

515. H. Landolt: Ueber die Existenzdauer der unterschwefligen Säure in wässrigen Lösungen.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Fügt man zu einer Lösung von Natriumhyposulfit eine Säure, so fängt bekanntlich die nach der Vermischung zuerst vollkommen klare Flüssigkeit nach kurzer Zeit, und zwar einigen Secunden bis Minuten, an sich zu trüben, indem die vorhandene freie unterschweflige Säure in schweflige Säure und Schwefel zerfällt ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{H}_2\text{S}\text{O}_3 + \text{S}$). Wie ebenfalls bekannt ist, beginnt die Abscheidung des Schwefels um so schneller, je concentrirter die Lösungen sind, und ferner wird sie beschleunigt durch Temperaturerhöhung.

Indem ich mir die Aufgabe stellte, den Einfluss der Wassermenge sowie der Temperatur auf die Existenzdauer der unterschwefligen Säure näher zu ermitteln, handelte es sich zuerst um die Frage, ob unter gleichen Bedingungen jene Zeit überhaupt constant und mit der Uhr hinreichend sicher messbar ist. Einige Vorprüfungen zeigten bald, dass in der That übereinstimmende Zahlen resultiren, wenn in folgender Weise verfahren wird: In ein Becherglas bringt man eine abgemessene Menge wässriger Lösung von unterschwefligsaurem Natron, in ein zweites ein ebenfalls bestimmtes Volum verdünnter Säure (Schwefelsäure, Oxalsäure u. s. w.), taucht in jedes Glas ein Thermometer und setzt beide in ein Wasserbad von gewisser Temperatur. Sind nach öfterem Umrühren die Thermometerstände gleich geworden, so giesst man plötzlich die eine Flüssigkeit in die andere und beginnt in demselben Augenblicke die Zeitmessung mittelst einer Secundenuhr. Kurz vor dem Momente der eintretenden Zersetzung, welcher durch einen Vorversuch annähernd bestimmt worden ist, hebt man das Becherglas gegen durchfallendes Licht, und sowie die erste Trübung von abgeschiedenem Schwefel erscheint, wird die Uhr arretirt. Ist die Concentration der Flüssigkeiten sowie die Temperatur der Art, dass die Erhaltungsdauer der unterschwefligen Säure nicht mehr als etwa eine halbe Minute beträgt, so zeigen wiederholte Beobachtungen keine grösseren Differenzen als 1.5 Secunden, meist betragen dieselben blos Zehntelsekunden. Bei grösseren Verdünnungen oder niedrigen Temperaturen erfolgt dagegen die Abscheidung des Schwefels sehr langsam, es zeigt sich dann Anfangs nur ein äusserst feiner milchiger Schimmer, der allmählich stärker wird, und man kann hier über die Zeitbestimmung etwas unsicher sein, so dass Abweichungen von mehreren Secunden auftreten. In diesen Fällen wird am zweckmässigsten die erste für das Auge soeben sichtbare Trübung als Merkmal genommen. Ueber die Grösse der unter verschiedenen Um-

ständen auftretenden Beobachtungsfehler giebt die nachfolgende Tabelle II. näheren Aufschluss.

Hat die Zersetzung der unterschwefligen Säure begonnen, so schreitet dieselbe allmählich weiter und der Zeitpunkt ihrer Beendigung schiebt sich um so weiter hinaus, je verdünnter die Flüssigkeit ist. Diese Dauer kann bis zu mehreren Stunden betragen.

Nachdem festgestellt war, dass bei gleicher Zusammensetzung der Flüssigkeiten und gleicher Temperatur die Erhaltungsdauer der unterschwefligen Säure constant ist, erschienen noch folgende Vorversuche nöthig:

a) Die Prüfung ob die Natur der zur Zersetzung angewandten Säure einen Einfluss ausübt. Zu diesem Zwecke wurden je 100 ccm Natriumhyposulfitlösung, enthaltend 3.95 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mit 100 ccm verschiedener wässriger Säuren von solchem Gehalt, dass gerade vollständige Zersetzung des Salzes erfolgen musste, zusammengebracht. Bei der Temperatur von 20° ergaben sich folgende Zeiten bis zur eintretenden Schwefelabscheidung:

Schwefelsäure	16.2	Secunden
Chlorwasserstoffsäure	15.8	»
Oxalsäure	16.1	»
Essigsäure	16.4	»

Diese Zahlen liegen vollständig innerhalb der Beobachtungsfehler (vergl. Tabelle II), es hat also die Natur der Säure resp. des aus derselben entstandenen Natriumsalzes keine Wirkung.

b) Um festzustellen, ob ein Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron oder anderseits von der hinzugesetzten Säure Veränderungen hervorbringen kann, wurden die Substanzen in den nachstehenden 4 Molekularverhältnissen gemischt. Das Salz war bei jedem Versuch in 100, die Säure (Oxalsäure) in 300 ccm Wasser gelöst, und nach der Mischung enthielt die Flüssigkeit stets auf 1 Molekül gebildeter $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 222 Moleküle Wasser oder auf je 1 g $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 35.0 g Wasser. Die Versuchstemperatur betrug 20° .

	Beobachtete Zeit
I. $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 15.8 g 4.5 g	8.3 Secunden
II. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 15.8 g 9.0 g	8.5 »
III. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 15.8 g 18.0 g	8.0 »
IV. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 15.8 g 27.0 g	8.0 »

Aus der Gleichheit der erhaltenen Zahlen folgt, dass ein Einfluss der genannten Art nicht stattfindet.

c) Endlich war zu versuchen, ob die absolute Menge Flüssigkeit eine Wirkung ausübt. Es wurden Lösungen von Natriumhyposulfit und Oxalsäure, welche in gleichem Volum die Körper in dem Molekularverhältniss $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 : 2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ enthielten, in folgenden Mengen bei der Temperatur 20° zusammengebracht:

	Hyposulfitlösung	Oxalsäurelösung	Beobachtete Zeit
I.	100 ccm	100 ccm	16.2 Sekunden
II.	200 »	200 »	16.0 »
III.	300 »	300 »	16.0 »

Also auch in dieser Hinsicht tritt kein Einfluss zu Tage.

Nach diesen Vorprüfungen konnte dazu übergegangen werden, die Abhängigkeit der Existenzdauer der unterschwefligen Säure von der Menge des in der Mischung vorhandenen Wassers, sowie von der Temperatur zu bestimmen. Bei diesen Versuchen wurde zur Zersetzung des Natriumhyposulfits Oxalsäure angewandt und die Körper stets in dem Molekularverhältniss $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 : 2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ in verschiedenen concentrirten Lösungen zusammengebracht. Als Grenzen der Verdünnungen mussten 51—280 Gewichtstheile Wasser auf 1 Gewichtstheil entstandener $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und als Temperaturgrenzen 10° und 50° innegehalten werden, weil ausserhalb dieser Verhältnisse entweder eine zu grosse Langsamkeit oder anderseits Schnelligkeit in der Zersetzung der unterschwefligen Säure eintrat, welche die Zeitbestimmung zu unsicher machte. Indem ich mich bemühte, genau die Temperaturen 10° , 20° , 30° , 40° , 50° anzuwenden, war noch auf folgenden Punkt zu achten: die Zersetzung des unterschwefligsauren Natrons durch eine Säure ist, wie bereits J. Thomsen ¹⁾ nachgewiesen hat, mit einer Wärmeabsorption verknüpft, es sinkt daher die Temperatur im Momente des Mischens der zwei Flüssigkeiten um eine gewisse Grösse und zwar betrug diese bei den angewandten Flüssigkeitsmengen 0.2 bis 0.8° . Um diesem Umstande Rechnung zu tragen, wurde bei jeder Mischung durch einen Vorversuch die eintretende Temperaturerniedrigung bestimmt und hierauf sowohl die Natriumhyposulfit- wie die Oxalsäurelösung um diesen Betrag höher erwärmt, so dass nach dem Zusammengiessen sich möglichst genau der verlangte Thermometerstand einstellte. Diesen letzteren immer mit Sicherheit hervorzurufen und ferner so lange constant zu erhalten, bis die Zersetzung der unterschwefligen Säure begann, bot indess namentlich bei den verdünnteren Mischungen und höheren Temperaturen einige Schwierigkeit und es war häufig nicht zu vermeiden, dass das Thermometer während

¹⁾ Diese Berichte V, 1015.

der Zeitbestimmung um einige Zehntel Grade sank. Da die Existenzdauer der unterschwefligen Säure sich mit der Temperatur sehr rasch ändert, so bedingt dieser Umstand zum Theil die Differenzen in den Beobachtungen. — Schliesslich ist noch zu bemerken, dass zu den Zeitmessungen eine Secundenuhr von C. L. Weidemann in Genf benutzt wurde, deren Zeiger sich nacheinander auslösen, arretiren und auf den Nullpunkt zurückführen liess. Das Zifferblatt war in fünfstel Secunden getheilt.

Zur Herstellung der Mischungen dienten folgende Flüssigkeiten, welche bei 19° dargestellt und bei derselben Temperatur mit Pipetten abgemessen wurden:

1. Oxalsäurelösung mit 63 g $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ im Liter. 100 ccm = 102.118 g enthalten 4.5 g $C_2H_2O_4$ und 97.618 g Wasser.

2. Natriumhyposulfitlösung A mit 62 g $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ im Liter. 100 ccm = 103.132 g enthalten 3.95 g $Na_2S_2O_3$ und 99.182 g Wasser.

3. Natriumhyposulfitlösung B mit 124 g $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ im Liter. 100 ccm = 106.224 g enthalten 7.9 g $Na_2S_2O_3$ und 98.324 g Wasser.

4. Wasser von der Temperatur 19°. 100 ccm = 99.846 g.

Mit Hilfe dieser Flüssigkeiten sind acht verschiedene Mischungen hergestellt worden, deren Zusammensetzung aus nachstehender Tabelle I ersichtlich ist. Die zu der Natriumhyposulfit- und Oxalsäurelösung zugesetzte Wassermenge (Col. 4) wurde vor dem Mischen auf die beiden Flüssigkeiten zu gleichen Hälften vertheilt.

T a b e l l e I.

Mischung No.	Gemischte Volume			Berechnete Gewichtsmengen der Substanzen			Ent- standene Menge $H_2S_2O_3$ g	Die Mischung enthält nach der Zersetzung:	
	Hypo- sulfit- lösung ccm	Oxal- säure- lösung ccm	Wasser ccm	$Na_2S_2O_3$ g	$C_2H_2O_4$ g	H_2O g		Gramme Wasser auf 1 g $H_2S_2O_3$	Moleküle Wasser auf 1 g $H_2S_2O_3$
I.	B. 100	200	—	7.9	9.0	293.560	5.7	51.50	326
II.	A. 100	100	—	3.95	4.5	196.800	2.85	69.05	437
III.	A. 100	100	100	3.95	4.5	296.646	2.85	104.09	659
IV.	A. 100	100	200	3.95	4.5	396.492	2.85	139.12	881
V.	A. 50	50	150	1.975	2.25	248.169	1.425	174.15	1103
VI.	A. 50	50	200	1.975	2.25	298.092	1.425	209.19	1325
VII.	A. 50	50	250	1.975	2.25	348.015	1.425	244.22	1547
VIII.	A. 50	50	300	1.975	2.25	397.938	1.425	279.25	1769

Für jede dieser Mischungen sind bei mehrfacher Wiederholung der Versuche folgende Zeiten bis zum Eintritt der Schwefelabscheidung beobachtet worden:

Tabelle II.

Mischung No.	Temperatur	Beobachtete Existenzdauer der unterschwefligen Säure in Sekunden	Mittel Sekunden
I.	10°	22.0 — 22.0 — 21.0	21.7
	20°	12.0 — 10.9 — 11.7	11.5
	30°	6.5 — 6.4	6.45
	40°	3.4 — 3.9 — 3.5	3.6
	50°	2.4 — 2.0	2.2
II.	10°	29.5 — 27.0 — 30.0	28.8
	20°	{ 16.5 — 16.0 — 15.6 — 16.6 — 16.0 } { 15.5 — 16.5 — 16.2 — 16.0 — 16.0 }	16.1
	30°	9.2 — 8.0 — 9.0	8.7
	40°	5.0 — 4.4 — 4.7	4.7
	50°	3.0 — 3.2	3.1
III.	10°	42.6 — 44.0 — 45.2 — 41.4	43.3
	20°	24.5 — 23.5	24.0
	30°	13.0 — 12.5	12.75
	40°	7.3 — 6.9 — 6.4 — 7.8	7.1
	50°	4.4 — 4.1 — 4.7	4.4
IV.	10°	58.0 — 57.5 — 56.0 — 58.8 — 59.7	58.0
	20°	32.0 — 32.0 — 32.5 — 34.0	32.6
	30°	17.2 — 16.4 — 15.8	16.5
	40°	9.0 — 9.4	9.2
	50°	5.0 — 6.0 — 5.8	5.6
V.	10°	73.0 — 75.0 — 71.9 — 76.1	74.0
	20°	40.5 — 40.5 — 38.5 — 42.0	40.4
	30°	20.1 — 21.0	20.55
	40°	11.4 — 11.1 — 12.8 — 11.7 — 10.0	11.4
	50°	6.8 — 7.3	7.05
VI.	10°	87.0 — 83.8 — 87.8	86.2
	20°	48.0 — 49.0 — 49.2 — 47.5	48.4
	30°	25.5 — 26.7 — 24.3	25.5
	40°	15.0 — 14.2 — 14.7	14.6
	50°	8.5 — 9.2 — 7.8	8.5

Mischung No.	Temperatur	Beobachtete Existenzdauer der unterschwefligen Säure in Sekunden	Mittel Sekunden
VII.	10°	105.5—100.9—97.0—102.2—104.7	102.1
	20°	54.5—59.1—55.6—60.0—55.6—56.8	56.9
	30°	29.8—29.0—30.0	29.6
	40°	16.2—16.6	16.4
	50°	10.3—9.6—11.0	10.3
VIII.	10°	116.0—121.0—118.2	118.4
	20°	65.0—63.0—61.5—66.5	64.0
	30°	32.0—33.0—32.2—34.8	33.0
	40°	20.5—19.2—18.8	19.5
	50°	11.6—11.2	11.4

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich Folgendes:

1. Bezüglich des Einflusses verschiedener Wassermengen auf die Erhaltungsdauer der unterschwefligen Säure findet man, dass die letztere stets um so grösser wird, je verdünnter die Flüssigkeit ist. Um das Verhältniss näher festzustellen, wurden die für eine bestimmte Temperatur beobachteten Existenzzeiten E durch die Anzahl Gewichtstheile Wasser n dividirt, welche auf 1 Gewichtstheil $H_2S_2O_3$ in den verschiedenen Mischungen enthalten waren. Der Quotient $\frac{E}{n}$ giebt dann die verzögernde Wirkung von je 1 Gewichtstheil Wasser an. Diese Rechnung ist in der folgenden Tabelle III ausgeführt.

Tabelle III.

Mischung No.	Gew.-Theile Wasser auf 1 Gew.-Theil $H_2S_2O_3$ n	Temp. 10°		Temp. 20°		Temp. 30°		Temp. 40°		Temp. 50°	
		E	$\frac{E}{n}$								
I.	51.50	21.7	0.421	11.5	0.223	6.45	0.125	3.6	0.0699	2.2	0.0427
II.	69.05	28.8	0.417	16.1	0.232	8.7	0.126	4.7	0.0680	3.1	0.0449
III.	104.09	43.3	0.416	24.0	0.230	12.75	0.122	7.1	0.0682	4.4	0.0423
IV.	139.12	58.0	0.417	32.6	0.234	16.5	0.119	9.2	0.0661	5.6	0.0403
V.	174.15	74.0	0.425	40.4	0.232	20.55	0.118	11.4	0.0655	7.05	0.0405
VI.	209.19	86.2	0.412	48.4	0.231	25.5	0.122	14.6	0.0698	8.5	0.0406
VII.	244.22	102.1	0.418	56.9	0.233	29.6	0.121	16.4	0.0672	10.3	0.0422
VIII.	279.25	118.4	0.424	64.0	0.229	33.0	0.118	19.5	0.0698	11.4	0.0408

Vergleicht man die bei einer bestimmten Temperatur erhaltenen Quotienten $\frac{E}{n}$ mit einander, so fällt eine so nahe Uebereinstimmung derselben in die Augen, dass unzweifelhaft der Einfluss von je 1 Gewichtstheil Wasser als ein völlig constanter angesehen werden darf. Es folgt daher der Satz:

Die Existenzdauer der unterschwefligen Säure in ihren wässerigen Lösungen ist bei constanter Temperatur genau proportional der auf 1 Gewichtstheil $H_2S_2O_3$ vorhandenen Anzahl Gewichtstheile Wasser.

Wird das Mittel der aus den 8 Mischungen resultirenden Quotienten genommen, so erhält man für eine beliebige Lösung mit n Gewichtstheilen Wasser auf 1 Gewichtstheil $H_2S_2O_3$ folgende Formeln zur Berechnung ihrer Erhaltungszeit in Sekunden:

Temperatur 10^0	$E = 0.419 n$
» 20^0	$E = 0.231 n$
» 30^0	$E = 0.121 n$
» 40^0	$E = 0.0681 n$
» 50^0	$E = 0.0418 n$

Die so berechneten Existenzzeiten weichen von den beobachteten, wie aus folgender Tabelle ersichtlich, in den meisten Fällen nur um Bruchtheile von Sekunden ab.

T a b e l l e I V.

Mischung No.	n	Temp. 10^0			Temp. 20^0			Temp. 30^0			Temp. 40^0			Temp. 50^0		
		Rechn. E	Beob. E	Diff.												
I.	51.50	21.6	21.7	-0.1	11.9	11.5	+0.4	6.2	6.5	-0.3	3.5	3.6	+0.1	2.2	2.2	0.
II.	69.05	28.9	28.8	+0.1	16.0	16.1	-0.1	8.4	8.7	-0.3	4.7	4.7	0.0	2.9	3.1	-0.
III.	104.09	43.6	43.3	+0.3	24.6	24.0	+0.6	12.6	12.8	-0.2	7.1	7.1	0.0	4.4	4.4	0.
IV.	139.12	58.3	58.0	+0.3	32.1	32.6	-0.5	16.8	16.5	+0.3	9.5	9.2	+0.3	5.8	5.6	+0.
V.	174.15	73.0	74.0	-1.0	40.2	40.4	-0.2	20.6	20.6	0.0	11.9	11.4	+0.5	7.3	7.1	+0.
VI.	209.19	87.7	86.2	+1.5	48.3	48.4	-0.1	25.3	25.5	-0.2	14.2	14.6	-0.4	8.7	8.5	+0.
VII.	244.22	102.3	102.1	+0.2	56.4	56.9	-0.5	29.6	29.6	0.0	16.6	16.4	+0.2	10.2	10.3	-0.
VIII.	279.25	117.0	118.4	-1.4	64.5	64.0	+0.5	33.8	33.0	+0.8	19.0	19.5	-0.5	11.7	11.4	+0.

Die Proportionalität zwischen der Erhaltungsdauer der unterschwefligen Säure und der Wassermenge drückt sich selbstverständlich auch aus, wenn man die letztere in Molekülen angiebt. Dividirt man die bei den verschiedenen Temperaturen erhaltenen Existenzzeiten E durch die Anzahl Moleküle Wasser m, welche auf 1 Molekül $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ vorhanden sind (siehe Tabelle I), so ergeben sich wieder constante Quotienten. Tabelle V enthält diese Rechnung.

Tabelle V.

Mischung No.	Moleküle Wasser auf 1 Mol. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ m	Tempe- ratur 10°	Tempe- ratur 20°	Tempe- ratur 30°	Tempe- ratur 40°	Tempe- ratur 50°
		$\frac{E}{m}$	$\frac{E}{m}$	$\frac{E}{m}$	$\frac{E}{m}$	$\frac{E}{m}$
I.	326	0.0666	0.0353	0.0198	0.0110	0.00681
II.	437	0.0659	0.0368	0.0199	0.0108	0.00709
III.	659	0.0657	0.0364	0.0193	0.0108	0.00668
IV.	881	0.0658	0.0370	0.0187	0.0104	0.00636
V.	1103	0.0671	0.0366	0.0186	0.0103	0.00636
VI.	1325	0.0651	0.0365	0.0192	0.0110	0.00642
VII.	1547	0.0660	0.0368	0.0191	0.0106	0.00666
VIII.	1769	0.0669	0.0362	0.0186	0.0110	0.00644
Mittel:		0.0661	0.0365	0.0192	0.0107	0.00673

2. Der Einfluss, welchen die Temperatur auf die Existenzzeit der unterschwefligen Säure ausübt, lässt sich aus nachstehender Tabelle VI. ersehen:

Tabelle VI.

Temp.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
	n = 51.50	n = 69.05	n = 104.09	n = 139.12	n = 174.15	n = 209.19	n = 244.22	n = 279.25
	E. Diff.							
10°	21.7	28.8	43.3	58.0	74.0	86.2	102.1	118.4
	10.2	12.7	19.3	25.4	33.6	37.8	45.2	54.4
20°	11.5	16.1	24.0	32.6	40.4	48.4	56.9	64.0
	5.0	7.4	11.2	16.1	19.8	22.9	27.3	31.0
30°	6.5	8.7	12.8	16.5	20.6	25.5	29.6	33.0
	2.9	4.0	5.7	7.3	9.2	10.9	13.2	13.5
40°	3.6	4.7	7.1	9.2	11.4	14.6	16.4	19.5
	1.4	1.6	2.7	3.6	4.3	6.1	6.1	8.1
50°	2.2	3.1	4.4	5.6	7.1	8.5	10.3	11.4

Man bemerkt, dass: 1) bei jeder der angewandten Mischungen die Zersetzung um so rascher eintritt, je höher die Temperatur ist; 2) der beschleunigende Einfluss der Wärme mit dem Steigen derselben sich immer mehr vermindert, es werden die einer Temperaturerhöhung von 10^0 entsprechenden Abnahmen in den Existenzzeiten fortwährend kleiner; 3) die Verminderung der Existenzdauer für die Temperaturdifferenz von 10^0 um so beträchtlicher ist, je mehr Wasser die Lösungen enthalten.

Ich habe versucht, den Einfluss der Temperatur sowie der Wassermenge durch Combination sämmtlicher Beobachtungen in eine Formel zusammen zu fassen, deren Constanten nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt wurden. Es ergab sich:

$$E_t = n(0.6428 - 0.02553t + 0.000272t^2)$$

wobei n eine zwischen 51 und 279 liegende Anzahl Gewichtstheile Wasser auf 1 Gewichtstheil $H_2S_2O_3$ und t eine zwischen 10^0 und 50^0 befindliche Temperatur bedeutet. Die berechneten Werthe sind mit dem Mittel der Beobachtungen in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle VII.

No.	Temp. 10^0			Temp. 20^0			Temp. 30^0			Temp. 40^0			Temp. 50^0		
	Rechn.	Beob.	Diff.												
I.	21.4	21.7	-0.3	12.4	11.5	+0.9	6.3	6.5	-0.2	2.9	3.6	-0.7	2.4	2.2	+0.2
II.	28.6	28.8	-0.2	16.6	16.1	+0.5	8.4	8.7	-0.3	3.9	4.7	-0.8	3.2	3.1	+0.1
III.	43.2	43.3	-0.1	25.1	24.0	+1.1	12.7	12.8	-0.1	6.0	7.1	-1.1	4.8	4.4	+0.4
IV.	57.7	58.0	-0.3	33.5	32.6	+0.9	16.9	16.5	+0.4	7.9	9.2	-1.3	6.4	5.6	+0.8
V.	72.2	74.0	-1.8	42.0	40.4	+1.6	21.2	20.6	+0.6	9.9	11.4	-1.5	8.1	7.1	+1.0
VI.	86.7	86.2	+0.5	50.4	48.4	+2.0	25.5	25.5	0.0	11.9	14.6	-2.7	9.7	8.5	+1.2
VII.	101.3	102.1	-0.8	58.8	56.9	+1.9	29.7	29.6	+0.1	13.9	16.4	-2.5	11.3	10.3	+1.0
VIII.	115.8	118.4	-2.6	67.3	64.0	+3.3	34.0	33.0	+1.0	15.9	19.5	-3.6	12.9	11.4	+1.5

Wie ersichtlich, giebt die Formel Zahlen, welche mit dem Mittel der Versuche meist befriedigend übereinstimmen; auch bei den verdünnten Lösungen, wo grössere Abweichungen auftreten, liegen, wie eine Vergleichung mit Tabelle II zeigt, die berechneten Werthe noch innerhalb der Grenzen der Beobachtungen. Für die Temperaturen

20° und 50° liefert die Formel durchweg etwas zu hohe, für 40° zu niedrige Zahlen und zwar zeigen sich in dem letztern Fall auch die stärksten Differenzen.

Schliesslich führe ich betreffs der plötzlich beginnenden Zersetzung der unterschwefligen Säure noch folgende Beobachtungen an: Fügt man zu einem frisch dargestellten und noch klaren Gemenge von Natriumhyposulfitlösung und Oxalsäure etwas früher bereitete, schon getrübe Mischung, so wird die Schwefelabscheidung in der erstern Flüssigkeit dadurch nicht beschleunigt. Ebenso wenig kann die Zerlegung mittelst Durchleitens eines elektrischen Stromes hervorgerufen werden. Endlich hat auch das Licht keinen Einfluss, es tritt im Dunkeln eine wesentliche Verzögerung der Reaktion nicht ein. Dagegen kann die Existenzdauer der unterschwefligen Säure sehr verlangsamt werden durch Zusatz von Alkohol. Beispielsweise zeigte eine Mischung von 50 ccm Hyposulfitlösung A, 50 ccm Oxalsäure (beide von den früher angeführten Concentrationen), 100 ccm Wasser und 100 ccm absolutem Alkohol bei der Temperatur 20° erst nach 81 Secunden Abscheidung von Schwefel, während wenn statt Alkohol ebenso viel Wasser genommen wird, die Zersetzung schon nach 48 Secunden eintritt. Ferner erhielt sich ein Gemenge von 50 ccm Hyposulfitlösung, 50 ccm Oxalsäure, 100 ccm Wasser und 200 ccm Alkohol 510 Secunden = 8 Minuten 30 Secunden lang klar; bei Ersetzung des Alkohols durch 200 ccm Wasser hätte die Existenzdauer bloß 64 Secunden betragen.¹⁾

Auf eine Erörterung der Vorstellungen, welche man sich etwa über die Ursache der bloß temporären Existenz der unterschwefligen Säure bilden kann, möchte ich erst eingehen, wenn die Untersuchung einer Anzahl ähnlicher Vorgänge, mit der ich eben beschäftigt bin, zu Ende gelangt ist.

¹⁾ Im Jahresbericht f. Ch. 1876, 223 findet sich die Mittheilung, dass nach T. A. Edison das unterschwefligsaure Natron in Terpentinöl in beträchtlicher Menge löslich sein soll, wobei das letztere seinen Geruch fast vollkommen verliere. Ich hoffte durch Versetzen einer solchen Lösung mit Eisessig Flüssigkeiten zu erhalten, in welchen die freie unterschweflige Säure unzerlegt bleibt. Es zeigte sich jedoch, dass jene Angabe nicht richtig ist: 100 Theile Terpentinöl nehmen bei gewöhnlicher Temperatur von entwässertem Natriumhyposulfit bloß 0.055 Theile und von krystallisirtem gar nichts auf; ebenso war keine Abnahme des Geruches zu bemerken.