und die Bildungsgeschwindigkeit von Ortho- und Pyrophosphorsäure.

Tabelle 3. Zusammensetzung der Modellösungen.

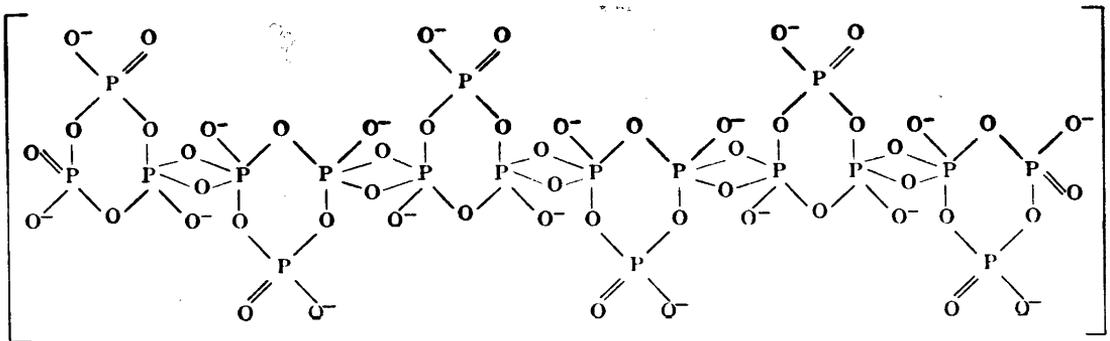
Alter der Polymetaphosphorsäure h	0,1 N $[\text{HOP}_3]_n$ %	0,1 M $\text{H}_3\text{P O}_4$ %	0,05 M $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ %
75	35	27	38
190	12	37	51

Der Umstand, dass bei der Hydratation einer Polymetaphosphorsäure der Anteil der gebildeten Orthophosphorsäure ca 42 % des gesamten in der Lösung vorhandenen Phosphors ausmacht, also einen höheren Wert erreicht als bei Trimetaphosphorsäure, deutet darauf hin, dass beim Zerfall der hochpolymeren Anionen die Spaltungsreaktion einen etwas anderen Verlauf nimmt. Andererseits muss man auf Grund der reversiblen Umwandlung von Trimetaphosphat in Polymetaphosphat vermuten, dass das Trimetaphosphat-Anion die Elementargruppe des Polymetaphosphat-Anions darstellt, zumal da sich

Tabelle 4. Potentiometrische Titration von $[HPO_3]_n$ (75 h).

$[HPO_3]_n$		Modellösung	
ml 1,0 N KOH	pH	ml 1,0 N KOH	pH
0	1,29	0	1,31
0,4	1,40	0,2	1,35
0,8	1,60	0,6	1,52
1,2	1,86	1,0	1,73
1,6	2,27	1,4	2,02
1,8	2,61	1,7	2,38
1,9	2,95	1,9	2,90
2,0	4,08	2,05	5,12
1,95	3,30	2,0	4,54
2,1	5,30	2,2	5,83
2,3	6,04	2,4	6,40
2,5	6,60	2,6	6,82
2,7	7,00	2,8	7,32
2,9	7,55	3,0	8,00
3,1	8,27	3,15	8,50
3,2	8,75	3,25	9,31
3,25	9,15	3,3	10,38
3,3	10,10	3,4	11,45
3,4	11,35	3,5	11,77
3,6	12,00	3,7	12,18
4,0	12,75	3,9	12,53

die beiden Säuren auch betreffs der Hydratationsgeschwindigkeit sehr ähnlich verhalten. Nimmt man also an, dass die Polymetaphosphat-Anionen durch eine Aneinanderreihung von Trimetaphosphat-Sechsringen entstehen, kommt man zu folgender Konstitutionsformel:



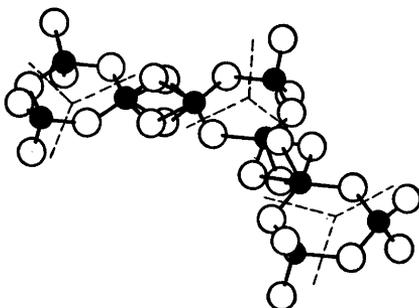


Fig. 8. Vermutlicher räumlicher Bau und Spaltungsschema der Polymetaphosphat-Anionen.

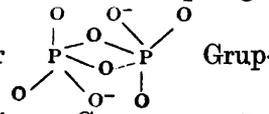
Die Länge der Kette variiert mit der Darstellungstemperatur des Graham'schen Salzes und auch Verzweigungen sind hierbei denkbar. Es muss weiterhin als wahrscheinlich angesehen werden, dass diese Anionen bezüglich der sterischen Anordnungen der Elementargruppen ziemlich unregelmässig aufgebaute Körper darstellen, was durch ihre Tendenz zur Bildung glasartig erstarrender Schmelzen und dem Unvermögen zur Bildung kristalliner Fällungen zum Ausdruck kommt. In Fig. 8 wird gezeigt, wie man sich etwa den räumlichen Aufbau dieser Makro-Anionen und die Spaltung in die Komponenten vorzustellen hat. Bei der Spaltung der Polymetaphosphat-Anionen gehen die koordinativ 4-wertigen P-Atome in Orthophosphat-Ionen über, während je zwei koordinativ 6-wertige P-Atome zu Pyrophosphat hydratisiert werden.

Das Verhältnis der bei der Spaltung gebildeten $(\text{PO}_4)^{3-}$ und $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ -Ionen zu einander würde sich dann bei zunehmender Kettenlänge des Polymetaphosphat-Anions zu Gunsten des Pyrophosphats verschieben, was jedoch in diesem Zusammenhang nicht näher untersucht worden ist.

Für eine grössere Anzahl von Polymetaphosphorsäuren, welche aus Graham'schen Salzen mit Darstellungstemperaturen zwischen 650 und 1000°C durch Ionenaustausch dargestellt worden waren, wurde die Zerfallskonstante bei Raumtemperatur bestimmt. Wie aus Fig. 9 hervorgeht, hat die Grösse des Anions kaum einen Einfluss auf die Zerfallsgeschwindigkeit. Die Halbwertszeit für drei verschiedene Polymetaphosphorsäuren wurde zu $51,5$ h ermittelt. Für k ergibt sich hieraus ein Wert von $0,0134\text{ h}^{-1}$.

Konstitution und Komplexbindungsvermögen der Polymetaphosphat-Anionen

Mit Hilfe der im Vorstehenden wiedergegebenen Konstitutionsformel kann eine Erklärung für die Fähigkeit dieser Makro-Anionen zur Bildung stabiler Komplexverbindungen mit den Ionen der Erdalkalimetalle gegeben werden. Die Einlagerung der zweiwertigen Metallionen erfolgt an den Verknüpfungs-

stellen der einzelnen Trimetaphosphat-Ringe mit einer  Gruppierung.

Man kann sich den sterischen Aufbau dieser Gruppe gemäss Fig. 8 ähnlich einem sicherlich deformierten Oktaeder vorstellen mit den beiden Phosphoratomrümpfen in den Spitzen und einer dazwischen senkrecht stehenden, ev. quadratischen Ebene von 4 Sauerstoffionen mit insgesamt 2 überschüssigen negativen Ladungen. Im Schwerpunkt dieses Oktaeders würde dann das zweiwertige Metallion, ionogen an die 2 O⁻-Gruppen gebunden, eingebaut werden weitgehend abgeschirmt gegen äussere Einwirkung. Die sekundäre Dissociation des Barium-Polymetaphosphat-Komplexes ist bekanntlich so niedrig, dass mit den üblichen für dieses Ion spezifischen Reagentien unter gewöhnlichen Bedingungen eine Fällung nicht zu erzielen ist.

Der kürzlich publizierte Befund, dass das Komplexbindungsvermögen der Polymetaphosphat-Anionen verschieden hoch erhitzter Grahamscher Salze mit zunehmenden Anionengewicht steigt, würde mit dieser Konstitution ebenfalls in Einklang stehen, denn die Anzahl der freien Valenzen an diesen Verknüpfungsstellen im Verhältnis zur Gesamtvalenz des Anions wächst mit steigender Polymerisation. Hieraus folgt, dass man durch konduktometrische Bestimmung des Verhältnisses Na⁺ : X²⁺ das mittlere Anionengewicht näherungsweise durch Titration feststellen kann. Die Anzahl der (P₃O₉)³⁻-Gruppen im Makro-Anion lässt sich nach Gleichung (4) berechnen, vorausgesetzt dass diese Konstitutionsformel richtig ist.

$$\frac{2n - 2}{n + 2} = \frac{X^{2+}}{Na^+} \quad (4)$$

Diese Gleichung gilt unabhängig davon, ob einfache oder verzweigte Kettenstruktur vorliegt. Das Verhältnis X²⁺ : Na⁺ lässt sich durch konduktometrische Titration mit Erdalkali-Acetaten einwandfrei feststellen.

Nephelometrische Titrations sind für diese Bestimmungen ungeeignet, da die Einstellung des Gleichgewichts in der Nähe des Äquivalenzpunktes ziem-

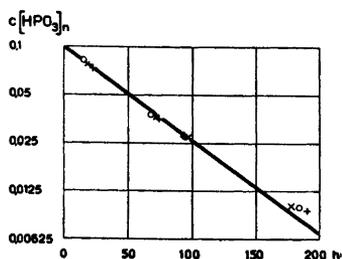


Fig. 9. Zerfallsgeschwindigkeit einiger Polymetaphosphorsäuren.

○ 700° C
 + 800° C
 x 900° C

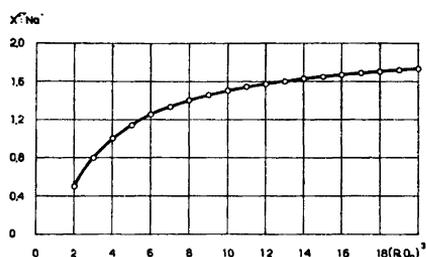


Fig. 10. Abhängigkeit des Komplexbindungsvermögens vom Polymerisationsgrad des Grahamschen Salzes.

lich lange Zeit erfordert und bei lokalem Ueberschuss der Acetatlösung primär entstehende Trübungen sich nur sehr langsam wieder auflösen.

In Fig. 10 ist das berechnete Äquivalenzverhältnis $X^{2+} : Na^+$ in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad graphisch wiedergegeben. Aus dem Verlauf des Kurvenzuges geht hervor, dass sich auf diese Weise die Anionengewichte in gewissen Grenzen grössenordnungsmässig ermitteln lassen. Die aus dem titrimetrisch bestimmten Äquivalenzverhältnis graphisch ermittelten Anionen- bzw. Molekulargewichte einiger Grahamscher Salze sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Zum Vergleich werden die mit Hilfe der Dialysen-Methode für diese Salze gefundenen Werte aufgeführt, und weisen in Bezug auf die mit diesen Methoden erzielbare Genauigkeit eine zufriedenstellende Uebereinstimmung auf.

Tabelle 5. Anionen- bzw. Molekulargewichte von Grahamschen Salzen.

Darstellungs- temperatur °C	Äquivalenz- verhältnis $Ba^{2+} : Na^+$ best. durch kond. Titr. m. Ba-Acetat	Anionengewicht (PO_3^-)		Molekulargewicht [$NaPO_3$] _n	
		berechnet aus			
		$Ba^{2+} : Na^+$	Dialysen- koeff.	$Ba^{2+} : Na^+$	Dialysen- koeff.
650	1,12	1300	1249	1680	1592
750	1,35	1720	1809	2225	2304
850	1,70	4310	—	5560	—

ZUSAMMENFASSUNG

Auf Grund von potentiometrischen Titrations wurde die Hydratations- und Spaltungsgeschwindigkeit der Trimetaphosphorsäure und der aus verschieden hoch erhitzten Grahamschen Salzen dargestellten Polymetaphosphorsäuren bestimmt. Die bei dem Zerfall auftretenden Spaltungsprodukte lassen den Schluss zu, dass der Struktur des Trimetaphosphat-Anions eine aus je drei Phosphor- und Sauerstoffkernen aufgebaute Sechsring zu Grunde liegt, während die Polymetaphosphat-Anionen Polymerisationsprodukte solcher $(P_3O_9)^{3-}$ -Gruppen darstellen. Die auf Grund der experimentellen Befunde vorgeschlagene Konstitution gibt eine Erklärung für die Fähigkeit der Polymetaphosphat-Anionen zur Komplexbildung mit zweiwertigen Metallionen und das Ansteigen des Verhältnisses $X^{2+} : Na^+$ in dem Polymetaphosphat-Erdalkali-Komplex bei steigendem Polymerisationsgrad des Grahamschen Salzes. Durch konduktometrische Titration der Natriumpolymetaphosphat-Lösungen mit Bariumacetat kann die Grösse des Anions in gewissen Grenzen näherungsweise bestimmt werden. Ein Vergleich der konduktometrisch ermittelten Anionengewichte mit den durch Dialyse bestimmten Werten zeigt grössenordnungsmässig eine zufriedenstellende Uebereinstimmung.

LITTERATUR

1. Teichert, W., und Rinman, K. *Acta Chem. Scand.* 2 (1948) 225.
2. Bell, R. N. *Ind. Eng. Chem.* 39 (1947) 136.
3. Caglioti, V., Giacomello, G., und Bianchi, E. *Reale Acc. Ital., Rendiconti*, Ser. VII, 3 (1942) Heft 12.

Eingegangen am 1. Mai 1948.