

# Die elektrolytische Dissoziation der schwefligen Säure

von

Dr. J. Lindner.

Aus dem chemischen Institute des Prof. Dr. C. Pomeranz an der Universität Czernowitz.

(Mit 9 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. März 1912.)

Die Löslichkeit des Schwefeldioxyds in Wasser ist bekanntlich nicht dem Drucke proportional. Es wurde schon von verschiedener Seite darauf hingewiesen, daß dieses Abweichen vom Henry'schen Gesetze mit der elektrolytischen Dissoziation der schwefligen Säure in Zusammenhang stehe; ob aber entsprechend dieser Annahme eine vollständige Übereinstimmung zwischen den beiden Erscheinungen besteht, ist noch nicht eingehend untersucht worden.

Die elektrolytische Dissoziation hat ferner beim Schwefeldioxyd, einem Säureanhydrid, zur notwendigen Voraussetzung, daß das Gas in der Lösung ganz oder zum Teil in ein Hydrat übergehe. Man nimmt für die schweflige Säure in Analogie zu den Sulfiten die Formel  $\text{H}_2\text{SO}_3$  an, das tatsächliche Vorhandensein solcher Moleküle oder eines Gleichgewichtes  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3$  konnte aber weder direkt noch indirekt nachgewiesen werden.

Mit der vorliegenden Arbeit verfolgte ich den Zweck, den Zusammenhang zwischen den Abweichungen vom Henry'schen Gesetze und der elektrolytischen Dissoziation festzustellen und einen Anhaltspunkt für das Gleichgewicht zwischen schwefliger Säure ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) und gelöstem Schwefeldioxyd ( $\text{SO}_2$ ) aufzufinden.

Von älteren Arbeiten auf diesem Gebiete sind zunächst die Untersuchungen von Sims<sup>1</sup> zu nennen, die die Löslichkeit des Schwefeldioxyds bei verschiedenen Drucken und bei Temperaturen von 7, 20, 39·8 und 50° zum Gegenstand hatten und zeigten, daß die Abweichungen vom Henry'schen Gesetze bei Temperaturerhöhung rasch abnehmen. Ich möchte gleich hier erwähnen, daß die von Sims herrührende Angabe, die sich in Lehrbüchern vorfindet, wonach Schwefeldioxyd über 40° bereits dem Henry'schen Gesetze folge, nicht den Tatsachen entspricht.

Die Leitfähigkeit der schwefligen Säure wurde von Ostwald<sup>2</sup> und von Barth<sup>3</sup> bestimmt. Sowohl die Leitfähigkeit der freien Säure als auch die des Natriumbisulfits<sup>4</sup> ließen darauf schließen, daß sich die schweflige Säure bis zu hohen Verdünnungen wie ein binärer Elektrolyt verhält.

Mc. Crae und Wilson<sup>5</sup> haben das Verteilungsverhältnis des Schwefeldioxyds zwischen Wasser und Chloroform bei verschiedenen Konzentrationen untersucht. In Übereinstimmung mit den Abweichungen vom Henry'schen Gesetze waren auch Abweichungen vom Gesetze von Berthelot und Jungfleisch zu beobachten. Drucker<sup>6</sup> hat aus diesen Messungen die elektrolytische Dissoziationskonstante berechnet und erhielt den Wert  $K = 0\cdot017$ , während die kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen von Walden und Centnerszwer<sup>7</sup> nach demselben Autor  $K = 0\cdot015$  ergeben. Kerp und Baur<sup>8</sup> kamen auf Grund eigener Leitfähigkeitsbestimmungen zum Wert  $K = 0\cdot0174$ ; außerdem leiteten sie aus eigenen Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktmethode sowie aus den erwähnten von Walden und Centnerszwer den Mittelwert  $K = 0\cdot0164$  ab. Diese Konstanten zeigen, obwohl

<sup>1</sup> Liebig's Ann., 118, 333 (1861).

<sup>2</sup> Journ. prakt. Chemie (2), 32, 314 (1885).

<sup>3</sup> Z. phys. Chemie, 9, 176 (1892).

<sup>4</sup> Barth, l. c.

<sup>5</sup> Z. anorg. Chemie, 35, 11 (1903).

<sup>6</sup> Z. phys. Chemie, 49, 579 (1904).

<sup>7</sup> Z. phys. Chemie, 42, 459 (1903).

<sup>8</sup> Arb. a. d. Kais. Gesundheitsamt, 26, 297 (1907).

sie nach ganz unabhängigen Methoden bestimmt wurden, eine befriedigende Übereinstimmung, wie auch Kerp und Baur hervorheben.

Mit diesen Ergebnissen stehen die Löslichkeitsbestimmungen von Sims in Widerspruch. Drucker<sup>1</sup> nahm von der Berechnung der Konstante aus den Angaben Sims' Abstand, weil die Größe der Löslichkeit einer Anwendung der gemachten Voraussetzung nicht günstig sei. Der Umstand, daß die Abweichungen vom Henry'schen Gesetze bei Temperaturerhöhung rasch zurückgehen und schon unter 50° verschwinden sollten, ließ aber auf eine ebenfalls rasche Abnahme der Dissoziationskonstante bei höherer Temperatur schließen, während die Leitfähigkeitsbestimmungen bei 25° und die Verteilungsuntersuchungen bei 20° größere Werte gaben als die kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen bei 0°.

Für die Änderung der Konstante im Sinne der Löslichkeitsuntersuchungen spricht auch die positive Dissoziationswärme der schwefeligen Säure, die sich aus den thermochemischen Untersuchungen von Thomsen<sup>2</sup> und von Berthelot<sup>3</sup> ergibt. Fulda<sup>4</sup> hat aus der Dissoziationswärme nach Thomsen und der Konstante bei 25°, die er gleich 0·017 setzt, die Größe der Konstante für 7° zu 0·023, für 20° zu 0·018, für 40° zu 0·014 und für 50° zu 0·012 berechnet. Diese Größen prüfte er an den Löslichkeitsbestimmungen von Sims und zeigte, daß sie den Zusammenhang zwischen Druck und Konzentration mit guter Annäherung wiedergeben. In den Tabellen Fulda's ist aber doch ein Gang zu erkennen. Berechnet man die Konstanten aus den Löslichkeitsbestimmungen, so erhält man Werte, die von jenen Fulda's beträchtlich verschieden sind und die Abweichungen vom Henry'schen Gesetze genau zum Ausdrucke bringen, wie unten gezeigt wird.

Nimmt man an, daß in der schwefeligen Säure neben  $\text{H}_2\text{SO}_3$  freies  $\text{SO}_2$  bestehen kann, so ist die Gesamtkonzentration an gelöstem Schwefeldioxyd:  $C = C_{\text{SO}_2} + C_{\text{H}_2\text{SO}_3} + C_{\text{HSO}_3'}$ .

<sup>1</sup> L. c.

<sup>2</sup> Thomsen, Thermochem. Unters., I, 169 (1882).

<sup>3</sup> Ann. chem. et phys. (6), 1, 73 (1884).

<sup>4</sup> Arb. a. d. Kais. Gesundheitsamt, 30, 81 (1909).

Aus dem Massenwirkungsgesetze ergeben sich für das Gleichgewicht zwischen den drei Molekülarten die drei Konstanten:

$$K_1 = \frac{C_{\text{H}_2\text{SO}_3'}}{C_{\text{H}_2\text{SO}_3}}, \quad K_2 = \frac{C_{\text{H}_2\text{SO}_3}}{C_{\text{SO}_2}} \quad \text{und} \quad K = \frac{C_{\text{H}_2\text{SO}_3'}}{C_{\text{SO}_2} + C_{\text{H}_2\text{SO}_3}};$$

$K$  ist die scheinbare elektrolytische Dissoziationskonstante, die nach den verschiedenen, oben angegebenen Methoden bereits berechnet wurde.  $K_1$  und  $K_2$  lassen sich dagegen nach keiner der bekannten Methoden feststellen. Zwischen den drei Konstanten besteht die Beziehung

$$K_1 K_2 = K(1 + K_2). \quad (1)$$

Vorausgesetzt, daß die Abweichung vom Henry'schen Gesetze nur durch die elektrolytische Dissoziation verursacht wird,<sup>1</sup> gilt für die Gesamtkonzentration  $C$  der Ausdruck

$$C = cp + cpK_2 + \sqrt{cpK_1K_2},$$

worin  $p$  den Partialdruck des Schwefeldioxyds und  $cp$  die Konzentration des freien Anhydrids in der Lösung bezeichnet. Mit Berücksichtigung von Gleichung (1) erhält man

$$C = cp(1 + K_2) + \sqrt{cp(1 + K_2) \cdot K}. \quad (2)$$

Werden die Größen  $C$  und  $p$  durch Lösungsversuche,  $K$  durch Leitfähigkeitsbestimmungen festgestellt, so kann aus Gleichung (2), was besonders hervorzuheben ist, nur  $c(1 + K_2)$  und nicht  $K_2$  berechnet werden. Durch Kombination von Leitfähigkeits- und Löslichkeitsbestimmungen kann man daher keinen Einblick in das Gleichgewicht  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3$  gewinnen.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Die Bildung des Hydrates  $\text{H}_2\text{SO}_3$  kommt hier nicht in Frage, da  $\text{CH}_2\text{SO}_3$  und  $\text{CSO}_2$  proportional sind.

<sup>2</sup> Vgl. dagegen Ostwald, Allg. Chemie, 2. Aufl., II. 2, p. 563. Die Angabe Ostwald's, daß auf dem oben angegebenen Wege  $K_2$  abgeleitet werden könne, ist nicht richtig, weil durch Leitfähigkeitsbestimmungen nur  $K$  und nicht  $K_1$  (bei Ostwald  $k''$ ) festgestellt werden kann.

Setzt man

$$c(1+K_2) = m \quad \text{und} \quad \sqrt{c(1+K_2)K} = n,$$

so wird

$$C = mp + n \sqrt{p}. \quad (3)$$

In dieser Gleichung<sup>1</sup> ist

$$mp = C_{\text{SO}_2} + C_{\text{H}_2\text{SO}_3}$$

und

$$n \sqrt{p} = C_{\text{HSO}_3},$$

folglich

$$K = \frac{n^2}{m}.$$

Ist  $C$  nicht in Mol auf 1 l, sondern in Gramm auf 1  $\text{cm}^3$  angegeben, so ist

$$K = \frac{n^2}{m} \cdot \frac{1000}{M}$$

zu setzen, worin  $M$  das Molekulargewicht bezeichnet.

Ich habe nach Gleichung (3) aus je zwei Wertepaaren  $c$  und  $p$  der Sims'schen Tabellen die Werte  $m$  und  $n$  berechnet und mittels dieser die zu einigen der angegebenen Drucke gehörigen Konzentrationen abgeleitet.<sup>2</sup>

In den nachfolgenden Tabellen gibt also  $p$  den Druck in Millimetern Quecksilber,  $c_1$  die beobachtete,  $c_2$  die berechnete Konzentration in Gramm pro Kubikzentimeter an. Die eingeklammerten Zahlen wurden zur Berechnung von  $m$  und  $n$  verwendet.

Tabelle 1.

Bei 7°.  $m = 0.03209$ ;  $n = 0.03651_5$ .  $K = 0.0317$ .

| $p$    | $c_1$   | $c_2$              | $p$      | $c_1$   | $c_2$              |
|--------|---------|--------------------|----------|---------|--------------------|
| 27.0   | 0.010   | 0.009 <sub>0</sub> | 741.8    | 0.173   | 0.172 <sub>9</sub> |
| (49.8) | (0.015) | —                  | 986.3    | 0.228   | 0.226 <sub>8</sub> |
| 133.7  | 0.035   | 0.035 <sub>5</sub> | (1291.0) | (0.293) | —                  |

<sup>1</sup> Gleichung (3) gilt für jedes Gas, das in Wasser gelöst als binärer Elektrolyt fungiert, unabhängig davon, ob Dissoziation nur bei vorangegangener Wasserumlagerung erfolgen kann (wie bei  $\text{SO}_2$ ) oder nicht.

<sup>2</sup> 
$$n = \frac{C_1 p_2 - C_2 p_1}{p_2 \sqrt{p_1} - p_1 \sqrt{p_2}}; \quad m = \frac{C_1 - n \sqrt{p_1}}{p_1}.$$

Tabelle 2.

Bei  $20^{\circ}$ .  $m = 0.0_{3}131$ ;  $n = 0.0_{3}307$ .  $K = 0.0113$ .

| $p$    | $c_1$   | $c_2$  | $p$      | $c_1$   | $c_2$  |
|--------|---------|--------|----------|---------|--------|
| 32.4   | 0.006   | 0.0060 | 658.2    | 0.094   | 0.0942 |
| (65.0) | (0.011) | —      | 729.5    | 0.100   | 0.0997 |
| 82.2   | 0.014   | 0.0136 | (1570.0) | (0.218) | —      |
| 291.0  | 0.043   | 0.0434 | 1911.0   | 0.260   | 0.0264 |

Tabelle 3.

Bei  $39.8^{\circ}$ .  $m = 0.0_{4}693$ ;  $n = 0.0_{3}190$ .  $K = 0.00813$ .

| $p$      | $c_1$   | $c_2$  |
|----------|---------|--------|
| (205.9)  | (0.017) | —      |
| 293.1    | 0.023   | 0.0236 |
| 697.6    | 0.054   | 0.0534 |
| (1565.0) | (0.116) | —      |
| 2021.0   | 0.150   | 0.1487 |

Bei  $50^{\circ}$  ist nach Sims das Henry'sche Gesetz gültig, demnach wäre  $n = 0$  und  $K = 0$ .

Die bereits vorliegenden Untersuchungen führen also zu folgenden Werten von  $K \cdot 10^3$ .

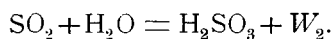
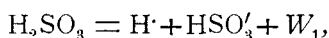
Tabelle 4.

|                                               | $0^{\circ}$ | $7^{\circ}$ | $20^{\circ}$ | $25^{\circ}$ | $40^{\circ}$ | $50^{\circ}$ |
|-----------------------------------------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Leitfähigkeit nach Kerp und Baur.....         | 16.4        |             |              | 17.4         |              |              |
| Molekulargewichtsbestimmung nach Kerp u. Baur |             |             |              |              |              |              |
| Molekulargewichtsbestimmung nach Drucker....  |             |             |              |              |              |              |
| Verteilungsverhältnis nach Drucker .....      | 15          |             | 17           |              |              |              |
| Löslichkeit, nach obiger Berechnung .....     |             | 31.7        | 11.3         |              | 8.13         | 0            |
| — von Fulda berechnet..                       |             | 23          | 18           | (17)         | 14           | 12           |

Zwischen den Ergebnissen der Löslichkeitsbestimmungen und den auf anderem Wege gewonnenen Konstanten der elektrolytischen Dissoziation bestand also keine Übereinstimmung und dies ließ mir eine eingehende Untersuchung dieser Frage lohnend erscheinen.

Von besonderem Interesse waren die Abweichungen der Konstanten Fulda's von denjenigen, die sich aus den Löslichkeitsbestimmungen ergeben. Fulda hat bei seiner Berechnung das Gleichgewicht  $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  nicht in Betracht gezogen. Eine Verschiebung dieses Gleichgewichtes bei Temperaturänderung konnte aber eine Erklärung für die erwähnten Abweichungen geben und damit wäre auch ein erster Anhaltspunkt für die Feststellung dieses Gleichgewichtes gewonnen.

Die Dissoziationswärme einer schwachen Säure wird bekanntlich berechnet, indem man von deren Neutralisationswärme diejenige einer vollständig dissoziierten Säure in Abzug bringt und den erhaltenen Betrag mit Berücksichtigung der unvollständigen Dissoziation der verwendeten Base und des gebildeten Salzes korrigiert. Im Falle der schwefligen Säure würde, das Vorhandensein freien Schwefeldioxyds in der Lösung vorausgesetzt, die so gefundene Wärmetönung  $W$  das Ergebnis von zwei Reaktionen nach folgenden thermochemischen Gleichungen sein:



Ist der Dissoziationsgrad  $\alpha$ , so ist der nicht elektrolytisch dissoziierte Bruchteil  $1 - \alpha$ ; davon ist wieder der Bruchteil  $\frac{1 - \alpha}{1 + K_2}$  als freies Dioxyd vorhanden, worin  $K_2$  die oben angegebene Bedeutung hat. Die gefundene Wärmetönung ist daher gegeben durch

$$\begin{aligned} W &= (1 - \alpha) W_1 + \frac{1 - \alpha}{1 + K_2} W_2 \\ &= (1 - \alpha) \left\{ W_1 + \frac{W_2}{1 + K_2} \right\}. \end{aligned}$$

Die van't Hoff'sche Formel gibt für zwei Temperaturen  $T$  und  $T'$ :

$$\ln \frac{K_1}{K'_1} = \frac{W_1}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right),$$

$$\ln \frac{K_2}{K'_2} = \frac{W_2}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right),$$

$$\ln \frac{K_1}{K'_1} + \frac{1}{1+K_2} \ln \frac{K_2}{K'_2} = \frac{W_1 + \frac{W_2}{1+K_2}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right),$$

$$\ln \left\{ \frac{K_1}{K'_1} \left( \frac{K_2}{K'_2} \right)^{\frac{1}{1+K_2}} \right\} = \frac{W}{(1-\alpha)R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right).$$

Nach Gleichung (1) ist

$$K_1 = \frac{K(1+K_2)}{K_2}.$$

Daraus folgt:

$$\ln \left\{ \frac{K}{K'} \cdot \frac{1+K_2}{1+K'_2} \left( \frac{K'_2}{K_2} \right)^{\frac{K_2}{1+K_2}} \right\} = \frac{W}{(1-\alpha)R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right), \quad (4)$$

während Fulda

$$\ln \frac{K}{K'} = \frac{W}{(1-\alpha)R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$$

setzt.

Letztere Gleichung wird gültig, wenn

$$K_2 = K'_2$$

und daher

$$\frac{1+K_2}{1+K'_2} \left( \frac{K'_2}{K_2} \right)^{\frac{K_2}{1+K_2}} = 1$$

wird, d. h. wenn sich das Gleichgewicht zwischen  $\text{H}_2\text{SO}_3$  und  $\text{SO}_2$  mit der Temperatur nicht ändert oder wenn das gelöste Dioxyd vollständig in schweflige Säure übergeht. Da nun die Konstante  $K$  im Temperaturintervall von 7 bis  $50^\circ$  nach Fulda von 0.023 auf 0.012, nach der Löslichkeit dagegen von 0.032



auf 0 fällt, war es naheliegend, einen starken Zerfall der  $\text{H}_2\text{SO}_3$ -Moleküle in Wasser und Schwefeldioxyd anzunehmen, so daß bei 50° nur noch Dioxyd vorhanden wäre. Der Ausdruck

$$\frac{1 + K_2}{1 + K'_2} \left( \frac{K'_2}{K_2} \right)^{\frac{K_2}{1 + K_2}}$$

würde dann beträchtlich von 1 abweichen und sein numerischer Wert könnte experimentell festgestellt werden. Der absolute Wert von  $K_2$  könnte zwar daraus nicht berechnet werden; die Sims'schen Bestimmungen machten es jedoch wahrscheinlich, daß bei einer nicht zu tiefen Temperatur sämtliches Anhydrid verschwinden müsse, die an einem mehr oder weniger scharfen Knick der Temperatur-Leitfähigkeitskurve erkennbar wäre. Davon ausgehend, wäre das Gleichgewicht für jede andere Temperatur festzustellen.

Die Untersuchungen, die ich zur Entscheidung der gestellten Fragen vornahm, betreffen:

A. Die Leitfähigkeit der schwefligen Säure und des Natriumbisulfits bei Temperaturen von 0 bis 70°,

B. die Löslichkeit des Schwefeldioxyds in Wasser bei verschiedenen Drucken und bei Temperaturen von 0, 25 und 50°,

C. das Verhältniß des Schwefeldioxyds zwischen Wasser und Chloroform bei 0°,

D. die Löslichkeit des Schwefeldioxyds in Chloroform bei 0 und 25° unter verschiedenen Drucken,

E. das Molekulargewicht, und

F. die Dissoziationswärme der schwefeligen Säure.

#### A. Die Leitfähigkeit der schwefligen Säure und ihr Temperaturkoeffizient.

Die oben angeführten Leitfähigkeitsbestimmungen wurden ausnahmslos bei 25° vorgenommen, und zwar von Ostwald bei Verdünnungen von  $v = 4$  bis  $v = 4096$ , von Barth bei Verdünnungen von  $v = 32$  bis  $v = 1024$ , wenn  $v$  wie gebräuchlich angibt, wie viel Liter Lösung 1 Mol des Elektrolyten enthalten. Kerp und Baur haben die Bestimmungen bei größeren Konzentrationen bis  $v = 1$  vorgenommen. Meine Messungen

zielten in erster Linie auf die Feststellung des Temperaturkoeffizienten ab, für den noch keine Bestimmung vorlag.

Die Messungen wurden nach der gewöhnlichen Wechselstrommethode mit der Wheatstone'schen Brücke, Mückentoninduktorium und Telephon vorgenommen. Als Vergleichswiderstand diente ein Stöpselrheostat von der Firma Braun & Hartmann (Frankfurt a. M.), der von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüft war und praktisch als genau gelten konnte. Desgleichen zeigte der Brückendraht, nach den

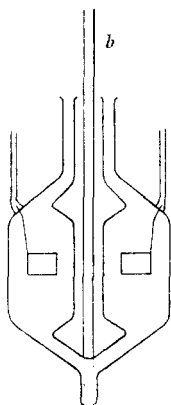


Fig. 1.

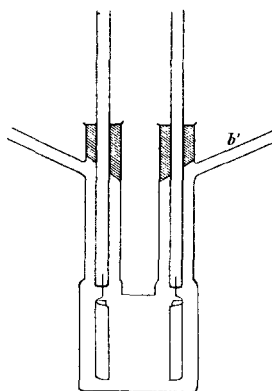


Fig. 2.

Angaben von Kohlrausch und Holborn geeicht, im Intervall von 300 bis 700 *mm* keine merkliche Ungenauigkeit.

Von großem Belange war die Wahl der Widerstandsgefäße. Ostwald und Barth fanden, daß die Leitfähigkeit der schwefligen Säure während der Messungen selbst stark zunahm und sie führten dies auf die Bildung von Schwefelsäure zurück, die an den Elektroden durch den adsorbierten Sauerstoff bewirkt werden sollte. Kerp und Baur dagegen fanden gut konstante Werte, wenn das Widerstandsgefäß mit einem dicht aufliegenden Deckel verschlossen und mit viel Lösung gefüllt wurde. Bei höheren Temperaturen war nicht nur für den vollständigen Ausschluß des Sauerstoffes zu sorgen, sondern auch das Entweichen von Schwefeldioxyd aus der Lösung zu verhüten. Ich wählte dazu Widerstandsgefäße von der Form Fig. 1 und 2.

Der Apparat Fig. 2 für verdünntere Lösungen wurde aus gewöhnlichem Geräteglas hergestellt und vor der Verwendung anhaltend mit Wasserdampf ausgeblasen. Da die Füllung vor jeder Ablesung erneuert wurde, konnte die Löslichkeit des Glases keine erheblichen Fehler verursachen. Um eine Verschiebung der Elektroden zu verhindern, wurde der Apparat in einen Metallrahmen eingespannt.

Die Konstruktion der beiden Widerstandsgefäße ermöglichte es, die Füllung zu erneuern, ohne die Flüssigkeit oder die Elektroden mit Luft in Berührung zu bringen. Die Vorratslösung befand sich (unter Wasserstoffdruck) in einer Flasche mit seitlichem Tubus, der mit der Röhre *b*, beziehungsweise *b'* des Widerstandsgefäßes ständig verbunden war. Letzteres war mit Lösung vollständig gefüllt und der Inhalt wurde einfach durch Durchleiten frischer Lösung gewechselt. Die Messungen wurden also mit Lösungen derselben Konzentration der Reihe nach bei steigenden Temperaturen ausgeführt. Dieser Vorgang war geboten, weil die Natur der schwefeligen Säure eine rasche Durchführung der Untersuchung mit der frisch hergestellten Lösung erforderte und der Einfluß der Temperatur auf das Leitvermögen am sichersten durch Messungen an derselben Lösung festzustellen war.

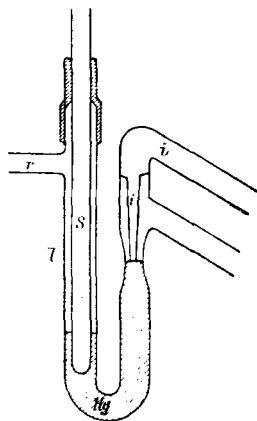


Fig. 3.

Es war daher erforderlich, die Temperatur des Thermostaten rasch um eine gewünschte Anzahl von Graden ändern zu können, was durch eine kleine Modifikation des gebräuchlichen Thermoregulators ermöglicht wurde.

Im Schenkel *l* der U-Röhre (Fig. 3) war ein graduierter Glasstab *s* (von einem starken Stabthermometer) verschiebbar angebracht; durch Heben oder Senken dieses Stabes um eine entsprechende Anzahl von Teilstrichen konnte der Regulator mit hinreichender Sicherheit auf eine gewünschte Temperatur

eingestellt werden. Die Gasableitungsröhre *i* wurde mit dem U-Rohre verschmolzen; das Ansatzrohr *r* war mit einem Schwimmkörper verbunden, der nach Angabe Ostwald's mit Calciumchloridlösung gefüllt wurde. Als Bad diente ein emailliertes Blechgefäß mit Rührer. Die Widerstandsgefäße wurden in das Thermostatenwasser möglichst tief eingetaucht, um Konzentrationsänderungen im Innern des Gefäßes durch Diffusion des Elektrolyten nach kälteren Schichten der Lösung auszuschließen.

Zur Herstellung konzentrierter Lösungen wurde destilliertes Wasser verwendet, das durch Durchleiten von Wasserstoff oder durch Kochen unter geringem Drucke von Sauerstoff und Kohlensäure befreit wurde.

Das erstere Verfahren erfordert bei größeren Wassermengen eine geraume Zeit, wurde aber von anderer Seite angewendet, weil das Austreiben der Luft durch Kochen (bei gewöhnlichem Druck) eine Zunahme der Leitfähigkeit des Wassers durch Auslaugen der Glaswände mit sich bringt. Beim Kochen unter vermindertem Druck dürfte dieser Übelstand nicht in Betracht kommen und man erreicht sehr rasch das gewünschte Resultat. Wird Wasser in einer Flasche unter Evakuieren mit einer Wasserstrahlpumpe und unter Umschütteln nur mäßig erwärmt, so zeigt es in kurzer Zeit den bekannten harten Anschlag, der die Abwesenheit gelöster Luft anzeigt. Für verdünntere Lösungen wurde das Wasser aus Glasgefäßen unter Durchleiten von Wasserstoff destilliert. Kühler und Vorlage wurden zuerst anhaltend mit Wasserdampf ausgeblasen.

Das Leitfähigkeitswasser wurde stets im Gefäß hergestellt, das zur Aufnahme der Lösung diente. Das Schwefeldioxyd wurde entweder aus Bisulfit oder aus konzentrierter Schwefelsäure mit Kupfer dargestellt und nach zweimaligem Waschen mit Bisulfitlösung in das Leitfähigkeitswasser eingeleitet. Verdünnte Lösungen wurden zum Teil durch Überführen des Dioxyds aus einer konzentrierten Lösung mittels eines Wasserstoffstromes hergestellt.

Korrekturen wegen der Eigenleitfähigkeit des Wassers wurden nicht angebracht, da sie im allgemeinen unter der

Fehlergrenze lagen. Bei 50° und der verdünntesten Lösung betrug die Leitfähigkeit des reinen Wassers zur Zeit der Ablesungen etwa 0·2% der Gesamtleitfähigkeit der Lösung, bei 70° mehr als 0·5%.<sup>1</sup> Die Messungen bei 70° wurden für die weiteren Berechnungen nicht verwendet.

Die Kapazität der Widerstandsgefäße wurde mit zehntelnormaler, beziehungsweise 0·02 normaler Kaliumchloridlösung festgestellt und betrug für das größere Gefäß (Fig. 1) 13·63<sub>2</sub>, für das kleinere 0·6315.

Die genaue Gehaltsbestimmung konzentrierter schwefliger Säure ist mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden und das Messen mit Pipetten, zumal das Aufsaugen, hat stets merkliche Verluste an Dioxyd zur Folge. Ich suchte diesen Übelstand zu umgehen, indem ich die Säure mittels einer einfachen Vorrichtung von unten in die Pipette hineindrückte. Die jodometrische Bestimmung liefert bei konzentrierten Lösungen auch dann keine zuverlässigen Werte, wenn man die schweflige Säure unter überschüssiger Jodlösung ausfließen läßt.<sup>2</sup> Es mag dies damit zusammenhängen, daß die richtige Bedingung, Überschuß an Jod, an der Ausflußstelle selbst nicht erfüllt ist.

Von größter Wichtigkeit war es, die schweflige Säure rein von Schwefelsäure herzustellen, da Verunreinigungen durch letztere besonders den zu erwartenden negativen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit stark beeinflussen mußten. Auf die Schwierigkeit, völlig schwefelsäurefreie Lösung zu erhalten, wurde schon von verschiedener Seite, z. B. von Ostwald,<sup>3</sup> hingewiesen. Ich machte hier die Erfahrung, daß verdünnte Lösungen unschwer rein zu erhalten sind, konzentrierte dagegen auch bei unbedingtem Ausschluß des Sauerstoffes nach kurzer Zeit mit Bariumchlorid reagieren, und zwar in einer Stärke, die selbst bei freiem Luftzutritt auffallen müßte. Tatsächlich wurde auch bereits von Stas<sup>4</sup> und von Löw<sup>5</sup> die

<sup>1</sup> Der absolute Widerstand des reinen Wassers war im kleinen Widerstandsgefäß bei 20° 160.000 Ohm, im Bad von 65° nach 10 Minuten 80.000 Ohm und nach 10 Minuten im Bad von 75° nur noch 40.000 Ohm.

<sup>2</sup> Vgl. Treadwell, *Analyt. Chemie*, II, 5. Aufl., 567.

<sup>3</sup> L. c.

<sup>4</sup> Jahresber. über die Fortschritte der Chemie, 1867, 150.

<sup>5</sup> Sill. J., 49 (2), 368; C. C. 1870, 370.

Wahrnehmung gemacht, daß schweflige Säure unter Einwirkung des Lichtes eine Veränderung erleide, und zwar in konzentrierter Lösung rascher als in verdünnter. Ohne auf diese Fragen an dieser Stelle weiter einzugehen, möchte ich nur noch erwähnen, daß bei sehr konzentrierten Lösungen der Nachweis von Schwefelsäure mittels Bariumchlorid überhaupt nicht zuverlässig zu sein scheint, da auch ganz frisch bereitete Lösungen bald eine Trübung geben. Minder konzentrierte Lösungen, mit Bariumchlorid versetzt und zur vollständigen Fernhaltung des Sauerstoffes in Glasröhren eingeschlossen, gaben im hellen Tageslichte nach mehreren Stunden eine merkliche Trübung, während sich bei Lichtabschluß selbst nach mehrtägigem Erwärmen auf 50 bis 60° kaum eine Reaktion zeigte.

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, nahm ich die Messungen stets gleich nach der Herstellung der Lösung vor und arbeitete in einem dunklen Zimmer. Nach Beendigung der Messungen wurde das Bad auf die Anfangstemperatur gebracht und es zeigte sich, daß die Leitfähigkeit der Vorratslösung keine Änderung erlitten hatte. Dagegen nahm die Leitfähigkeit im Widerstandsgefäß bei mehrmaliger Untersuchung desselben Inhaltes besonders in der Wärme beständig zu. Die Füllung des Widerstandsgefäßes wurde eben aus diesem Grunde bei jeder Temperatur mindestens einmal erneuert. Bei Lösung I wurden diese Vorsichtsmaßregeln noch nicht angewendet, die Werte sind daher unsicher.

Die Leitfähigkeit für die Temperaturen von 0, 10, 20° usw. wurde mittels der Temperaturkoeffizienten berechnet, die für jede Konzentration gesondert abgeleitet wurden. Wieweit sich die berechneten Werte an die beobachteten anschließen, zeigen die in den Tabellen 6 bis 8 unter  $\mu_{\text{ber.}}$  angeführten Zahlen (die eingeklammerten dienten zur Berechnung der Koeffizienten). Bei Lösung I wurden keine Temperaturkoeffizienten berechnet, da den Leitfähigkeitswerten die erforderliche Genauigkeit mangelt, es wurde anstatt dessen die graphische Interpolation angewendet.

In den Tabellen 5 bis 9 sind die beobachteten und berechneten Werte der Leitfähigkeit zusammengestellt. Es bezeichnet

$t$  die Temperatur,  
 $\mu$  die molekulare Leitfähigkeit in reziproken Ohm,  
 $C$  die Konzentration in Prozenten, auf  $\text{SO}_2$  bezogen,  
 $\eta$  die Konzentration in Mol auf 1 l der Lösung,  
 $v$  den reziproken Wert von  $\eta$ ,  
 $c, c'$  und  $c''$  die Temperaturkoeffizienten, entsprechend der bekannten Gleichung von Kohlrausch:

$$\mu_t = \mu_0 \{1 + c(t - t_0) + c'(t - t_0)^2 + c''(t - t_0)^3\},$$

$t_0$  die Ausgangstemperatur, auf die sich die Konstanten  $c, c', c''$  beziehen.

Für Lösung IV wurde nur  $c$  und  $c'$  berechnet; die damit erhaltenen Werte in Tabelle 9 sind nach Maßgabe der Abweichungen der berechneten  $\mu$ -Werte in Tabelle 8 korrigiert. War z. B.  $\mu_{\text{ber.}}$  bei  $25.2^\circ$  um 0.4, bei  $39.7^\circ$  um 0.3 zu groß, so wurde entsprechend der für  $30^\circ$  berechnete Wert um 0.4 verkleinert.  $c$  und  $c'$  wurden aus mehreren Bestimmungen berechnet und ein Mittelwert daraus gebildet.

Tabelle 5.

Lösung I.

 $C = 6.20$ ;  $\eta = 0.968$ .

| $t$  | $\mu$             |
|------|-------------------|
| 0    | 40.9 <sub>3</sub> |
| 5.0  | 43.8 <sub>8</sub> |
| 17.0 | 48.3 <sub>4</sub> |
| 20.0 | 49.1 <sub>3</sub> |
| 27.2 | 50.1 <sub>2</sub> |
| 31.1 | 50.1 <sub>1</sub> |
| 39.9 | 48.9 <sub>4</sub> |
| 7.6  | 45.1 <sub>9</sub> |
| 24.8 | 49.5 <sub>5</sub> |
| 32.0 | 49.8 <sub>6</sub> |
| 9.7  | 46.3 <sub>1</sub> |

Tabelle 6.

Lösung II.

 $C = 3.24$ ;  $\eta = 0.5058$ ; $c = 0.027369$ ;  $c' = -0.031987$ ; $c'' = 0.0679$ .

| $t$          | $\mu$ | $\mu_{\text{ber.}}$ |
|--------------|-------|---------------------|
| 12.7 = $t_0$ | 64.20 | (64.20)             |
| 17.7         | 66.25 | (66.25)             |
| 25.5         | 68.39 | 68.17               |
| 31.4         | 68.88 | 68.88               |
| 37.3         | 68.77 | (68.77)             |
| 44.0         | 67.84 | 67.84               |
| 50.2         | 66.31 | (66.31)             |
| 56.7         | 64.22 | 64.02               |
| Maximum      |       |                     |
| 33.4         |       | 68.91               |

Tabelle 7.

## Lösung III.

$$C = 0.343_5; \quad \eta = 0.0536;$$

$$c = 0.0119_0; \quad c' = -0.0_31958;$$

$$c'' = 0.0_643_3.$$

| $t$         | $\mu$              | $\mu$ ber.         |
|-------------|--------------------|--------------------|
| $9.5 = t_0$ | 145.4              | (145.4)            |
| 11.4        | 148.2              | 148.6              |
| 26.2        | 166.7              | (166.7)            |
| 37.5        | 173.2 <sub>6</sub> | 172.9 <sub>4</sub> |
| 50.6        | 172.8              | (172.8)            |
| 69.9        | 159.9              | (159.9)            |
| Maximum     |                    |                    |
| 43.8        |                    | 173.8              |

Tabelle 8.

## Lösung IV.

$$C = 0.0523; \quad \eta = 0.00817;$$

$$c = 0.0219; \quad c' = -0.0_3186.$$

| $t$          | $\mu$ | $\mu$ ber. |
|--------------|-------|------------|
| $-0.1 = t_0$ | 187.2 | (187.2)    |
| 18.15        | 250.5 | 250.3      |
| 25.2         | 268.0 | 268.4      |
| 39.7         | 294.6 | 294.9      |
| 56.2         | 307.0 | 307.2      |
| 70.5         | 302.4 | 302.6      |
| Maximum      |       |            |
| 58.6         |       | 307.5      |

Tabelle 9.

|              | Lösung          |                    |                |         |
|--------------|-----------------|--------------------|----------------|---------|
|              | I               | II                 | III            | IV      |
| $\eta$ ..... | 0.968           | 0.505 <sub>3</sub> | 0.0536         | 0.00817 |
| $v$ .....    | 1.03            | 1.97 <sub>7</sub>  | 18.65          | 122.5   |
| $t$          | $\mu$ berechnet |                    |                |         |
| 0            | 40.9            | 56.0 $\times$      | 126.4 $\times$ | 187.6   |
| 10           | 46.3            | 62.8               | 146.3          | 225.0   |
| 20           | 49.1            | 67.0               | 160.5          | 255.7   |
| 25           | 49.9            | 68.4               | 165.6          | 267.9   |
| 30           | 50.1            | 68.8               | 169.5          | 278.9   |
| 40           | 48.9            | 68.5               | 174.1          | 295.5   |
| 50           | —               | 66.4               | 173.0          | 305.2   |
| 60           | —               | 62.7               | 168.3          | 307.9   |
| 70           | —               | 57.6 $\times$      | 159.9          | 303.6   |



Wird die Gleichung

$$\mu_t = \mu_0 \{1 + c(t - t_0) + c'(t - t_0)^2 + \dots\}$$

nach  $t$  differenziert und  $\frac{d\mu}{dt} = 0$  gesetzt, so erhält man aus der Gleichung mit zwei Konstanten

$$t - t_0 = -\frac{c}{2c'},$$

das ist die Temperatur, bei der die Leitfähigkeit ihr Maximum erreicht. Aus der Gleichung mit drei Konstanten ergibt sich

$$t - t_0 = \frac{-c' \pm \sqrt{c'^2 - 3c''c}}{3c''}.$$

Von den beiden Werten dieses Ausdruckes gibt der eine die Temperatur des Leitfähigkeitsmaximums, der andere die eines Minimums an. Die Maxima wurden in den Tabellen 6 bis 8 eingetragen. Die Minima besitzen keine physikalische Bedeutung.

Die mit einem Kreuze (x) bezeichneten Werte in Tabelle 9 sind um mehr als 4° extrapoliert und daher in den letzten Stellen unsicher.

Die Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur und der Einfluß der Konzentration auf den Temperaturkoeffizienten wird durch das Kurvendiagramm Fig. 4 wiedergegeben. Auf der Abszisse sind die Temperaturen, auf der Ordinate die molekularen Leitfähigkeiten, vermindert um die Leitfähigkeit bei 0°, aufgetragen. Die Kurven verlaufen um so flacher, das Maximum rückt um so mehr nach links, je konzentrierter die Lösung ist, der negative Koeffizient  $c'$  tritt um so mehr in den Vordergrund. Der normale Verlauf der Temperatur-Leitfähigkeitskurven wird durch die punktierten Linien gegeben, die dem Natriumbisulfit entsprechen. Die schweflige Säure reiht sich mithin der Phosphorsäure und Fluorwasserstoffsäure u. a. an, bei denen von Arrhenius<sup>1</sup> das Vorhandensein eines Leitfähigkeitsmaximums nachgewiesen wurde.

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chemie, 4, 96 (1889); 8, 419 (1891) und 9, 339 (1892).

Zur Feststellung der Dissoziationskonstanten der schwefligen Säure bei verschiedenen Temperaturen wurden die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit des Natriumbisulfits bei zwei verschiedenen Konzentrationen bestimmt. Dies hatte den Zweck, einerseits die Zunahme der Wanderungsgeschwindigkeit der  $\text{HSO}_3^-$ -Ionen mit der Temperatur zu ermitteln, andererseits zu untersuchen, ob die schweflige Säure in Salzen das normale Verhalten zeigt.

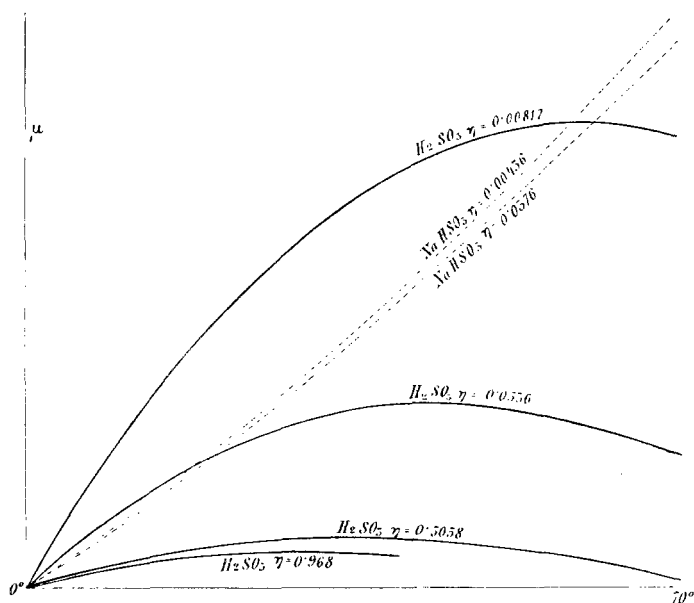


Fig. 4.

Die Lösungen wurden durch Mischen entsprechender Mengen von schwefliger Säure und Natronlauge hergestellt, wobei letztere absichtlich in ganz geringem Überschuß zugesetzt wurde. Da sich Bisulfitlösungen ebenso wie die freie Säure leicht zersetzen und durch die Bildung von Schwefelsäure freie Wasserstoffionen in die Lösung gelangen, würde man mit Mischungen genau äquivalenter Mengen voraussichtlich zu große Temperaturkoeffizienten finden. Ein geringer Überschuß an Lauge, der nur die Bildung von Sulfit zur Folge hat, konnte dagegen den Temperaturkoeffizienten nicht merk-

lich beeinflussen, weil die Temperaturkoeffizienten der Wanderungsgeschwindigkeiten bei allen Ionen von gleicher Größenordnung sind.

Die Messungen wurden in derselben Weise vorgenommen wie bei der freien Säure, und zwar ebenfalls im Dunkeln. Das Leitvermögen des Leitfähigkeitswassers betrug bei 50° nach längerem Erwärmen ungefähr 0·3‰, bei 70° 1‰ der Gesamtleitfähigkeit der verdünnteren Lösung. Eine Korrektur wurde auch hier nicht angebracht. Die Bezeichnungen in den Tabellen sind gleich gewählt wie in den früheren; *C* gibt den Prozentgehalt an  $\text{NaHSO}_3$  an.

Tabelle 10.

$$C = 0\cdot391_3; \quad \eta = 0\cdot0376.$$

$$c = 0\cdot03510; \quad c' = 0\cdot0_3125_6.$$

| <i>t</i>     | $\mu$              | $\mu$ ber.        |
|--------------|--------------------|-------------------|
| —0·1 = $t_0$ | 46·4               | (46·4)            |
| 18·9         | 79·4               | 79·5 <sub>0</sub> |
| 25·4         | 91·2               | 91·8 <sub>1</sub> |
| 38·4         | 117·8              | (117·8)           |
| 38·5         | 118·2 <sub>5</sub> | 118·0             |
| 55·2         | 155·1              | 154·4             |
| 70·7         | 191·1              | (191·1)           |

Tabelle 11.

$$C = 0\cdot0454; \quad \eta = 0\cdot00436.$$

$$c = 0\cdot03220; \quad c' = 0\cdot0_3148_3.$$

| <i>t</i>          | $\mu$             | $\mu$ ber.            |
|-------------------|-------------------|-----------------------|
| —0·1 = $t_0$      | 50·49             | (50·49)               |
| 26·6              | 99·3 <sub>1</sub> | 99·23                 |
| 38·2              | 123·7             | (123·7 <sub>3</sub> ) |
| 52·2              | 156·8             | 156·0                 |
| 52·8              | 156·9             | 157·4                 |
| 71·6 <sub>5</sub> | 205·7             | (205·7)               |

Tabelle 12.

|    | $\eta$             |                    |
|----|--------------------|--------------------|
|    | 0·0376             | 0·00436            |
|    | $\mu$ berechnet    |                    |
| 0  | 46·6 <sub>0</sub>  | 50·6 <sub>5</sub>  |
| 10 | 63·0 <sub>0</sub>  | 67·7 <sub>0</sub>  |
| 20 | 80·9 <sub>5</sub>  | 86·2 <sub>5</sub>  |
| 25 | 90·4 <sub>4</sub>  | 96·0 <sub>9</sub>  |
| 30 | 100·3 <sub>9</sub> | 106·2 <sub>6</sub> |
| 40 | 121·2 <sub>8</sub> | 127·6 <sub>5</sub> |
| 50 | 143·2 <sub>4</sub> | 150·3 <sub>8</sub> |
| 60 | 165·9 <sub>8</sub> | 175·0 <sub>0</sub> |
| 70 | 189·3 <sub>7</sub> | 201·2 <sub>3</sub> |

Aus dem Verlauf der punktierten Kurven in Fig. 4 ist ersichtlich, daß die Leitfähigkeit des Natriumbisulfits keinem Maximum zustrebt. Der Einfluß der Konzentration auf den Temperaturkoeffizienten ist anscheinend sehr gering; daß bei der verdünnteren Lösung  $c$  kleiner und  $c'$  größer ausfiel als bei der konzentrierten, dürfte wohl auf Versuchsfehler zurückzuführen sein.

Um für die schweflige Säure  $\mu_\infty$ , die molekulare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, in exakter Weise für verschiedene Temperaturen festzustellen, wären die Leitfähigkeitsbestimmungen mit Natriumbisulfit oder mit der schwefligen Säure bis zu bedeutend höherer Verdünnung vorzunehmen gewesen, wegen der leichten Zersetzlichkeit war aber keiner der beiden Elektrolyte dazu geeignet. Nach den Leitfähigkeitsbestimmungen von Barth<sup>1</sup> scheint Bisulfit bei hohen Verdünnungen außerdem noch Wasserstoffionen zu enthalten, da die Zunahme der Leitfähigkeit bei zunehmender Verdünnung größer ist als die der übrigen einwertigen Natriumsalze. Ich habe daher die für die Untersuchung hochverdünnter Lösungen nötigen Vorbereitungen umgangen und die  $\mu_\infty$ -Werte aus den vorhandenen Daten berechnet.

Nach Kohlrausch<sup>2</sup> ist die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffions bei 18° in reziproken Ohm  $l_{18} = 318$  und bei der Temperatur  $t$

$$l_t = l_{18} \{1 + \alpha(t - 18) - \beta(t - 18)^2\},$$

worin  $\alpha = 0.0154$ ,  $\beta = 0.0433$  zu setzen ist. Die beiden Koeffizienten gelten für den Temperaturbereich von 2 bis 34°; ich habe damit auch die Wanderungsgeschwindigkeit bei 0° berechnet.

Der Wert  $l_{18} = 318$  wurde später als zu hoch befunden, ich setze dafür nach Drucker<sup>3</sup> 313. Die Wanderungsgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen wurde von Schaller<sup>4</sup>

<sup>1</sup> L. c.

<sup>2</sup> Zeitschr. phys. Chemie, 43, 511 (1903).

<sup>3</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie, 13, 83 (1907).

<sup>4</sup> Zeitschr. phys. Chemie, 25, 497 (1898).

bestimmt, in Quecksilbereinheiten ist  $l_{40} = 384 \cdot 6$ ,  $l_{50} = 423 \cdot 8$ . Zur Umrechnung in reziproke Ohm wurde mit  $1 \cdot 073$  multipliziert, da der Vergleich der Werte von Schaller und Drucker für  $25^\circ$  diesen Faktor ergibt (anstatt  $1 \cdot 063$ ). Für das Ion  $H^+$  ist demnach

$$\begin{aligned} l_0 &= 223; & l_{10} &= 274; & l_{20} &= 322; \\ l_{25} &= 346; & l_{40} &= 413; & l_{50} &= 455. \end{aligned}$$

Die entsprechenden Werte für das Bisulfition  $HSO_3'$  sind aus den oben angeführten Gründen schwer festzustellen. Drucker<sup>1</sup> setzte  $l_{25} = 40$ , Kerp und Baur<sup>2</sup>  $l_{25} = 52$ . Die Größen sind mittels der eingangs angeführten Dissoziationskonstanten berechnet. Die bedeutende Abweichung rührt daher, daß Drucker der Berechnung die Leitfähigkeit der schwefeligen Säure bei  $\nu = 32$  nach Ostwald zugrunde legte, die nach Kerp und Baur zu klein ist.

Mit der Konstante  $K = 0 \cdot 016$  erhielt daher Drucker  $\mu_\infty = 378$ , Kerp und Baur 390 bei  $25^\circ$ . Für Wasserstoff wurde von beiden Autoren der kleine Wert  $l_{25} = 338$  eingesetzt; der durch einen zu großen  $K$ -Wert verursachte Fehler in der Wanderungsgeschwindigkeit des Ions  $HSO_3'$  scheint dadurch nahezu kompensiert zu sein. Nach Ostwald<sup>3</sup> ist die Differenz der Wanderungsgeschwindigkeit des Ameisensäure- und Essigsäureions  $12 \cdot 8$ ; von Kerp und Baur<sup>4</sup> wurde die Wanderungsgeschwindigkeit des Ions  $H_2CO \cdot HSO_3'$  zu 41 festgestellt, woraus sich der Wert für die schweflige Säure wenigstens annähernd ableiten läßt.

Mit Rücksicht auf das größere Molekulargewicht der schwefeligen Säure und ihres Derivates ist die Differenz der  $l$ -Werte etwas geringer anzunehmen als bei der Ameisen- und Essigsäure. Man kommt derart wieder zur Zahl 52, die dem wahren Wert auf etwa  $5\%$  nahekommen dürfte.

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chemie, **49**, 582 (1904).

<sup>2</sup> L. c.

<sup>3</sup> Allg. Chemie, **2**, 1, 679.

<sup>4</sup> Arb. a. d. Kais. Ges., **26**, 231 (1907).

Zur Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeiten für andere Temperaturen geben die Leitfähigkeitsbestimmungen der Bisulfitlösungen nur insofern Anhaltspunkte, als sie das normale Verhalten der Ionen  $\text{HSO}_3'$  anzeigen.

Von Kohlrausch<sup>1</sup> werden für 21 Ionen die Temperaturkoeffizienten entsprechend der Gleichung

$$l_t = l_{18} \{1 + c(t - 18) + c'(t - 18)^2\}$$

für den Bereich von 2 bis 34° angegeben. Die  $c$ -Werte schwanken zwischen 0.0203 und 0.0269, die  $c'$ -Werte zwischen 0.047 und 0.0315. Nimmt man die arithmetischen Mittel aller 21 Werte, d. i.  $c = 0.023$  und  $c' = 0.0495$ , so weicht bei einer Extrapolation um 18° der Faktor  $\{1 \pm c18 + c'18^2\}$  um etwa 6% vom Faktor ab, der die Grenzwerte von  $c$  und  $c'$  enthält. In der Gesamtleitfähigkeit sinkt dieser Fehler, da die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffions siebenmal größer ist als die des Bisulfits, auf 1%.

Aus  $l_{25} = 52$  folgt mit Anwendung der beiden mittleren Koeffizienten

$$l_{18} = 44.5$$

und

$$l_t = 44.5 \{1 + c(t - 18) + c'(t - 18)^2\}.$$

Die Quotienten  $\frac{l_t}{l_{18}}$  sind sehr annähernd den entsprechenden Quotienten für das Na-Ion und  $\frac{\mu_t}{\mu_{18}}$  für die Bisulfitlösung gleich. Es kann daraus geschlossen werden, daß der Fehler der oben angeführten Berechnung merklich weniger als 1% beträgt und daß die wahren Koeffizienten  $c$  und  $c'$  des Ions  $\text{HSO}_3'$  den angenommenen Mittelwerten ziemlich nahe liegen. Auf Grund der Übereinstimmung der Quotienten  $\frac{l_t}{l_{18}}$  und  $\frac{\mu_t}{\mu_{18}}$  wurde auch  $l_{40}$  und  $l_{50}$  berechnet, indem mit einiger Willkür

$$l_t = l_{18} \frac{\mu_t}{\mu_{18}}$$

gesetzt wurde.

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chemie, 43, 511 (1903).

Für das Ion  $\text{HSO}_3'$  ergibt sich derart:

$$l_0 = 27; \quad l_{10} = 37; \quad l_{20} = 46.5;$$

$$l_{25} = 52; \quad l_{40} = 69; \quad l_{50} = 81.$$

In der nachfolgenden Tabelle sind die durch Summierung der Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen erhaltenen Leitfähigkeiten der schwefeligen Säure bei unendlicher Verdünnung ( $\mu_\infty$ ), ferner die Dissoziationsgrade  $\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$  und die Dissoziationskonstanten  $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$  für jede der oben untersuchten Lösungen zusammengestellt.

Die Werte sind der Berechnungsweise nach mit einiger Unsicherheit behaftet, doch kommen zwei Umstände glücklich in Betracht. Einerseits wird der Wert  $\mu_\infty$  vorwiegend durch das eingehend untersuchte Wasserstoffion bestimmt, andererseits wird durch einen zu großen oder zu kleinen Wert von  $\mu_\infty$  die Konstante  $K$  bei allen Temperaturen im gleichen Sinne geändert, so daß die relative Zu- oder Abnahme, um die es sich in erster Linie handelt, nicht merklich beeinflußt wird.

Tabelle 13.

| $v$ |              | 122.5    |                   | 18.65    |                   | 1.977    |                   | 1.03     |                   |
|-----|--------------|----------|-------------------|----------|-------------------|----------|-------------------|----------|-------------------|
| $t$ | $\mu_\infty$ | $\alpha$ | $K \cdot 10^3$    | $\alpha$ | $K \cdot 10^3$    | $\alpha$ | $K \cdot 10^3$    | $\alpha$ | $K \cdot 10^3$    |
| 0   | 250          | 0.7504   | 18.4 <sub>2</sub> | 0.5069   | 27.9 <sub>4</sub> | 0.2241   | 32.7 <sub>1</sub> | 0.1636   | 31.0 <sub>8</sub> |
| 10  | 311          | 7235     | 15.4 <sub>5</sub> | 4704     | 22.4 <sub>1</sub> | 2019     | 25.8 <sub>3</sub> | 1489     | 25.2 <sub>8</sub> |
| 20  | 368.5        | 6939     | 12.8 <sub>4</sub> | 4355     | 18.0 <sub>1</sub> | 1819     | 20.4 <sub>4</sub> | 1332     | 19.8 <sub>5</sub> |
| 25  | 398          | 6732     | 11.3 <sub>3</sub> | 4161     | 15.9 <sub>0</sub> | 1719     | 18.0 <sub>4</sub> | 1254     | 17.4 <sub>5</sub> |
| 40  | 482          | 6128     | 7.9 <sub>2</sub>  | 3612     | 10.9 <sub>5</sub> | 1421     | 11.9 <sub>1</sub> | 1015     | 11.1 <sub>3</sub> |
| 50  | 536          | 5694     | 6.1 <sub>5</sub>  | 3227     | 8.2 <sub>4</sub>  | 1239     | 8.8 <sub>6</sub>  | —        | —                 |

Aus der Tabelle geht zunächst hervor, daß der Einfluß der Temperatur auf die Konstante dem Leitvermögen nach geringer ist, als die Löslichkeitsbestimmungen von Sims erwarten ließen, aber größer als nach der Berechnung von Fulda. Außer-

dem stellt sich aber heraus, daß der Ausdruck  $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$  bei konstanter Temperatur für verschiedene Konzentrationen verschiedene Werte annimmt. Die Zunahme dieser Größe mit der Konzentration ist bei starken Säuren eine allgemeine Erscheinung, bei einer mittelstarken Säure, wie der vorliegenden, ist aber eine so starke Abweichung auffällig, da z. B. die ungefähr gleich stark dissoziierte Dichloressigsäure wenigstens noch eine annähernde Konstanz dieses Wertes ergibt. Die Abhängigkeit des Ausdruckes  $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$  von der Konzentration war Gegenstand einer viel erörterten Streitfrage zwischen Arrhenius einerseits, H. Jahn und Nernst andererseits. Es muß entweder der Quotient  $\frac{\mu}{\mu_\infty} = \alpha$  vom wahren Dissoziationsgrad verschieden sein oder es ist die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Elektrolyte, das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz, nicht zulässig. Es war von Interesse, die Dissoziationskonstante auch nach den übrigen, bei der schwefligen Säure zugänglichen Methoden näher zu untersuchen.

Es ist hier noch zu erwähnen, daß das auffällig starke Abweichen der schwefligen Säure vom Verdünnungsgesetze durch Versuchsfehler nicht erklärt werden kann. Da die Zersetzung der Säure in konzentrierten Lösungen schneller vor sich geht als in verdünnten, läge es nahe, anzunehmen, daß die Leitfähigkeit und mithin auch die Dissoziationskonstante bei größeren Konzentrationen durch Verunreinigungen entsteht wird. Die Schwefelsäure, die hier zunächst in Betracht kommt, besitzt jedoch normale Temperaturkoeffizienten und würde daher den Rückgang des Leitvermögens der Lösung bei Temperaturerhöhung zum Teil oder ganz kompensieren.

In mehreren Fällen wurde gezeigt, daß die Abweichungen vom Verdünnungsgesetze zum Teil oder ganz verschwinden, wenn die Leitfähigkeit für unendliche Verdünnung kleiner angenommen wird, z. B. von Wegscheider<sup>1</sup> bei  $\beta$ -Naphthalin-

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 30, 424 (1909).



sulfosäure, von Rothmund und Drucker<sup>1</sup> bei Pikrinsäure, Jodsäure, Phosphorsäure u. a. Ein wirklicher Anschluß an das Verdünnungsgesetz wird aber auf diese Weise nur in einzelnen Fällen erzielt; während  $\beta$ -Naphthalinsulfosäure eine vollständig exakte Übereinstimmung mit dem Gesetze zeigte, ohne daß die Grenzleitfähigkeit  $\mu_{\infty}$  tiefer angesetzt wurde, als es nach der Leitfähigkeit der Alkalisalze überhaupt statthaft war, dürfte es sich bei der Jodsäure u. a. nur um eine scheinbare Übereinstimmung handeln. Rothmund und Drucker setzten für das Wasserstoffion  $l_{25} = 338$ , ein Wert, der nur mit Rücksicht auf das Verdünnungsgesetz gewählt wurde. Kerp und Baur leiteten davon für schweflige Säure  $\mu_{\infty} = 390$  ab; dieser Wert kann, selbst wenn man die Unsicherheit von  $l_{25} = 52$  für das Ion  $\text{HSO}_3'$  in Betracht zieht, nur zu klein sein. Trotzdem läßt sich in den  $K$ -Werten, die Kerp und Baur aus ihren Leitfähigkeitsbestimmungen ableiten, ein merklicher Gang erkennen. Dies zeigt Tabelle 14, die der Arbeit der beiden genannten Autoren entnommen ist.

Tabelle 14.

| $v$      | $\mu$<br>in reziproken Ohm | $K$    |
|----------|----------------------------|--------|
| 0.9636   | 47.4                       | 0.0175 |
| 1.910    | 65.3                       | 0.0176 |
| 3.873    | 88.3                       | 0.0175 |
| 10.08    | 134.5                      | 0.0180 |
| 20.12    | 169.5                      | 0.0166 |
| 40.04    | 207.6                      | 0.0152 |
| 79.30    | 244.5                      | 0.0133 |
| $\infty$ | 390                        |        |

Mittel 0.0174

Kerp und Baur nehmen den Mittelwert von den fünf konzentriertesten Lösungen und halten die Bestimmungen von Barth für ungeeignet zur Feststellung der Konstante, weil sich der Einfluß der zweiten Dissoziationsstufe bereits unter  $v = 40$  geltend mache. Es ist dagegen einzuwenden, daß die zweite

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chemie, 46, 827 (1903).

Dissoziationsstufe eine Vermehrung der Wasserstoffionen, folglich eine Vergrößerung der Leitfähigkeit und des  $K$ -Wertes bei größerer Verdünnung zur Folge hätte.

Um das Verhalten der Säure bei stärkerer Verdünnung zu prüfen, habe ich aus den Leitfähigkeitsmessungen von Ostwald und von Barth unter Zugrundelegung der Grenzleitfähigkeit  $\mu_{\infty} = 398$  die Dissoziationskonstanten berechnet. Es zeigte sich ein regelmäßiger Rückgang dieser Werte bis zu den größten Verdünnungen. Vorausgesetzt, daß das Verdünnungsgesetz trotzdem gilt und der Gang nur durch den zu großen Wert von  $\mu_{\infty}$  bewirkt wird, läßt sich die Konstante ohne Annahme eines  $\mu_{\infty}$ -Wertes berechnen, wenn man aus zwei Gleichungen

$$K = \frac{\left(\frac{\mu_1}{\mu_{\infty}}\right)^2}{\left(1 - \frac{\mu_1}{\mu_{\infty}}\right)v_1} \quad \text{und} \quad K = \frac{\left(\frac{\mu_2}{\mu_{\infty}}\right)^2}{\left(1 - \frac{\mu_2}{\mu_{\infty}}\right)v_2}$$

$\mu_{\infty}$  eliminiert.

Man erhält

$$K = \frac{(\mu_1^2 v_2 - \mu_2^2 v_1)^2}{\mu_1 \mu_2 v_1 v_2 \{\mu_1 \mu_2 (v_1 + v_2) - (\mu_1^2 v_2 - \mu_2^2 v_1)\}}.$$

Aus  $K$  ergibt sich dann  $\mu_{\infty}$ , das nur durch die Voraussetzung der Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes bestimmt ist. Ich habe auf diese Weise aus den Tabellen von Ostwald und von Barth, und zwar je aus den Leitfähigkeitswerten bei  $v = 32$  und  $v = 1024$   $K$  und  $\mu_{\infty}$  berechnet. Die  $\mu_{\infty}$ -Werte ergeben sich zu  $367.4$ , beziehungsweise  $363.2$ , also sehr niedrig. Wird nunmehr mit Berücksichtigung dieser Größen ( $\mu_{\infty}$ )  $K$  für die übrigen Verdünnungen berechnet, so erhält man eine Reihe von Werten, die einen sehr charakteristischen Gang zeigen. Die nachfolgenden Tabellen enthalten die Leitfähigkeiten nach Ostwald und Barth, in reziproke Ohm umgerechnet. Unter  $K$  stehen die Werte, die sich aus  $\mu_{\infty} = 398$  ergeben, unter  $K'$  jene aus  $\mu_{\infty} = 367$ , beziehungsweise  $\mu_{\infty} = 363$ . Zum Vergleiche stelle ich daneben noch eine Tabelle von Rothmund und Drucker über Überjodsäure. In dieser ist  $K$  mit  $\mu_{\infty} = 410$ ,  $K'$  mit  $\mu_{\infty} = 396$  berechnet. Die

Größe 396 enthält den Summanden 338 als Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffes und sollte die bessere Übereinstimmung mit dem Verdünnungsgesetz ergeben.

Tabelle 15 bis 17.

| $v$          | Schweflige Säure |                |                 |            |                |                 | Überjodsäure<br>nach Rothmund<br>und Drucker |                 |
|--------------|------------------|----------------|-----------------|------------|----------------|-----------------|----------------------------------------------|-----------------|
|              | nach Ostwald     |                |                 | nach Barth |                |                 | $K \cdot 10^3$                               | $K' \cdot 10^3$ |
|              | $\mu$            | $K \cdot 10^3$ | $K' \cdot 10^3$ | $\mu$      | $K \cdot 10^3$ | $K' \cdot 10^3$ |                                              |                 |
| 4            | 86·64            | 15·14          | 18·18           |            |                |                 | 23·5                                         | 25·6            |
| 8            | 114·8            | 14·62          | 17·73           |            |                |                 | 21·7                                         | 23·3            |
| 16           | 148·0            | 13·77          | 16·98           |            |                |                 | 21·1                                         | 23·4            |
| 32           | 187·8            | 13·18          | 16·70           | 188·7      | 13·36          | 17·56           | 20·2                                         | 22·7            |
| 64           | 226·2            | 11·69          | 15·39           | 228·4      | 12·07          | 16·65           | 19·9                                         | 22·9            |
| 128          | 266·0            | 10·52          | 14·70           | 264·2      | 10·23          | 15·17           | 18·9                                         | 22·8            |
| 256          | 300·2            | 9·05           | 14·24           | 296·6      | 8·51           | 14·20           | 18·6                                         | 25·2            |
| 512          | 327·3            | 7·44           | 14·16           | 322·3      | 6·74           | 13·69           | 18·4                                         | 31·6            |
| 1024         | 348·1            | 5·97           | 16·63           | 345·0      | 5·52           | 17·67           | 15·8                                         | 42·5            |
| 2048         | 363·1            | 4·63           | 39·39           |            |                |                 |                                              |                 |
| 4096         | 377·5            | 4·26           | — 1             |            |                |                 |                                              |                 |
| $\mu_\infty$ |                  | 398            | 367·6           |            | 398            | 363·2           | 410                                          | 396             |

Die  $K'$ -Werte zeigen einen vollständig regelmäßigen Gang, der nicht auf Versuchsfehlern beruhen kann. Wodurch dieser Gang bewirkt werden kann, ist aus den Kurven Fig. 5 zu ersehen. Ist  $\mu_\infty$  der wahre, durch Addition der Wanderungsgeschwindigkeiten gewonnene Wert der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung,  $K$  die Dissoziationskonstante bei starker Konzentration und trägt man auf der Ordinate  $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ , auf der Abszisse  $v$  auf, so erhält man nach der Gleichung

$$\frac{\left(\frac{\mu}{\mu_\infty}\right)^2}{1 - \frac{\mu}{\mu_\infty}} = Kv$$

<sup>1</sup> Für  $v = 4096$  wird  $\mu_\infty = 367·6 < \mu = 377·5$ .

eine Kurve  $aa'$ , mit den wirklich gefundenen  $\mu$ -Werten dagegen  $bb'$ .  $bb'$  liegt tiefer als  $aa'$ ,  $\mu$  nimmt mit der Verdünnung weniger rasch zu als es das Verdünnungsgesetz fordert. Es ergibt sich daher, wenn man den Wert von  $\mu_\infty$  beibehält, ein Rückgang der  $K$ -Werte.

Durch Wahl eines kleineren  $\mu_\infty$  wird es nun gelingen, die Kurve  $bb'$  nach oben zu verschieben, so daß sie mit dem flacher verlaufenden oberen Teil der Kurve  $aa'$  in einem größeren oder kleineren Intervall nahezu zusammenfällt. Die neue Kurve  $cc'$  wird, wenn sie tatsächlich nur durch die willkürliche Wahl

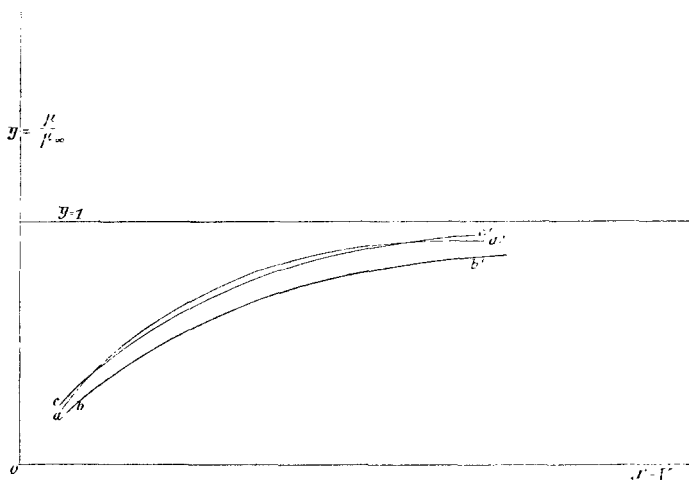


Fig. 5.

eines kleinen  $\mu_\infty$  nach oben verlegt ist, infolge ihres flacheren Verlaufes mit  $aa'$  sich zweimal schneiden. Die  $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ -Werte werden zwischen den beiden Schnittpunkten zu klein, außerhalb zu groß sein und besonders nach rechts (mit steigender Verdünnung) rasch von der Kurve  $aa'$  abweichen. Die mit dem zu kleinen  $\mu_\infty$  berechneten Konstanten werden also mit abnehmender Konzentration zuerst fallen, darauf für mehrere Konzentrationen scheinbar konstant sein und schließlich ein plötzliches Anwachsen zeigen. Während  $aa'$  asymptotisch der Geraden  $y = 1$  zustrebt, kann  $cc'$  bei sehr großem  $v$  diese Gerade schneiden, wenn die Anwendung des Verdünnungs-

gesetzes zu einem entsprechend kleinen  $\mu_{\infty}$  führte. Der beschriebene Gang zeigt sich bei den  $K$ -Werten der schwefeligen Säure, Überjodsäure und ebenso bei sämtlichen übrigen Säuren, für die Rothmund und Drucker die Anwendbarkeit des Verdünnungsgesetzes bei Annahme eines kleineren  $\mu_{\infty}$  zu zeigen glaubten. Das Ansteigen der Konstanten bei hoher Verdünnung könnte zwar bei mehrbasischen Säuren einfach durch das Auftreten mehrwertiger Ionen erklärt werden, der Gang ist aber auch bei einbasischen Säuren vorhanden.

Es scheint mir damit erwiesen, daß die schweflige Säure tatsächlich vom Verdünnungsgesetze abweicht.

### **B. Die Löslichkeit des Schwefeldioxyds in Wasser.**

Vergleicht man die Dissoziationskonstanten, die aus den Löslichkeitsbestimmungen von Sims berechnet wurden (Tabelle 4), mit jenen aus der Leitfähigkeit (Tabelle 13), so zeigt sich in der absoluten Größe der Werte und in der Abhängigkeit von der Temperatur eine rohe Übereinstimmung. Das Verschwinden der Dissoziation nach Sims' Beobachtungen steht aber mit der Leitfähigkeit, die Abhängigkeit der Konstante von der Konzentration mit der Löslichkeit in Widerspruch. Dieser Umstand veranlaßte mich, die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Druck einer neuerlichen Prüfung zu unterziehen.

Um den Vergleich mit den Leitfähigkeitsbestimmungen zu erleichtern, nahm ich die Untersuchung mit Lösungen von großem Konzentrationsunterschied vor wie bei den Leitfähigkeitsmessungen. Die Vorrichtung war von den in Handbüchern angegebenen Absorptiometern verschieden und zielte auf möglichst gut vergleichbare Messungen ab. Der Apparat bestand aus sechs Glasgefäßen *ab* (Fig. 6), einem aus Glasröhren geblasenen Verteilungskörper *d* mit sechs seitlichen Ansatzröhren *e* und einem beweglichen Quecksilbergefäß, das durch einen Schlauch mit *d* verbunden war. Der eprouvettenförmige Behälter *a* faßte  $250\text{ cm}^3$ ; die Röhre *b* war, wie die Figur zeigt, zweifach gebogen. Der absteigende Schenkel war über  $80\text{ cm}$  lang und hatte nahe dem unteren Ende ein Ansatzrohr *c*. In letzterem wurde ein geschlossenes Röhrchen mit einer gewogenen Menge von Schwefeldioxyd mittels Schlauch und

Drahtligatur luftdicht befestigt, wie aus Fig. 7 ersichtlich ist. Die Behälter *a* der sechs Glasgefäße wurden mit ausgekochtem Wasser beschickt und durch einen entsprechend ausgeschnittenen Deckel im Kreise in den Thermostaten *w* eingehängt, während die unteren Enden der Schenkel *b* durch Vakuumschläuche luftdicht mit den Ansatzröhren *c* des Verteilungskörpers verbunden wurden. Es wurde nun bei *h* mit einer

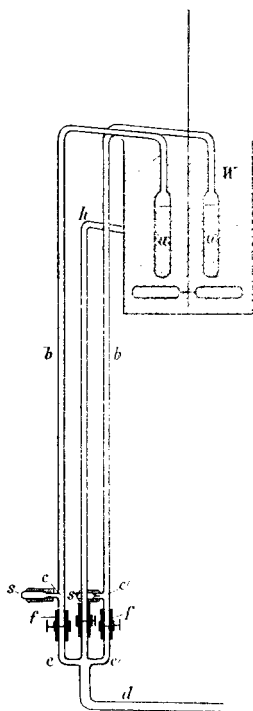


Fig. 6.

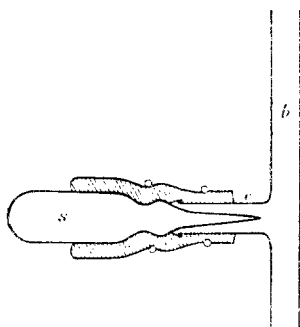


Fig. 7.

Wasserstrahlpumpe die Luft abgesaugt, wobei das Wasser in *a* schwach erwärmt wurde. Die äußeren Röhren wurden mit einer Flamme vorsichtig erwärmt, um das Ansetzen von Feuchtigkeit zu verhindern; die Schlauchverbindungen wurden durch Asbestpapier geschützt.

Ließ man nun das Quecksilber in die Röhren *b* aufsteigen, so konnte man direkt erproben, ob die Luft aus dem Apparat vollständig entfernt war. Es war wiederholtes Evakuieren unter Erwärmen erforderlich, damit sich das Quecksilber in allen

Schenkeln gleich einstellte und dauernd auf gleicher Höhe stehen blieb. Ganz geringe, zum Schluß noch vorhandene Differenzen wurden notiert und bei den Messungen berücksichtigt.

Ich ließ nun das Quecksilber durch Senken des Behälters bis knapp unter die Ansatzröhren *c* fallen und verschloß die Verbindungsschläuche *f* mit Quetschhähnen. Darauf wurden die schon vorher angeritzten Spitzen der Röhrchen *s* abgebrochen. Durch Schwenken der Behälter *a* wurde bewirkt, daß das Schwefeldioxyd vom Wasser rasch aufgenommen wurde. Die Röhrchen *s* wurden zum Schluß noch mäßig erwärmt, um eventuell durch Feuchtigkeit zurückgehaltenes Dioxyd zu vertreiben. Nach Entfernung der Quetschhähne bei *f* wurde der Quecksilberbehälter so eingestellt, daß sämtliche Schlauchverbindungen tiefer lagen als die Quecksilberkuppe in *h*. Ein Eindringen von Luft war dann selbst bei langer Dauer der Versuche unmöglich. Die Drucke konnten nun mit denselben Lösungen bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden, mit Rücksicht auf die Zersetzlichkeit der schwefeligen Säure war aber auch hier eine rasche Vornahme der Bestimmungen geboten. Die Quecksilberstände wurden mittels Kathetometer, und zwar bei 0, 25 und 50° abgelesen. Die Lösungen wurden ein paar Stunden auf die Versuchstemperatur erwärmt, beziehungsweise abgekühlt und häufig umgeschwenkt, die Ablesungen mehrmals wiederholt. Bei 25 und 50° war noch dem Übelstande zu begegnen, daß die Flüssigkeit in die kältere Röhre *b* überdestillierte, was zu vollständig falschen Druckablesungen führt. Es wurden daher dünne Bleiröhren als Dampfschlangen längs der Röhren *b* von der Oberfläche der Thermostatenflüssigkeit bis zu den Quecksilberkuppen gelegt und mit den Röhren *b* zusammen der ganzen Länge nach mit Tuchstreifen umwickelt. Die Temperatur im Innern der Glasröhren wurde durch einen Parallelversuch festgestellt.

Die Konzentration der Lösungen ergab sich aus der gewogenen Menge Schwefeldioxyd — vermindert um den Bruchteil, der unter den gegebenen Bedingungen als Gas vorhanden war — und aus dem Gesamtgewichte der Lösung, das nach Beendigung der Ablesungen durch Wägen der Behälter *ab* mit und ohne Lösung bestimmt wurde.

Zur Berechnung des gasförmig vorhandenen Dioxyds wurde der Fassungsraum des Behälters *a* bis zur Oberfläche des Thermostatenwassers und der Röhre *b* bis zur Quecksilberkuppe (deren Stand bei der Ablesung markiert wurde) gesondert ausgemessen. Bei der Bestimmung des Volumgewichtes des gasförmigen Dioxyds wurde der Abweichung vom Boyle'schen Gesetze mit genügender Annäherung Rechnung getragen, indem die Differenz zwischen der beobachteten und theoretischen (aus dem Molekulargewicht folgenden) Dichte dem Drucke proportional gesetzt wurde.

Das Volumen der Lösungen wurde aus dem Gewicht abgeleitet. Dazu wurde das spezifische Gewicht der konzentriertesten Lösung mit der hier erforderlichen Genauigkeit bei 0 und 25° gemessen. Bei 50° betrug der Dampfdruck der Lösung fast 1 Atmosphäre. Das spezifische Gewicht für diese Temperatur wurde daher aus dem bei 25° unter Anwendung der Ausdehnungskoeffizienten des reinen Wassers berechnet. Die Werte für die verdünnteren Lösungen ergaben sich durch Interpolieren.

Die Absorptionsmessung nach der beschriebenen Methode ist vielleicht etwas umständlich, bot aber vor allem den einen Hauptvorteil, daß Unsicherheiten in der Einstellung der Temperatur die Vergleichbarkeit der Messungen nicht beeinflussten. Die Luft konnte aus dem Lösungsmittel und aus dem Apparat mit voller Sicherheit entfernt werden und die Konzentrationen konnten aus der direkt gewogenen Menge des Schwefeldioxyds in zuverlässiger Weise festgestellt werden. In einer der Röhren wurde reines Lösungsmittel gelassen, die Differenz der Quecksilberstände gab also direkt den Partialdruck des Schwefeldioxyds, der nur noch um die geringe Änderung des Wasserdampfdruckes durch den gelösten Körper zu korrigieren war. Die Unsicherheit in der Messung geringer Druckunterschiede ist auf die Unzulänglichkeit des Ablesungsinstrumentes zurückzuführen, da Ablesungsfehler von 0.1 mm nur durch umständliche Vorkehrungen vermieden werden konnten.

Beim Öffnen der Schwefeldioxydröhrchen wurde eine Röhre *b* durch die abgesprengte Spitze von *s* durchgeschlagen, die Messungen erstrecken sich daher nur auf vier Konzentrationen.



In der Tabelle bedeutet:

$S$  die gewogene Menge Schwefeldioxyd,  
 $s$  die in Lösung befindliche Menge Schwefeldioxyd,  
 $G$  das Gewicht der Lösung,  
 $V$  das Volumen der Lösung,  
 $C$  die Konzentration in Gramm auf 1  $cm^3$ ,  
 $p$  den Druck in Millimetern Quecksilber.

Der Quotient  $\frac{C}{p}$  sollte dem Henry'schen Gesetze nach konstant sein.

Tabelle 18.

| $t$        |   | $S$    | $s$    | $G$   | $V$   | $C$                   | $p$   | $\frac{C}{p} \cdot 10^4$ |
|------------|---|--------|--------|-------|-------|-----------------------|-------|--------------------------|
| $0^\circ$  | 1 | 0.0870 | 0.0868 | 161.6 | 161.6 | 0.0 <sub>3</sub> 537  | (0.4) | (13.4)                   |
|            | 2 | 0.3054 | 0.3040 | 128.2 | 128.1 | 0.0 <sub>2</sub> 237  | 3.5   | 6.78                     |
|            | 3 | 1.8550 | 1.845  | 151.2 | 150.3 | 0.01227               | 29.4  | 4.17                     |
|            | 4 | 5.9761 | 5.939  | 159.0 | 156.1 | 0.03804               | 109.4 | 3.47 <sub>7</sub>        |
| $25^\circ$ | 1 | 0.0870 | 0.0866 | 161.6 | 162.1 | 0.0 <sub>3</sub> 534  | 1.4   | 3.81                     |
|            | 2 | 0.3054 | 0.3009 | 128.2 | 128.6 | 0.0 <sub>2</sub> 234  | 11.75 | 2.00                     |
|            | 3 | 1.8550 | 1.828  | 151.2 | 150.8 | 0.01212               | 87.9  | 1.37 <sub>9</sub>        |
|            | 4 | 5.9761 | 5.876  | 159.0 | 156.7 | 0.03750               | 313.0 | 1.19 <sub>8</sub>        |
| $50^\circ$ | 1 | 0.0870 | 0.0858 | 161.6 | 163.5 | 0.0 <sub>3</sub> 525  | 4.9   | 1.07                     |
|            | 2 | 0.3054 | 0.2950 | 128.2 | 129.6 | 0.0 <sub>2</sub> 2276 | 30.5  | 0.74 <sub>6</sub>        |
|            | 3 | 1.8550 | 1.796  | 151.2 | 152.1 | 0.01181               | 204.5 | 0.577                    |
|            | 4 | 5.9761 | 5.741  | 159.0 | 158.2 | 0.03628               | 696   | 0.521                    |

Aus Tabelle 18 ist zunächst ersichtlich, daß die Abweichungen vom Henry'schen Gesetze bei  $50^\circ$  wohl kleiner sind als bei tieferer Temperatur, der Quotient  $\frac{C}{p}$  zeigt aber immer noch eine starke Schwankung.

Bei  $0^\circ$  und Lösung 1 betrug der Druck nur 0.4 mm, so daß der Ablesungsfehler stark in Betracht kommt.

Wie oben aus den Messungen von Sims habe ich auch hier nach der Gleichung

$$C = mp + n\sqrt{p}$$

die Dissoziationskonstante  $K$  berechnet. In der folgenden Tabelle gibt demnach  $m$  die Konzentration des nicht dissoziierten Bruchteiles dividiert durch den Druck an. Der Voraussetzung nach sollte diese Größe konstant sein. Die Ziffern in der ersten Rubrik bezeichnen die Lösungen, aus deren  $C$ - und  $p$ -Werten das entsprechende  $m$  und  $K$  berechnet ist.

Tabelle 19.

|      | 0°                |                     | 25°               |                   | 50°               |                   |
|------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|      | $m \cdot 10^6$    | $K \cdot 10^3$      | $m \cdot 10^6$    | $K \cdot 10^3$    | $m \cdot 10^6$    | $K \cdot 10^3$    |
| 1, 2 | 338· <sub>7</sub> | 18·3 <sub>4</sub> ? | 103·4             | 16·3 <sub>1</sub> | 52·9 <sub>0</sub> | 4·2 <sub>4</sub>  |
| 1, 3 | 295· <sub>4</sub> | 23·1 <sub>7</sub> ? | 102·7             | 16·6 <sub>3</sub> | 48·6 <sub>8</sub> | 5·3 <sub>6</sub>  |
| 1, 4 | 283· <sub>7</sub> | 24·6 <sub>5</sub> ? | 101·0             | 17·0 <sub>0</sub> | 47·1 <sub>1</sub> | 5·8 <sub>3</sub>  |
| 2, 3 | 280· <sub>2</sub> | 30·7 <sub>7</sub>   | 102·5             | 16·7 <sub>5</sub> | 47·1 <sub>4</sub> | 7·6 <sub>3</sub>  |
| 2, 4 | 275· <sub>7</sub> | 32·8 <sub>8</sub>   | 100·3             | 18·2 <sub>0</sub> | 46·1 <sub>5</sub> | 8·4 <sub>1</sub>  |
| 3, 4 | 272· <sub>7</sub> | 35·2 <sub>7</sub>   | 98·9 <sub>7</sub> | 21·4 <sub>9</sub> | 45·4 <sub>3</sub> | 10·7 <sub>2</sub> |

In der Reihe der  $m$ -Werte zeigt sich ein vollständig regelmäßiger Gang; die Größen  $K$  können daher nicht als die wahren Konstanten des Dissoziationsgleichgewichtes betrachtet werden, da die Voraussetzung der Berechnung nicht erfüllt ist. Aus der Tabelle geht mithin hervor, daß dieses Gleichgewicht entweder nicht durch das Massenwirkungsgesetz bestimmt wird oder die Abweichungen vom Henry'schen Gesetze nicht durch die Dissoziation allein verursacht werden.

Der Vergleich mit den Ergebnissen der Leitfähigkeitsbestimmungen wurde derart durchgeführt, daß aus den Dissoziationsgraden, die sich aus der Leitfähigkeit ergeben haben, und den dazugehörigen Konzentrationen durch graphische Interpolation die Dissoziationsgrade  $\alpha$  für die hier untersuchten Lösungen festgestellt wurden.

Aus  $\alpha$  ergibt sich wieder

$$m = \frac{C(1-\alpha)}{p}.$$

Wenn die Voraussetzungen über den Zusammenhang zwischen der Dissoziation und dem Leitvermögen einerseits, der Dissoziation und den Abweichungen vom Henry'schen Gesetze andererseits zutreffen, muß also  $m$  konstant sein. Die Größen  $\alpha$  und  $m$  sind in Tabelle 20 zusammengestellt.

Tabelle 20.

|   | 0°       |                | 25°      |                | 50°      |                |
|---|----------|----------------|----------|----------------|----------|----------------|
|   | $\alpha$ | $m \cdot 10^6$ | $\alpha$ | $m \cdot 10^6$ | $\alpha$ | $m \cdot 10^6$ |
| 1 | 0·750    | 335?           | 0·673    | 125            | 0·575    | 45·5           |
| 2 | 0·550    | 304            | 0·468    | 106            | 0·388    | 45·6           |
| 3 | 0·338    | 276            | 0·265    | 101            | 0·214    | 45·4           |
| 4 | 0·206    | 276            | 0·162    | 100            | 0·120    | 45·7           |

Die  $m$ -Werte decken sich bei Lösung 3 und 4 fast vollständig mit jenen in Tabelle 19. Wird mittels dieser Werte  $K$  berechnet  $\left(K = \frac{(C - mp)^2}{mp} \cdot \frac{1000}{64 \cdot 06}\right)$ , so wird sich daraus ergeben, ob die Abweichung vom Verdünnungsgesetze nach dem Löslichkeitsverhältnis und nach der Leitfähigkeit dem Sinne nach übereinstimmt. In Tabelle 21 sind die so gefundenen Größen mit  $K$  bezeichnet, während unter  $K'$  die aus der Leitfähigkeit berechneten  $K$ -Werte der Tabelle 13 stehen.

Nach Tabelle 20 und 21 führen die Untersuchungen über die Leitfähigkeit der schwefeligen Säure einerseits und über die Löslichkeit des Schwefeldioxyds andererseits zu folgenden Resultaten:

Die nach beiden Methoden gefundenen Dissoziationskonstanten stimmen bei den konzentrierteren Lösungen innerhalb der Versuchsfehlergrenzen vollständig überein — demzufolge kommt auch der Einfluß der Temperatur auf die Konstante bei beiden Methoden in gleicher Weise zum Ausdruck.

Tabelle 21.

|                                                  |                |                   |                |                 |                  |                 |
|--------------------------------------------------|----------------|-------------------|----------------|-----------------|------------------|-----------------|
| $m, 10^6$ .....                                  | 275            | —                 | 100            | —               | 46·0             | —               |
| $t$ .....                                        | 0°             |                   | 25°            |                 | 50°              |                 |
| $C$                                              | $K \cdot 10^3$ | $K' \cdot 10^3$   | $K \cdot 10^3$ | $K' \cdot 10^3$ | $K \cdot 10^3$   | $K' \cdot 10^3$ |
| 0·0 <sub>3</sub> 523                             | —              | 18·42             | —              | 11·32           | —                | 6·15            |
| 0·0 <sub>3</sub> 537 }<br>0·0 <sub>3</sub> 525 } | 25·9?          | —                 | 17·3           | —               | 6·23             | —               |
| 0·0 <sub>2</sub> 237 }<br>0·0 <sub>2</sub> 228 } | 32·1           | —                 | 18·0           | —               | 8·39             | —               |
| 0·0 <sub>2</sub> 3435                            | —              | 27·94             | —              | 15·90           | —                | 8·24            |
| 0·01227 }<br>0·01181 }                           | 33·8           | —                 | 19·7           | —               | 9·40             | —               |
| 0·0324                                           | —              | 32·71             | —              | 18·04           | —                | 8·86            |
| 0·03804 }<br>0·03628 }                           | 32·8           | —                 | 19·2           | —               | 8·1 <sub>2</sub> | —               |
| 0·0620                                           | —              | 31·0 <sub>8</sub> | —              | 17·45           | —                | (8·5?)          |

Bei 0 und 25° zeigt sich  $K$  nach der Löslichkeitsmethode in geringerem, bei 50° dagegen in gleichem Maße von der Konzentration abhängig wie nach der Leitfähigkeitsmethode. Bei tieferer Temperatur wären demnach die Abweichungen vom Verdünnungsgesetze nach ersterer Methode geringer als nach letzterer.

Die  $K$ -Werte erreichen nach beiden Methoden bei einer Konzentration von ungefähr 2 bis 3‰  $\text{SO}_2$  ein Maximum und nehmen von hier nach beiden Seiten hin ab. Bei 0 und 25° deutet die Löslichkeitsmethode eine stärkere Abnahme der  $K$ -Werte nach der Seite der größeren und eine schwächere Abnahme nach der Seite der geringeren Konzentration an als die Leitfähigkeitsmethode.

Aus letzterem Verhalten können keine bestimmten Schlüsse gezogen werden, weil der Einfluß der Versuchsfehler auf die Zahlen zu groß ist. Der Umstand aber, daß die Übereinstimmung bei 50° eine vollkommene wird, spricht mit großer Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei tieferer Temperatur der nicht dis-

soziierte Teil der Säure dem Drucke nicht genau proportional ist. Treten diese Abweichungen bei höherer Temperatur zurück, so wird das Henry'sche Gesetz, das stets bei hoher Temperatur besser zutrifft als bei tiefer, für den nicht dissoziierten Bruchteil der schwefeligen Säure gültig, so daß der Einfluß der Dissoziation auf die Löslichkeit rein zur Geltung kommt.

Während also der Ausdruck  $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$  bei der schwefeligen Säure und den meisten stark dissoziierten Elektrolyten jedenfalls nicht konstant ist, scheint nach den Ergebnissen der Löslichkeitsversuche und innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler der Quotient  $\frac{\mu}{\mu_\infty} = \alpha$  den Dissoziationsgrad richtig anzugeben, wofern nicht die Anwendung des Henry'schen Gesetzes wegen einer Wechselwirkung zwischen den gelösten neutralen Molekülen und den Ionen unzulässig sein sollte.

---

In den Versuchsergebnissen von Sims kam keine merkliche Abweichung vom Verdünnungsgesetze zum Ausdruck. Der Grund liegt darin, daß nicht hinreichend verdünnte Lösungen zur Untersuchung gelangten.

### C. Die Verteilung des Schwefeldioxyds zwischen Wasser und Chloroform.

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, haben Mc. Crae und Wilson die Änderung des Verteilungsverhältnisses mit der Konzentration bei 20° untersucht. Drucker berechnete aus diesen Messungen die Dissoziationskonstante  $K = 0.017$ . Ich habe anschließend an die Leitfähigkeitsbestimmungen die Abhängigkeit des Verteilungsverhältnisses von der Konzentration bei 0° festgestellt, um zu entscheiden, ob die auf diesem Wege gefundene Dissoziationskonstante die erwartete Abhängigkeit von der Temperatur zeige.

Die Untersuchung wurde ohne größere Vorkehrung mit einigen Lösungen von stark verschiedener Konzentration vorgenommen. In einen entsprechend großen Rundkolben wurden

gewogene Mengen von reinem Chloroform und schwefliger Säure gebracht, so daß er fast vollständig gefüllt war. Der Kolben wurde darauf mit einem Stöpsel, durch den ein Thermometer geschoben wurde, verschlossen und in ein Gefäß mit Eiswasser gebracht. Kleinere Kolben (mit konzentrierter Lösung) wurden samt dem Eiswasserbehälter geschüttelt; es diente hierzu ein weithalsiger Glastiegel mit einem Korkstöpsel, durch dessen Bohrung der Hals des Rundkolbens geführt wurde. Für verdünnte Lösungen mußte ein größerer Kolben verwendet werden; dieser wurde mehrfach mit einem Tuch umwickelt, wodurch er gegen Erwärmung beim Schütteln hinreichend geschützt war. Das Schütteln wurde dementsprechend rasch und wiederholt vorgenommen. Das Verteilungsgleichgewicht wird übrigens, wie auch von anderer Seite konstatiert worden ist, rasch erreicht.

Der Gehalt an Schwefeldioxyd wurde in beiden Schichten jodometrisch bestimmt. Zum Entnehmen der Probe wurde eine Pipette mit einem Verlängerungsrohr versehen, das durch einen zweifach gebohrten Stopfen führte und in die wässerige oder in die Chloroformschicht tauchte. Die Pipette wurde gefüllt, indem durch die zweite Bohrung des Stopfens Luft eingeblasen wurde; das Aufsaugen der Lösung in die Pipette wurde also vermieden. Das Schwefeldioxyd habe ich im Chloroform nicht wie Crae und Wilson direkt titriert, sondern mit verdünnter Lauge ausgeschüttelt und vom Chloroform getrennt.

Die Messung der Flüssigkeit wurde möglichst rasch vorgenommen und das abgemessene Volumen wurde als richtiges Volumen bei 0° angenommen.

Die wässerige Lösung trübte sich beim Erwärmen und setzte nach längerem Stehen geringe Mengen von Chloroform ab, das demnach bei tiefer Temperatur in Wasser leichter löslich ist als bei hoher.

Bei fünf Versuchen erhielt ich die in Tabelle 22 angegebenen Konzentrationspaare. *C* gibt den Gehalt der wässerigen, *Z* den der Chloroformschicht in Gramm auf 1 *cm*<sup>3</sup> an.

Tabelle 22.

|   | $C$                   | $Z$                   | $\frac{C}{Z}$     |
|---|-----------------------|-----------------------|-------------------|
| 1 | 0·0 <sub>3</sub> 1145 | 0·0 <sub>5</sub> 742? | 15·4?             |
| 2 | 0·0 <sub>3</sub> 3387 | 0·0 <sub>4</sub> 597  | 5·68              |
| 3 | 0·0 <sub>2</sub> 2625 | 0·0 <sub>2</sub> 1363 | 1·92 <sub>6</sub> |
| 4 | 0·0 <sub>2</sub> 3285 | 0·0 <sub>2</sub> 1939 | 1·69 <sub>4</sub> |
| 5 | 0·04348               | 0·04387               | 0·99 <sub>2</sub> |

Analog der Gleichung  $C = mp + n\sqrt{p}$  läßt sich für den Zusammenhang zwischen  $C$  und  $Z$  die Gleichung

$$C = MZ + N\sqrt{Z}^1$$

ableiten.  $M$  ist der Proportionalitätsfaktor für  $Z$  und den nicht dissoziierten Bruchteil von  $C$ , also die Konzentration der wässrigen Lösung an nicht dissoziierter Säure, wenn die Konzentration in der Chloroformschicht gleich 1 ist. Die Dissoziationskonstante ist gegeben durch

$$K = \frac{N^2}{M} \cdot \frac{1000}{64 \cdot 06}.$$

Die  $M$ - und  $K$ -Werte sind in Tabelle 23 zusammengestellt, die Zahlen 1, 2; 1, 3 usw. haben dieselbe Bedeutung wie in Tabelle 19.

Tabelle 23.

|      | $M$    | $K \cdot 10^3$ |      | $M$     | $K \cdot 10^3$ |
|------|--------|----------------|------|---------|----------------|
| 1, 2 | (0·36) | (71·3)         | 2, 4 | 0·849   | 25·6           |
| 1, 3 | 0·849  | 29·0           | 2, 5 | 0·801   | 30·8           |
| 1, 4 | 0·788  | 31·5           | 3, 4 | (0·491) | (88·9)         |
| 1, 5 | 0·801  | 31·3           | 3, 5 | 0·792   | 34·4           |
| 2, 3 | 0·934  | 22·4           | 4, 5 | 0·804   | 29·7           |

<sup>1</sup> Vgl. Rothmund und Drucker, Zeitschr. phys. Chemie, 46, 841 (1903).

Die starken Abweichungen bei 1, 2 und 3, 4 sind dadurch zu erklären, daß zwischen den betreffenden Konzentrationen nur ein geringer Unterschied ist; die Werte von  $M$  und  $K$  werden daher von den Versuchsfehlern viel stärker beeinflusst. Im übrigen sind die  $M$  annähernd konstant, jedenfalls ist ein regelmäßiger Gang wie unter  $m$  in Tabelle 19 nicht erkennbar.

In gleicher Weise wie für Tabelle 20 habe ich durch Interpolation aus den durch Leitfähigkeitsmessungen erhaltenen Dissoziationsgraden für die hier untersuchten Lösungen die  $\alpha$ -Werte (Tabelle 24) abgeleitet und daraus  $M$  berechnet ( $M = \frac{C(1-\alpha)}{Z}$ ), das der Voraussetzung nach konstant sein sollte.  $K$  in Tabelle 24 wurde berechnet, indem  $M$  für alle Konzentrationen zu 0·800 angenommen wurde; es ist dann

$$K = \frac{(C-MZ)^2}{MZ} \cdot \frac{1000}{64 \cdot 06}.$$

Tabelle 24.

|   | $C$                               | $\alpha$          | $M$               | $K \cdot 10^3$ |
|---|-----------------------------------|-------------------|-------------------|----------------|
| 1 | 0·0 <sub>3</sub> 114 <sub>5</sub> | 0·9?              | 1·5?              | 31·0           |
| 2 | 0·0 <sub>3</sub> 338 <sub>7</sub> | 0·81 <sub>0</sub> | 1·0 <sub>8</sub>  | 27·7           |
| 3 | 0·0 <sub>2</sub> 262 <sub>5</sub> | 0·53 <sub>5</sub> | 0·89 <sub>5</sub> | 33·7           |
| 4 | 0·0 <sub>2</sub> 328 <sub>5</sub> | 0·50 <sub>8</sub> | 0·83 <sub>4</sub> | 30·3           |
| 5 | 0·0434 <sub>8</sub>               | 0·18 <sub>2</sub> | 0·79 <sub>6</sub> | 31·2           |

Der regelmäßige Gang in den  $M$ -Werten der Tabelle 24 läßt erkennen, daß die Zunahme der Dissoziationskonstante mit der Konzentration, wie sie sich aus der Leitfähigkeit ergibt, der Änderung des Verteilungsverhältnisses mit der Konzentration nicht entspricht. Die  $M$  für Lösung 5 stimmen in den Tabellen 24 und 23 überein und das damit berechnete  $K$  stellt sich anscheinend als wirklich konstante Größe heraus. Die unregelmäßigen Schwankungen sind aber so groß, daß sie möglicherweise einen Gang verdecken können. Ich habe daher die Verteilungsversuche Mc. Crae und Wilson's und die Resultate



der Berechnung Drucker's einer näheren Prüfung unterzogen.

Drucker hat die Berechnung so durchgeführt, daß er aus zwei Konzentrationspaaren  $C$  und  $Z$ ,  $C'$  und  $Z'$  zuerst die Konzentration der Ionen in beiden Lösungen ableitete. Ist  $\frac{Z}{Z'} = a$ , so ergibt sich für die gesuchten Größen:

$$C_{\text{HSO}_3'} = \frac{aC' - C}{\sqrt{a-1}} \quad \text{und} \quad K = \frac{C_{\text{HSO}_3'}^2}{C - C_{\text{HSO}_3'}}.$$

Da  $C_{\text{HSO}_3'}$  bei den zwei konzentriertesten Lösungen (8 und 9) einen starken Gang zeigte, hat sie Drucker bei der Berechnung von  $K$  ausgeschaltet. Ich habe die Tabelle 26 dahin ergänzt.  $C$  und  $Z$  wurde in Gramm pro Kubikzentimeter umgerechnet und nach steigender Konzentration geordnet (Tabelle 25). Die  $K$ -Werte sind bei Lösungen von geringem Konzentrationsunterschied (Tabelle 26, 1, 2; 2, 3 usw.) durch Versuchsfehler stark entstellt und daher fortgelassen.

Tabelle 25.

|   | $C$                   | $Z$                   | $\frac{C}{Z}$ |
|---|-----------------------|-----------------------|---------------|
| 1 | 0·0 <sub>2</sub> 1746 | 0·0 <sub>2</sub> 1121 | 1·557         |
| 2 | 2334                  | 1704                  | 1·370         |
| 3 | 3049                  | 2389                  | 1·276         |
| 4 | 3712                  | 3062                  | 1·212         |
| 5 | 4224                  | 3625                  | 1·163         |
| 6 | 5316                  | 4804                  | 1·105         |
| 7 | 6589                  | 6181                  | 1·065         |
| 8 | 0·0 3193              | 0·0 3383              | 0·945         |
| 9 | 3324                  | 3725                  | 0·892         |

Tabelle 26.

 $K \cdot 10^3$ .

|   | 1      | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8      | 9    |
|---|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|------|
| 1 |        |       | 21    | 20    | 21    | 20    | 18    | (12·6) | 15·1 |
| 2 |        |       |       | 13·7* | 16    | 16    | 15    | (9·8)  | 12·9 |
| 3 | 21     |       |       |       | 19    | 17    | 16    | (9·2)  | 12·8 |
| 4 | 20     | 13·7* |       |       |       | 19    | 16·3* | (8·4)  | 12·7 |
| 5 | 21     | 16    | 19    |       |       |       | 13    | (7·3)  | 11·5 |
| 6 | 20     | 16    | 17    | 19    |       |       |       | (6·0)  | 11·1 |
| 7 | 18     | 15    | 16    | 16·3* | 13    |       |       | (5·0)  | 10·7 |
| 8 | (12·6) | (9·8) | (9·2) | (8·4) | (7·3) | (6·0) | (5·0) |        |      |
| 9 | 15·1   | 12·9  | 12·8  | 12·7  | 11·5  | 11·1  | 10·7  |        |      |

Werden die unter »8« stehenden  $K$  nicht berücksichtigt, so ist ein schwacher Gang vorhanden, der nur bei »9« stark hervortritt. Die Voraussetzungen der Berechnung treffen jedenfalls nicht streng zu.

Tabelle 27 enthält wie 24 die durch Interpolation erhaltenen Dissoziationsgrade  $\alpha$  und die daraus berechneten Proportionalitätsfaktoren  $M$ .

Tabelle 27.

|   | $C$                   | $\alpha$          | $M$                  | $K' \cdot 10^3$     | $K \cdot 10^3$      |
|---|-----------------------|-------------------|----------------------|---------------------|---------------------|
| 1 | 0·0 <sub>2</sub> 1746 | 0·52 <sub>6</sub> | 0·73 <sub>6</sub>    | 18· <sub>8</sub>    | 18· <sub>9</sub>    |
| 2 | 2334                  | 48 <sub>5</sub>   | 70 <sub>6</sub>      | 17· <sub>0</sub>    | 17· <sub>8</sub>    |
| 3 | 3049                  | 45 <sub>2</sub>   | 69 <sub>9</sub>      | 17· <sub>7</sub>    | 18· <sub>6</sub>    |
| 4 | 3712                  | 42 <sub>4</sub>   | 69 <sub>8</sub>      | 17· <sub>9</sub>    | 18· <sub>9</sub>    |
| 5 | 4224                  | 41 <sub>0</sub>   | 68 <sub>7</sub>      | 17· <sub>5</sub>    | 18· <sub>5</sub>    |
| 6 | 5316                  | 38 <sub>2</sub>   | 68 <sub>4</sub>      | 17· <sub>7</sub>    | 18· <sub>9</sub>    |
| 7 | 6589                  | 35 <sub>4</sub>   | 68 <sub>7</sub>      | 18· <sub>4</sub>    | 19· <sub>7</sub>    |
| 8 | 0·0 3103              | 18 <sub>7</sub>   | (0·76 <sub>8</sub> ) | (44· <sub>9</sub> ) | (49· <sub>4</sub> ) |
| 9 | 3324                  | 18 <sub>4</sub>   | (0·72 <sub>8</sub> ) | (30· <sub>8</sub> ) | (34· <sub>5</sub> ) |

\* Die  $K$ -Werte für 4, 2 und 4, 7 wurden nachgerechnet und korrigiert.

$M$  zeigt hier nicht den regelmäßigen Abfall wie bei  $0^\circ$  (Tabelle 24), doch ist der Gang bei den verdünnteren Lösungen vorhanden. Zur Berechnung von  $K$  und  $K'$  wurde  $M = 0.700$ , beziehungsweise  $M = 0.690$  gesetzt; es läßt sich nämlich durch eine Umrechnung zeigen, daß die  $K$ -Werte der Tabelle 26 mit den  $M$ -Werten in Tabelle 27 bei den Lösungen 2 bis 5 am besten stimmen (man ersieht dies auch aus den mit  $M$  berechneten  $K$ -Werten in Tabelle 27).

Aus der Abnahme von  $M$  bei größeren Konzentrationen geht hervor, daß die Zunahme der Dissoziationskonstante mit der Konzentration der Änderung des Verteilungsverhältnisses nach geringer sein muß als nach der Leitfähigkeit. Eine geringe Zunahme scheint aber bei  $K$  und  $K'$  in Tabelle 27 doch hervortreten, wenn der abweichende Wert bei »1« vernachlässigt wird. Der entgegengesetzte Gang in Tabelle 26 hat seinen Grund darin, daß die Voraussetzung der Berechnung nicht erfüllt ist.

---

Die Lösungen 8 und 9 sind bedeutend konzentrierter als die übrigen und es schien in Tabelle 26 bei »9« nur aus diesem Grunde der Gang stärker ausgeprägt zu sein. Tabelle 27 läßt wohl keinen Zweifel, daß  $C$  und  $Z$  bei diesen Lösungen mit großen Fehlern behaftet sind. Ich führe die Zahlen dennoch an, denn sie zeigen, daß die Titrationsmethode von Mc. Crae und Wilson nur bei verdünnten Lösungen verlässliche Resultate liefert. Bei »8« und »9« ist offenbar der Gehalt des Chloroforms an Schwefeldioxyd ( $Z$ ) zu klein gefunden worden.

#### **D. Die Löslichkeit des Schwefeldioxyds in Chloroform.**

Von den drei Methoden zur Bestimmung der Dissoziationskonstante hat die Leitfähigkeitsmethode die größten, die Verteilungsmethode die geringsten Abweichungen vom Verdünnungsgesetze ergeben. Die Ergebnisse der Löslichkeitsmethode wurden durch die Annahme erklärt, daß die Konzentration an nicht dissoziierter Säure dem Drucke nicht streng proportional sei. Die Verteilungsversuche sprechen zunächst nicht für die Richtigkeit dieser Annahme; es war die Frage zu entscheiden,

ob das Verdünnungsgesetz nicht doch gültig sei oder ob die Gültigkeit vielleicht dadurch vorgetäuscht wird, daß die Konzentration an nicht dissoziierter Säure dem Gehalt der Chloroformphase nicht proportional ist. Zu diesem Zwecke habe ich die Absorption des Schwefeldioxyds durch Chloroform bei 0 und 25° untersucht. Die Bestimmung wurde genau wie oben mit Wasser und Schwefeldioxyd vorgenommen. Von den sechs Behältern (Fig. 6, a) enthielten fünf Schwefeldioxydlösung, eine reines Chloroform. Die Menge der Lösung wurde durch Wägen bestimmt und zur Umrechnung auf das Volumen wurde das spezifische Gewicht der drei konzentriertesten Lösungen bei 0 und 25° festgestellt. Für die verdünnteren Lösungen wurde das spezifische Gewicht des reinen Chloroforms nach Thorpe bei 0° und nach Linnebarger bei 25° angenommen.

Die Bezeichnungen in Tabelle 28 sind dieselben wie in Tabelle 18;  $\sigma$  gibt das spezifische Gewicht der Lösung an,  $Z$  die Konzentration in Gramm auf 1  $cm^3$ .

Tabelle 28.

| $t$ |   | $S$    | $s$    | $G$                | $\sigma$ | $V$   | $Z$                   | $p$    | $\frac{Z}{p} 10^4$ |
|-----|---|--------|--------|--------------------|----------|-------|-----------------------|--------|--------------------|
| 0°  | 1 | 0.0753 | 0.0738 | 160.7              | 1.526    | 105.3 | 0.0 <sub>3</sub> 701  | (2.7?) | (2.6?)             |
|     | 2 | 0.1909 | 0.1879 | 160.3              | 1.526    | 105.0 | 0.0 <sub>2</sub> 1790 | 5.6    | 3.14               |
|     | 3 | 0.9139 | 0.9068 | 198.1              | 1.525    | 129.9 | 0.0 <sub>2</sub> 6982 | 22.0   | 3.17               |
|     | 4 | 3.4843 | 3.4395 | 169.1              | 1.523    | 111.1 | 0.03097               | 90.2   | 3.43               |
|     | 5 | 7.3408 | 7.222  | 133.0 <sub>5</sub> | 1.514    | 87.89 | 0.08217               | 219.6  | 3.74               |
| 25° | 1 | 0.0753 | 0.0727 | 160.7              | 1.480    | 108.6 | 0.0 <sub>3</sub> 669  | 5.7    | 1.17               |
|     | 2 | 0.1909 | 0.1853 | 160.3              | 1.480    | 108.2 | 0.0 <sub>2</sub> 1712 | 12.9   | 1.37               |
|     | 3 | 0.9139 | 0.9008 | 198.1              | 1.479    | 134.0 | 0.0 <sub>2</sub> 6723 | 48.0   | 1.40               |
|     | 4 | 3.4843 | 3.3943 | 169.1              | 1.472?   | 114.9 | 0.02954               | 200.2  | 1.47               |
|     | 5 | 7.3408 | 7.0866 | 133.0 <sub>5</sub> | 1.472    | 90.4  | 0.07839               | 488.8  | 1.60               |

Die Quotienten  $\frac{Z}{p}$ , die dem Henry'schen Gesetze zufolge konstant sein sollten, zeigen einen regelmäßigen Gang, Schwefel-

dioxyd verhält sich mithin auch gegen Chloroform nicht dem Henry'schen Gesetze entsprechend.

Die Beziehungen zwischen der Löslichkeit eines Gases in zwei verschiedenen Lösungsmitteln und dem Verteilungsverhältnisse sind dadurch gegeben, daß beim Verteilungsgleichgewicht der Partialdruck über beiden Lösungen gleich sein und umgekehrt bei gleichem Partialdruck (des Gases) Verteilungsgleichgewicht herrschen muß. Sollte für die schweflige Säure, wie die Verteilungsmethode ergab, das Verdünnungsgesetz zutreffen, so müßte voraussetzungsgemäß die Konzentration des Dioxyds in der Chloroformphase der Konzentration der nicht dissoziierten Säure im Wasser proportional sein, die letztere Konzentration müßte aber dann in genau derselben Weise wie die erstere mit dem Drucke zu- und abnehmen. Eine derartige Übereinstimmung in den Abweichungen vom Henry'schen Gesetze wäre eine rein zufällige, die Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes ist daher durch die Verteilungsversuche nicht nachzuweisen.

Es fragt sich noch, wie sich das Resultat der Verteilungsversuche ändert, wenn man die Abweichung vom Henry'schen Gesetze beim Chloroform in Betracht zieht, dagegen die Konzentration der nicht dissoziierten Säure dem Drucke proportional setzt. Es ist dann nicht  $M = \frac{C(1-\alpha)}{Z}$  wie in Tabelle 24, sondern wieder

$$m = \frac{C(1-\alpha)}{p}.$$

Darin ist  $p$  der Druck, der der Konzentration  $Z$  und folglich auch der Konzentration  $C$  entspricht,  $m$  muß daher wieder dieselbe Größe besitzen wie bei den Löslichkeitsbestimmungen (Tabelle 20). Ist

$$\frac{Z}{p} = \varphi, \quad \frac{Z'}{p'} = \varphi',$$

so ist für  $Z' > Z$  auch  $\varphi' > \varphi$ . Aus  $mp = C(1-\alpha)$  folgt

$$m = \frac{C(1-\alpha)}{Z} \varphi \quad \text{und} \quad m = \frac{C'(1-\alpha)}{Z'} \varphi'.$$

Wird also aus  $C$  und  $\alpha$  in Tabelle 24  $m$  berechnet, so muß diese Größe einen geringeren Gang zeigen als  $M$ , es ergibt sich daraus naturgemäß dieselbe Annäherung an die Resultate der Leitfähigkeitsbestimmungen und dasselbe Abweichen vom Verdünnungsgesetze wie aus der Löslichkeit des Schwefeldioxyds in Wasser.

Tabelle 29 enthält die Werte  $m = M\varphi$  für die Konzentrationen, die bei den Verteilungsversuchen bei  $0^\circ$  erhalten wurden.  $\varphi$  wurde für die Konzentrationen  $Z$  durch Interpolation aus den Quotienten  $\frac{Z}{p}$  in Tabelle 28 abgeleitet; der Wert

$$\frac{Z}{p} 10^4 = 2.6$$

mußte dabei ausgeschaltet werden, da er vermutlich zu klein ist. Die Größe von  $\varphi$  ist daher bei Lösung 1 und 2 unsicher.

Tabelle 29.

|   | $C$      | $Z$      | $M$   | $\varphi \cdot 10^4$ | $m \cdot 10^6$ |
|---|----------|----------|-------|----------------------|----------------|
| 1 | 0.081145 | 0.05742  | 1.5?  | 3.0                  | 450?           |
| 2 | 0.053387 | 0.04597  | 1.08  | 3.05                 | 330?           |
| 3 | 0.022625 | 0.021363 | 0.895 | 3.13                 | 280            |
| 4 | 0.023285 | 0.021939 | 0.834 | 3.14                 | 262            |
| 5 | 0.04348  | 0.04387  | 0.796 | 3.50                 | 284            |

$m$  stimmt in der Größe und in der Abhängigkeit von der Konzentration mit  $m$  in Tabelle 20 soweit überein als es der Einfluß der Versuchsfehler bei der mehrfachen Umrechnung erwarten ließ. Diese Übereinstimmung spricht übrigens nur für die richtige Durchführung der Messungen und gestattet keinen Schluß auf die Gültigkeit oder Ungültigkeit des Verdünnungsgesetzes.

Durch die vorangegangenen Untersuchungen sind, wie schon oben erwähnt wurde, die Gleichgewichtsbedingungen

für das dreiphasige System Schwefeldioxydlösung in Chloroform — schweflige Säure — Gasraum bei den Untersuchungstemperaturen und im Bereich der beobachteten Drucke festgestellt. Schwefeldioxyd folgt weder gegenüber Wasser noch gegenüber Chloroform dem Henry'schen Gesetze; die Abweichungen erfolgen in entgegengesetztem Sinne.

Ist  $Z' > Z$ ,  $C' > C$  und  $p' > p$  gegeben, so ist

$$\frac{Z'}{p'} > \frac{Z}{p}, \quad \frac{C'}{p'} < \frac{C}{p}$$

und folglich

$$\frac{Z}{Z'} < \frac{p}{p'} < \frac{C}{C'}.$$

Wird in einem Koordinatensystem  $C$  und  $Z$  auf der Abszisse,  $p$  auf der Ordinate aufgetragen, so ergeben sich zwei Kurven (Fig. 8) von entgegengesetzter Krümmung, die einen Schnittpunkt aufweisen (die Krümmung ist in der Figur stärker als den wahren Werten entspräche, dargestellt).

Die zu gleichen Ordinaten ( $p$ ) gehörigen Abszissen  $C$  und  $Z$  geben das Verteilungsverhältnis  $C:Z$  für den Druck  $p$  an. Bei kleinen Drucken ist  $C > Z$ . Die Lage des Schnittpunktes, bei dem  $Z = C$  wird, hängt von der Temperatur ab. Nach einer beiläufigen Interpolation ist

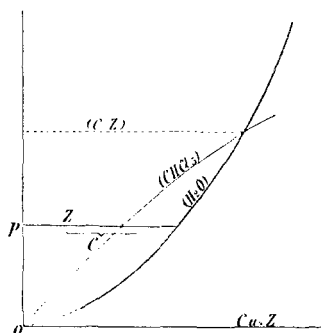


Fig. 8.

- bei  $0^\circ$  und  $p = 120 \text{ mm} \dots C = Z = 0.043$ ,  
 »  $20^\circ$  »  $p = 110 \text{ mm} \dots C = Z = 0.02$ ,  
 »  $25^\circ$  »  $p = 110 \text{ mm} \dots C = Z = 0.015$ .

### E. Molekulargewichtsbestimmungen.

Da die kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen von Walden und Centnerszwer sowie von Kerp und Baur zu kleine Dissoziationskonstante ergeben, habe ich diese Ver-

suche wiederholt. Die Lösung der schwefligen Säure wurde in der Röhre des Beckmann'schen Apparates hergestellt, indem in die gewogene Menge Wasser nach Feststellung des Gefrierpunktes Schwefeldioxyd geleitet wurde. Nach der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung wurde die Lösung, um Verluste an Dioxyd bei der Analyse zu vermeiden, mit Lauge neutralisiert, verdünnt und darauf jodometrisch auf den Gehalt an schwefliger Säure untersucht. In Tabelle 30 sind die Ergebnisse aller vorliegenden Bestimmungen zusammengestellt. Die Werte von Walden und Centnerszwer sind durch W. C., die von Kerp und Baur durch K. B. und die von mir stammenden durch L. gekennzeichnet.

C gibt wie oben die Konzentration in Gramm auf  $1\text{ cm}^3$  an,  
 $\Delta$  die Gefrierpunktserniedrigung,  
 $\gamma$  den daraus berechneten Dissoziationsgrad,  
 $\alpha$  den Dissoziationsgrad aus der Leitfähigkeit (durch Interpolation erhalten).

Die beiden mit einem Kreuzchen bezeichneten  $K$  wurden von mir berechnet. Kerp und Baur führen diese Zahlen nicht an, da sie die stark abweichenden Werte für eine Folge von Versuchsfehlern hielten.

Die von mir gefundenen Resultate liegen etwas höher als jene von Kerp und Baur; es mag dies darauf beruhen, daß ich die Konzentrationsänderung infolge der Eisabscheidung nicht in Berechnung zog, sondern bei der Vornahme des Versuches auf ein möglichst geringes Maß zu bringen suchte. Die Reihen der  $\gamma$ - und  $\alpha$ -Werte zeigen, daß die Gefrierpunktserniedrigung bei sämtlichen untersuchten Konzentrationen zu geringeren Dissoziationsgraden führt als die drei vorangegangenen Methoden. Dagegen steht die Abhängigkeit der Größe  $K$  von der Konzentration mit den Ergebnissen der Leitfähigkeitsbestimmungen in Übereinstimmung. Es bestätigt sich somit hier die Annahme, daß trotz der annähernd konstanten Werte von  $K$  bei den Verteilungsversuchen das Dissoziationsgleichgewicht nicht durch das Verdünnungsgesetz bestimmt wird.

Es ist mir nach dem gegebenen Versuchsmaterial nicht möglich, eine sichere Erklärung für die auffällig kleinen Werte



von  $\gamma$  zu geben. Diese Zahlen besitzen auch keineswegs die Genauigkeit, die zu einer mathematischen Verwertung erforderlich wäre und bei der Natur der schwefeligen Säure war ein Versuch, nach der gewöhnlichen Methode entsprechend genaue Bestimmungen vorzunehmen, wenig aussichtsvoll.

Tabelle 30.

|       | C       | $\Delta$ | $\gamma$ | $K \cdot 10^3$ | $\alpha$          |
|-------|---------|----------|----------|----------------|-------------------|
| W. C. | 0.00641 | 0.245    | 0.325    | 15.7           | 0.42 <sub>0</sub> |
| L.    | 0.00845 | 0.31     | 0.271    | 13.3           | 0.38 <sub>3</sub> |
| K. B. | 0.01023 | 0.382    | 0.286    | (18.0)         | 0.36 <sub>0</sub> |
| W. C. | 0.01281 | 0.464    | 0.246    | 16.1           | 0.33 <sub>2</sub> |
| K. B. | 0.01879 | 0.662    | 0.195    | 13.9           | 0.28 <sub>5</sub> |
| W. C. | 0.02563 | 0.888    | 0.184    | 16.6           | 0.25 <sub>0</sub> |
| K. B. | 0.02578 | 0.894    | 0.185    | 16.9           | 0.24 <sub>8</sub> |
| L.    | 0.02902 | 1.02     | 0.201    | 22.9           | 0.23 <sub>3</sub> |
| »     | 0.03520 | 1.21     | 0.181    | 22.0           | 0.21 <sub>4</sub> |
| K. B. | 0.03977 | 1.352    | 0.154    | 17.4           | 0.20 <sub>3</sub> |
| »     | 0.04909 | 1.682    | 0.157    | 22.4 $\times$  | 0.18 <sub>3</sub> |
| »     | 0.06601 | 2.279    | 0.156    | 22.8 $\times$  | 0.16 <sub>0</sub> |
| L.    | 0.07691 | 2.58     | (0.161)  | (36.5?)        | 0.15 <sub>8</sub> |

Zieht man sämtliche Versuchsergebnisse in Betracht, so scheinen sie darauf hinzuweisen, daß die Lösung der schwefeligen Säure elektrolytisch stark dissoziierte Molekülkomplexe (Doppelmoleküle) enthält. Erklärt wäre dadurch das bei einer Säure von mittlerem Dissoziationsgrad auffällig starke Anwachsen von  $K$  bei zunehmender Konzentration und die zu kleinen Werte des Dissoziationsgrades aus der Gefrierpunkts-erniedrigung. Das schwächere Anwachsen von  $K$  nach der Löslichkeitsmethode läßt sich damit in Einklang bringen und möglicherweise fände darin auch der Umstand eine Erklärung, daß sich konzentrierte schweflige Säure rascher umwandelt als verdünnte. Die Gefrierpunkts-erniedrigung durch Natriumbisulfit spricht, wie mich eine vorläufige Untersuchung lehrte, für das

normale Molekulargewicht der Bisulfitionen, doch scheint mir obige Annahme damit nicht unvereinbar zu sein. Ich beabsichtige auf diese Fragen, insbesondere auf die Art der Umsetzung der schwefligen Säure noch näher einzugehen und ersuche daher die werten Fachkollegen, mir für einige Zeit dieses Arbeitsgebiet zu überlassen.

Ob eine Aufklärung in der angedeuteten Weise von allgemeinerer Bedeutung wäre, möchte ich hier nicht zu entscheiden versuchen. Die Verschiedenheit der Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsresultate mag bei der schwefligen Säure besonders stark hervortreten, doch bildet sie keinen Ausnahmefall. Man hat, wie mir scheint, beim Vergleich der beiden Resultate dem Einfluß der Temperatur auf den Dissoziationsgrad zu wenig Beachtung geschenkt. So haben u. a. Arrhenius<sup>1</sup> und Jahn<sup>2</sup> die Gefrierpunktswerte von Loomis<sup>3</sup> und von Hausrath<sup>4</sup> den bei 18° erhaltenen Leitfähigkeitswerten von Kohlrausch und Maltby<sup>5</sup> gegenübergestellt. Aus den Temperaturkoeffizienten verdünnter Lösungen nach Déguisne<sup>6</sup> und aus den Temperaturkoeffizienten der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen nach Kohlrausch muß man schließen, daß der Dissoziationsgrad einer 0·2normalen Kaliumchlorid- oder Natriumchloridlösung bei 0° um ungefähr 1 bis 1·5% größer ist als bei 18°. Dieser Unterschied kommt bei der Genauigkeit, die bei obigem Vergleich beansprucht wird, bereits in Betracht und ergibt eine merkliche, für die Auffassung Arrhenius' günstige Annäherung der verglichenen Werte.

Ein Beispiel dafür, daß Gefrierpunktserniedrigung und Leitfähigkeit auch bei einigen anderen Elektrolyten zu abweichenden Ergebnissen führen, bietet die Phosphorsäure, die in ihrem gesamten Verhalten eine große Ähnlichkeit mit der schwefligen Säure aufweist. Die nachfolgende Tabelle ist der

---

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chemie, 37, 315 (1901).

<sup>2</sup> Zeitschr. phys. Chemie, 37, 490 (1901).

<sup>3</sup> Wied. Ann., 51, 500 (1894).

<sup>4</sup> Inaug. Dissert. Göttingen 1901, und C. C. 1902 II, 1292.

<sup>5</sup> Berl. S. Ber., 36, 665 (1899), und C. C. 1899 II, 465.

<sup>6</sup> Dissert. Straßburg 1895.

bereits erwähnten Arbeit von Rothmund und Drucker<sup>1</sup> entnommen.  $K''$  ist aus der Gefrierpunktserniedrigung,  $K$  und  $K'$  aus der Leitfähigkeit bei 25° berechnet. Zur Berechnung von  $K'$  war wie oben bei Jodsäure die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffions  $l_{25} = 338$  gesetzt worden.

Tabelle 31.

$K \cdot 10^3$  für Phosphorsäure.

| $\nu$          | $K$  | $K'$ | $K''$ |
|----------------|------|------|-------|
| 2              | 16·1 | 17·5 | —     |
| 4              | 12·2 | 13·2 | —     |
| 5              | —    | —    | 11·8  |
| 8              | 10·0 | 11·0 | —     |
| 10             | —    | —    | 10·2  |
| 16             | 9·4  | 10·3 | —     |
| 20             | —    | —    | 9·3   |
| 32             | 8·4  | 9·3  | —     |
| 50             | —    | —    | 8·1   |
| 64             | 7·9  | 8·9  | —     |
| 100            | —    | —    | 5·8   |
| 128            | 7·8  | 8·9  | —     |
| 256            | 7·2  | 8·5  | —     |
| 512            | 7·0  | 9·1  | —     |
| 1024           | 6·1  | 9·0  | —     |
| $\mu_{\infty}$ | 389  | 375  | —     |

$K''$  zeigt einen stärkeren Abfall als  $K$  (und  $K'$ ). Dieselbe Erscheinung hat Hausrath<sup>2</sup> auch bei starken Elektrolyten beobachtet; ob dies auch bei schwefliger Säure zutrifft, läßt die Unsicherheit der Werte  $\gamma$  und  $K$  in Tabelle 30 nicht entscheiden. Mit den Beobachtungen Hausrath's stimmt es auch überein, daß bei großer Konzentration  $K'' > K$  und bei geringer

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chemie, 46, 850 (1903).

<sup>2</sup> L. c.

Konzentration  $K'' < K$  wird. Nun ist aber  $K$  für  $25^\circ$  berechnet und die Phosphorsäure gehört zu jenen Säuren, für die Arrhenius die Abnahme von  $K$  bei Temperaturzunahme festgestellt hat. Zuzufolge der Dissoziationswärme, die Arrhenius<sup>1</sup> angibt, muß bei einer Konzentration von  $v = 3.6$  die Größe  $K$  von  $25$  bis  $0^\circ$  um etwa  $20\%$  zunehmen. Wie bei der schwefligen Säure sind also auch hier die Gefrierpunktwerte bei allen Konzentrationen gegenüber den Leitfähigkeitswerten zu klein und die annähernde Übereinstimmung bei  $25^\circ$  ist eine scheinbare.

#### F. Die Dissoziationswärme der schwefligen Säure.

Die Wärmetönung der Reaktion



wurde von Thomsen<sup>2</sup> zu 15870 cal. bei  $18^\circ$ , von Berthelot<sup>3</sup> zu 16600 cal. bei  $13^\circ$  festgestellt. Die Abweichung zwischen den beiden Resultaten läßt sich durch die verschiedene Konzentration der angewendeten Lösungen und durch die verschiedenen Versuchstemperaturen nicht erklären. Ich nahm daher eine Neubestimmung der Neutralisationswärme vor, und zwar, um den Einfluß der Temperatur kennen zu lernen, bei  $0^\circ$ . Ich verwendete dazu ein Bunsen'sches Eis calorimeter, das mir Herr Prof. v. Geitler freundlichst zur Verfügung stellte.

Nach den Angaben von Schüller und Wartha<sup>4</sup> wurde die Bewegung des Quecksilbers nicht mittels eines Skalenrohres, sondern durch Wägen verfolgt und das Calorimeter mit Eiswasser anstatt mit Schnee umgeben. Letzteres war notwendig, weil wegen der größeren Wärmemengen, die zur Messung kamen, der Eiskern im Calorimeter öfter erneuert werden mußte. Bei Anwendung von Eiswasser bleibt der Apparat

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chemie, 4, 96 (1889). Nach Arrhenius ist bei  $35^\circ$   $W(1-\alpha) = 1490$  cal, bei  $21.5^\circ$   $W(1-\alpha) = 1230$  cal.

<sup>2</sup> L. c.

<sup>3</sup> L. c.

<sup>4</sup> Ber. d. Deutschen chem. Ges., 8, 1011 (1875).

sichtbar und durch Einschieben von Röhren mit Kältemischung in den inneren Behälter kann der Eiskern an beliebigen Stellen verstärkt oder erneuert werden.

Um die beiden Lösungen vor dem Mischen möglichst genau auf die Temperatur des Calorimeters zu bringen, wurde die eine vorgekühlt und direkt, die andere mittels eines Meßgefäßes von der Form Fig. 9 in das Calorimeter gebracht. Das Meßgefäß *b* war oben mit einem Schlauch und Quetschhahn versehen und durch leichtes Ansaugen wurde der aufgeschliffene Boden festgehalten. Nach entsprechend langer Zeit wurde der Quetschhahn geöffnet, durch plötzliches Heben wurde bewirkt, daß sich der Boden *a*, der die Lösungen trennte, abhob. Durch Heben und Senken des Meßgefäßes wurden die Lösungen durchgemischt, wobei *a* zufolge seiner Gestalt als guter Rührer wirkte. Zum Messen der ersten Lösung diente eine gewöhnliche Pipette, die in ihrer Größe genau an *b* angepaßt war.

Die Lösungen von Schwefeldioxyd wurden in ähnlicher Weise wie bei den Löslichkeitsversuchen hergestellt. Das Dioxyd wurde in flüssigem Zustand gewogen und in eine entsprechende Menge sauerstoffreies Wasser übergeführt. In Anschluß an Thomsen stellte ich die schweflige Säure so her, daß sie in 7.2 l 1 Mol enthielt, während von der Natronlauge 1 Mol in 3.6 l enthalten war. Zum Vergleich maß ich die Neutralisationswärme von Salzsäure und brachte diese ebenfalls auf die Konzentration  $v = 7.2$ . Außerdem untersuchte ich noch konzentriertere Lösungen, die je 1 Mol Schwefeldioxyd und Natriumhydroxyd im Liter enthielten.

Die erhaltenen Werte zeigen ziemlich große Schwankungen, was zum Teil auf die Unzulänglichkeit der improvisierten Meßgefäße zurückzuführen sein dürfte. Für die Schwankungen bei der schwefligen Säure reicht aber diese Erklärung kaum aus und auch Berthelot's Messungen weisen bei dieser Säure beträchtliche Unterschiede auf. Die Resultate der Bestimmungen waren folgende:



Fig. 9.

10·49  $cm^3$  verdünnte schweflige Säure ( $v = 7\cdot2$ ), mit 5·245  $cm^3$  Natronlauge ( $v = 3\cdot6$ ) neutralisiert, ergaben im Durchschnitt von 11 Wägungen eine Gewichtsabnahme des Quecksilberbehälters von 0·372 g. Die Abweichung von diesem Mittelwert betrug in zwei Fällen 4·5%, in vier Fällen weniger als 1%. Rechnet man auf 1 cal. 0·0154 g Quecksilber, so erhält man als Neutralisationswärme von 1 Mol Säure und Lauge 16590 cal.

10·49  $cm^3$  Salzsäure von der Konzentration  $v = 7\cdot2$  bewirkten mit 5·245  $cm^3$  Lauge ( $v = 3\cdot6$ ) eine Gewichtsabnahme von a) 0·3305 g, b) 0·334 g, c) 0·332 g, im Mittel 0·332 g. Die Neutralisationswärme der Salzsäure ist demnach 14790 cal.

Je 8·769  $cm^3$  der normalen schwefeligen Säure ( $v = 1$ ) und Lauge bewirkten eine Gewichtsabnahme<sup>1</sup> von a) 2·304 g, b) 2·319 g, c) 2·353 g, d) 2·328 g, im Mittel 2·326 g. Die Neutralisationswärme von je 1 Mol normaler Säure und Lauge ergibt sich daraus zu 17480 cal.

Nach Thomsen ist die Bildungswärme des Natriumchlorids bei 10·14° 14247, bei 16·8° 13740 und bei 24·6° 13627 cal. Die Konzentration der untersuchten Lösungen war bei Säure und Lauge  $v = 1\cdot8$ . Durch geradlinige Extrapolation erhält man für 0° aus den beiden ersten Werten 15017, aus dem ersten und dritten 14683 cal., während ich durch Beobachtung 14790 erhielt. Bei 18° wäre die Neutralisationswärme der Salzsäure nach Thomsen 13720, bei 13° 14027 und bei 21·5° 13680 cal.

Die Wärmetönung der Reaktion  $OH' + H = H_2O$  beträgt nach Arrhenius<sup>2</sup> bei 21·5° 13520 cal., also um 160 weniger als die Neutralisationswärme der Salzsäure bei derselben Temperatur. Dieser Unterschied wird bei tieferen Temperaturen bis 0° fast gleich bleiben, weil sich der Dissoziationsgrad der Salzsäure und Natronlauge innerhalb dieser Temperatur nicht merklich ändert. Die Bildungswärme des Wassers ( $W_3$ ) beträgt demnach

<sup>1</sup> Die spontane Bewegung des Quecksilbers ist bei den Gewichtsangaben bereits berücksichtigt.

<sup>2</sup> Zeitschr. phys. Chemie, 4, 110 (1889).

|              |                          |
|--------------|--------------------------|
| bei 0° ..... | 14630 cal., <sup>1</sup> |
| » 13° .....  | 13870 »                  |
| » 18° .....  | 13560 »                  |

Bei der Bildung des Bisulfits sind im Sinne der Einleitung folgende Reaktionen in Betracht zu ziehen:

1.  $\text{H}_2\text{SO}_3 = \text{H} \cdot + \text{HSO}_3' + W_1,$
2.  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3 + W_2,$
3.  $\text{HO}' + \text{H} \cdot = \text{H}_2\text{O} + W_3,$
4.  $\text{NaOH} = \text{Na} \cdot + \text{OH}' + W_4,$
5.  $\text{Na} \cdot + \text{HSO}_3' = \text{NaHSO}_3 + W_5.$

Da NaOH und NaHSO<sub>3</sub> fast vollständig dissoziiert sind, kommen  $W_4$  und  $W_5$  nur als Korrekptionsgrößen in Betracht. Werden die Dissoziationsgrade mit  $\alpha_4$ , beziehungsweise  $\alpha_5$  bezeichnet, so ist nach Arrhenius<sup>2</sup> bei der vorliegenden Konzentration ( $1 - \alpha_4$ )  $W_4 = 90$ . Aus den oben gefundenen Temperaturkoeffizienten des Natriumbisulfits und aus der Konzentration der untersuchten Lösungen kann auf einem Umweg  $\alpha_5$  und  $W_5$  mit hinreichender Annäherung ermittelt werden. Man erhält

$$(1 - \alpha_5) W_5 = 100.$$

Die Reaktionen 1 und 2 liefern bei der Neutralisation, wie in der Einleitung gezeigt wurde, die Wärmemengen  $(1 - \alpha) W_1$  und  $\frac{1 - \alpha}{1 + K_2} W_2$ . Die gesamte beobachtete Wärme ist gegeben durch

$$Q = (1 - \alpha) \left\{ W_1 + \frac{W_2}{1 + K_2} \right\} + W_3 + (1 - \alpha_4) W_4 + (1 - \alpha_5) W_5.$$

Die scheinbare Dissoziationswärme eines Mols vorher vollständig undissoziierter schwefliger Säure ist

$$\frac{1}{1 - \alpha} W = W_1 + \frac{1}{1 + K_2} W_2.$$

<sup>1</sup> Der Einfluß der geringeren Konzentration wurde hier vernachlässigt.

<sup>2</sup> L. c.

Das zur Berechnung erforderliche  $\alpha$  (Tabelle 32) wurde durch Interpolation erhalten.

Tabelle 32.

|                                | $t$ | $\Omega$ | $W$  | $v$ | $\alpha$ | $\frac{1}{1-\alpha} W$ |
|--------------------------------|-----|----------|------|-----|----------|------------------------|
| Nach eigener Beobachtung ..... | 0°  | 16590    | 1770 | 7·2 | 0·375    | 2830                   |
| Nach Berthelot .....           | 13  | 16600    | 2540 | 5·0 | 0·300    | 3630                   |
| Nach Thomsen .....             | 18  | 15870    | 2120 | 7·2 | 0·325    | 3140                   |

Berthelot hat zur Neutralisation der schwefligen Säure nicht Natronlauge, sondern 0·5normale Kalilauge verwendet. Die oben angeführten Beträge für die Korrektionsgrößen  $(1-\alpha_4) W_4$  und  $(1-\alpha_5) W_5$ , die mangels anderer Anhaltspunkte auch für diesen Fall benützt wurden, werden daher nur mit roher Annäherung stimmen. Der Wert

$$\frac{1}{1-\alpha} W = 3630$$

weicht jedoch von den beiden anderen viel stärker ab, als die Unsicherheit der Berechnung rechtfertigen kann; die Angaben Berthelot's stehen daher mit den Ergebnissen Thomsen's und den meinigen in Widerspruch. Eine geringe Zunahme von  $\frac{W}{1-\alpha}$  mit der Temperatur, wie es bei den letzteren Ergebnissen der Fall ist, steht mit der Änderung von  $K$  in Übereinstimmung, wie sich unten zeigen wird.

Nach der nicht integrierten Form der van't Hoff'schen Gleichung sollte

$$\frac{d \lg K}{dT} = \frac{-0·4343 W}{(1-\alpha)RT^2}$$

sein, wofern  $K_2$  bei der Temperaturänderung konstant bleibt. Trägt man die Logarithmen der bei 0, 10... 50° gefundenen  $K$ -Werte und die Temperaturen in ein Koordinatensystem ein,



so erhält man für jede Konzentration eine Kurve, die von 0 bis 50° stetig und fast geradlinig verläuft (die geringe Krümmung deutet eine Zunahme von  $\frac{d \lg K}{dT}$ , folglich auch eine Zunahme von  $\frac{W}{1-\alpha}$  bei höherer Temperatur an). Es kann daher, wenn die Konstante für die Temperatur  $t$  mit  $K^t$  bezeichnet wird, mit großer Annäherung anstatt  $\frac{d \lg K^{10}}{dT}$  gesetzt werden:

$$\frac{\lg K^{20} - \lg K^0}{20}.$$

Setzt man in diesen Ausdruck die gefundenen  $K$ -Werte ein und berechnet andererseits die rechte Seite der Gleichung  $-\frac{W \cdot 0.4343}{(1-\alpha)RT^2}$  mit den gefundenen Werten von  $\frac{W}{1-\alpha}$ , so erhält man nachfolgende Resultate:

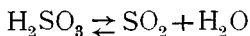
Tabelle 33.

|                                                                                                                        | $\nu$   |         |         |        |                         |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------|---------|--------|-------------------------|
|                                                                                                                        | 122.5   | 18.65   | 7.2     | 1.977  | 1.03                    |
| $-\frac{d \lg K^{10}}{dT} \dots\dots\dots$                                                                             | 0.02782 | 0.02953 | —       | 0.0102 | (0.02973?) <sup>1</sup> |
| $\frac{W \cdot 0.4343}{(1-\alpha)RT^2} \left\{ \begin{array}{l} \text{bei } 0^\circ \\ > 18^\circ \end{array} \right.$ | —       | —       | 0.02828 | —      | —                       |
|                                                                                                                        | —       | —       | 0.02809 | —      | —                       |

Die Forderung der van't Hoff'schen Gleichung ist darnach soweit erfüllt, als es bei der Unsicherheit der ganzen Berechnung überhaupt erwartet werden konnte. Denn abgesehen davon, daß die Dissoziationswärme schwer genau festgestellt werden kann, kommt noch in Betracht, daß wegen der Ungültigkeit des Verdünnungsgesetzes auch die Voraussetzung der Berechnung nicht streng erfüllt ist.

<sup>1</sup> Diese Zahl dürfte aus Gründen, die bei der Besprechung der Leitfähigkeitsbestimmungen erörtert wurden, zu klein sein.

Der Vergleich zeigt, daß der nach den Berechnungen Fulda's und den Löslichkeitsbestimmungen von Sims angenommene Widerspruch zwischen der Größe der Dissoziationswärme und Abhängigkeit der Dissoziationskonstante von der Temperatur nicht vorhanden ist. Auf das Gleichgewicht



kann aus diesem Ergebnis kein Schluß gezogen werden. Wie sich der rasche Abfall von  $K$ , der nach Sims zu erwarten war, nicht bestätigt, ist auch in den Temperaturleitfähigkeitskurven zwischen 0 und 50° die erwartete Unstetigkeit nicht zu beobachten. Die Beziehung zwischen  $K$  und  $\frac{W}{1-\alpha}$  kann trotz einer Temperaturabhängigkeit von  $K_2$  der van't Hoff'schen Gleichung entsprechen, wenn  $K_2$  einen sehr kleinen numerischen Wert besitzt, denn aus der Gleichung  $K_1 K_2 = K(1+K_2)$  geht hervor, daß  $K$  und  $K_2$  dann proportional werden.

### Schluß.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind, kurz zusammengefaßt, folgende:

Die schweflige Säure besitzt bei ziemlich tiefer Temperatur, in konzentrierter Lösung schon wenig über 30°, ein Leitfähigkeitsmaximum.

Aus der Leitfähigkeit ergeben sich starke Abweichungen vom Verdünnungsgesetze und der Ausdruck

$$\frac{\left(\frac{\mu}{\mu_{\infty}}\right)^2}{\left(1 - \frac{\mu}{\mu_{\infty}}\right)v}$$

läßt sich durch Verkleinern oder Vergrößern von  $\mu_{\infty}$  auf keinen konstanten Wert bringen. Die Zunahme der Leitfähigkeit während der Leitfähigkeitsbestimmungen rührt nicht von einer

Oxydation, sondern von einer inneren Umwandlung der Säure her.

Das Schwefeldioxyd weicht in seinem Verhalten gegen Wasser auch bei 50° noch vom Henry'schen Gesetze ab. Die Abweichungen bei dieser Temperatur stimmen mit der Dissoziation der Säure, wie sie sich aus der Leitfähigkeit ergibt, überein; bei tieferer Temperatur kommen noch andere Einflüsse zur Geltung. Das Verdünnungsgesetz trifft auch der Löslichkeit zufolge nicht zu.

Bei der Verteilung des Schwefeldioxyds zwischen Wasser und Chloroform ergeben die Abweichungen von der Regel von Berthelot und Jungfleisch einen nahen Anschluß an das Verdünnungsgesetz. Die Gültigkeit des Gesetzes wird aber durch diesen Umstand nicht bewiesen, denn:

Das Schwefeldioxyd weicht auch gegenüber Chloroform vom Henry'schen Gesetze ab, besitzt darin also nicht die normale Molekulargröße.

Die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch Schwefeldioxyd führt zu kleineren Werten für den Dissoziationsgrad der schwefligen Säure als die übrigen Methoden. Die Ungültigkeit des Verdünnungsgesetzes kommt auch hier zur Geltung. — In diesen beiden Punkten zeigt die Phosphorsäure dasselbe Verhalten.

Die Größe der Dissoziationswärme und die Abhängigkeit der Dissoziationskonstante von der Temperatur stehen in dem durch die van't Hoff'sche Gleichung geforderten Verhältnis.

---

Bei der Untersuchung der in der schwefligen Säure bestehenden Gleichgewichtszustände haben zwei mögliche Molekülarten, das Schwefeldioxydhydrat  $\text{SO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ <sup>1</sup> und das Sulfion  $\text{SO}_3''$  keine Berücksichtigung gefunden.

Die Frage, ob Moleküle  $\text{SO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  in der Lösung vorkommen oder nicht, läßt sich aus bekannten Gründen nicht entscheiden, es kann aber leicht gezeigt werden, daß das Vor-

---

<sup>1</sup> Nach Villard — Ann. d. ch. ph. [7], 11, 371 (1897) — besitzt das feste Hydrat die Zusammensetzung  $\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

handensein dieser Hydratmoleküle für die vorgenommene Untersuchung ohne Belang wäre.

Von Jellinek<sup>1</sup> wurde die Konstante der zweiten Dissoziationsstufe der schwefligen Säure  $k = \frac{C_H \times C_{SO_3''}}{C_{HSO_3'}}$  bestimmt. Die verschiedenen Methoden, die er anwandte, gaben stark abweichende Werte; im Mittel ist  $k = 5 \cdot 1 \times 10^{-6}$ . Bei den Konzentrationen der hier untersuchten Lösungen kommt demnach die zweite Dissoziationsstufe nicht in Betracht.

---

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chemie, 76, 340 (1911).