

Über die Gefrierpunkte verdünnter Schwefelsäure

von

Wilhelm Hillmayr in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Jänner 1897.)

Über die Gefrier-, beziehungsweise Erstarrungstemperaturen der Schwefelsäure-Wasser-Mischungen liegt eine frühere ausführliche Arbeit von L. Pfaundler und E. Schnegg¹ und eine neuere von Raoul Pictet² vor. Die letztere zeigt zwar in dem allgemeinen Verlaufe Übereinstimmung mit der früheren, weicht aber in einzelnen Werthen wesentlich von derselben ab. Was aber am meisten Befremden erregt, ist, dass Pictet für Schwefelsäure zwischen 0 und 6·77% Gehalt an Monohydrat Gefrierpunkte findet, welche über Null, und zwar bis zum Maximalwerthe von 4·5° für 1·78% reichen. Ein solches Verhalten widerspricht allen bisherigen Erfahrungen über diesen Gegenstand und würde demnach von vornherein als ein Irrthum anzusehen sein, wenn nicht Pictet ausdrücklich angeben würde, dass seine Werthe das Ergebniss einer wiederholten Bestimmung seien. Es war daher eine neuerliche sorgfältige Wiederholung dieses Theiles der Arbeit geboten. Dieselbe hat, wie gleich hier angeführt sein möge, die Irrthümlichkeit der Pictet'schen Messresultate ergeben, dagegen die Zahlen von Pfaundler und Schnegg aufs Genaueste bestätigt.

Es wurden sechs Mischungen angefertigt, und zwar in der Weise, dass zunächst eine concentrirte Mischung von destillirtem Wasser und chemisch reiner Schwefelsäure hergestellt

¹ Diese Sitzungsberichte, LXXI, 1875.

² Comptes-rendus, t. 119, p. 642 ff.

diese genau analysirt und dann mit berechneten Mengen von destillirtem Wasser vermischt wurde, so dass Säure von 2, 3, 4, 5, 6 und 8% resultirte. Die Gefrierpunkte dieser Mischungen wurden dann nach bekannter Methode je mehrmals bestimmt und nach Anbringung der nöthigen Correctionen des Thermometers die folgenden, in der zweiten Columne angeführten Werthe erhalten.

Procentgehalt an Mono- hydrat	Gefrierpunkt beobachtet	Gefrierpunkt aus der Inter- polationscurve von Pfaundler und Schnegg berechnet	Differenz
1·95	-0·78	-0·74	+0·04
3·00	-1·16	-1·16	0·00
4·01	-1·65	-1·60	+0·05
5·13	-2·05	-2·12	-0·07
6·02	-2·55	-2·58	-0·03
8·02	-3·61	-3·69	-0·08

Um diese Zahlen mit den von Pfaundler und Schnegg seinerzeit mitgetheilten zu vergleichen, wurden nach der von diesen Autoren mitgetheilten Interpolationscurve,¹ welche aus den für die Procente 0 bis 12 erhaltenen Zahlen abgeleitet worden war, die den obigen Mischungen entsprechenden Gefrierpunkte berechnet und in der dritten Columne beigefügt. Die Interpolationscurve lautet:

$$t = - \frac{12 \cdot 2538 p}{34 \cdot 6237 - p}$$

Die in der vierten Columne angeführten Differenzen zeigen, dass die Abweichungen nur Hundertelgrade betragen und bald positiv, bald negativ sind. Von einem Ansteigen des Gefrierpunktes über 0° war dagegen nichts zu beobachten.

Versucht man nach der bekannten Regel von Raoult aus der Gefrierpunktserniedrigung das Moleculargewicht zu berechnen, so erhält man aus der Gleichung $M = E \frac{m}{t}$, worin $E = 19$ (die für Wasser gültige moleculare Gefrierpunkts-

¹ L. c. S. 25, Ia).

erniedrigung), m die auf 100 Theile Wasser zugesetzte Menge SO_4H_2 bedeuten, aus den obigen sechs Versuchen für M die Werthe 48·4, 50·6, 48·1, 50·1, 47·1, 45·9. Diese Zahlen kommen nahe dem halben Moleculargewichte $\frac{98}{2}$. Setzt man nun $M = 49$ und berechnet rückwärts die Gefrierpunkte, so erhält man folgende Daten:

Ver- suchs- nummer	Procent- gehalt p an H_2SO_4 in 100 Wasser	Menge m an SO_4H_2 auf 100 Wasser	Beob- achtete Erniedri- gung t	Berechnete Erniedrigung t'	Differenz
1	1·95	1·99	0·78	0·770	+0·01
2	3·00	3·09	1·16	1·198	-0·038
3	4·01	4·18	1·65	1·611	+0·039
4	5·13	5·41	2·05	2·097	-0·047
5	6·02	6·41	2·55	2·483	+0·067
6	8·02	8·72	3·61	3·383	+0·227

Wie man sieht, stimmen dieselben, mit Ausnahme des letzten Versuches, so ziemlich mit den beobachteten überein. Trotzdem ist wohl kaum anzunehmen, dass in der verdünnten Säure das Molekül SO_4H_2 anwesend sei, ganz abgesehen von der Schwierigkeit, das halbe Moleculargewicht zu erklären.

Schon Pfaundler und Schnegg haben in der citirten Abhandlung versucht, jenes Hydrat $\text{SO}_4\text{H}_2 + x\text{H}_2\text{O}$ zu berechnen, dessen Annahme die Gefrierpunktscurve geradlinig gestalten würde. Sie fanden, dass bis zur Concentration von $12\frac{1}{4}\%$ an Monohydrat $x = 10\cdot309$ von dort bis 34% $x = 5\cdot94$ zu setzen wäre. Versucht man nun die Werthe m für die Annahme umzu-
rechnen, dass das Hydrat $\text{SO}_4\text{H}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ gelöst sei, so erhält man wieder nur mit dem halben Moleculargewicht $\frac{278}{2} = 139$

eine angenäherte Übereinstimmung des berechneten Gefrierpunktes mit dem beobachteten. Die nachfolgende Tabelle zeigt aber, dass diese Übereinstimmung nur bei der verdünntesten Lösung befriedigend ist, bei den anderen mehr und mehr mangelt.

Ver- suchs- nummer	Menge m des Hydrats $\text{SO}_4\text{H}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ auf 100 Wasser	Gefrierpunktserniedrigung		Differenz
		beobachtet	berechnet	
1	5·860	0·78	0·801	—0·021
2	9·293	1·16	1·270	—0·090
3	12·844	1·65	1·756	—0·106
4	17·040	2·05	2·329	—0·279
5	20·610	2·55	2·817	—0·267
6	29·455	3·61	4·026	—0·416

Unter diesen Umständen muss der Versuch, aus der Gefriercurve der verdünnten Schwefelsäure Schlüsse auf vorhandene Hydrate zu ziehen, aufgegeben werden.

Wir fassen die Ergebnisse unserer Untersuchung wie folgt zusammen:

1. Die Versuchsergebnisse von R. Pictet, wonach Zusatz von Schwefelsäure zu Wasser den Gefrierpunkt des letzteren bis 4° über Null erhöht, sind irrig; es findet keine solche Erhöhung statt.

2. Die früher von Pfaundler und Schnegg publicirte Gefrierpunktscurve wird dagegen als richtig bestätigt.

3. Das aus diesen Gefrierpunkten unter der Annahme, dass der gelöste Körper Monohydrat sei, nach Raoult's Regel abgeleitete Moleculargewicht beträgt nahe die Hälfte des theoretischen.

4. Die Annahme, dass jenes Hydrat gelöst sei, welches die Gefrierpunktscurve zu einer Geraden gestaltet, stimmt mit der Raoult'schen Regel nicht überein.