

Zur Kenntnis des Dissoziationsgrades von Schwefelsäure in Wasser-Alkoholgemischen

von

R. Kremann und W. Brassert.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Februar 1910.)

Kinetische Versuche des Einen von uns, die Esterbildung aus Schwefelsäure und Äthylalkohol betreffend,¹ hatten es wünschenswert gemacht, den Dissoziationsgrad von Schwefelsäure in Alkohol von verschiedenem Wassergehalt kennen zu lernen. Die kinetischen Versuche hatten ergeben, daß die Reaktion zwischen Alkohol und Schwefelsäure in nicht allzu konzentrierten Lösungen, d. i. solchen, die nicht mehr als 3 Mol H_2SO_4 im Liter enthielten, genügend langsam verläuft. Nach Mischung beider Stoffe in Eis kann man leicht das Leitvermögen dieser Lösungen von Schwefelsäure in Alkohol, beziehungsweise in Alkohol-Wassergemischen bestimmen. Von der Tatsache, daß eine nennenswerte Reaktion zwischen Alkohol und Schwefelsäure während der Zeit der Bestimmung nicht eingetreten war, überzeugten wir uns in einzelnen Fällen übrigens noch durch Titration der Lösungen von Schwefelsäure in Alkohol vor und nach der Messung. Das Resultat war stets praktisch das gleiche. Behufs Messung der Leitfähigkeit wurden verschiedene Mengen von Schwefelsäure, die durch Ausfrieren gereinigt worden war und als wasserfreie Schwefelsäure vorlag, in je 50 cm^3 Alkohol vom Prozentgehalt 99·2, 93·8 und 84·6, bei 0° gelöst und der Gehalt dieser Lösungen an Schwefelsäure bezogen auf Mol im Liter durch Titration ermittelt.

¹ Diese Sitzungsber., Sitzung am 17. Februar 1910.

Diese Konzentrationen sind in der ersten Vertikalspalte der folgenden Tabelle eingetragen. Die Leitfähigkeit dieser Lösungen wurde gleich nach ihrer Herstellung einmal im schmelzenden Eis, d. i. bei 0°, zum zweiten in einem konstanten Bade der Temperatur θ° , die von Versuch zu Versuch innerhalb 11·9 bis 10·7° variierte, nach der bekannteren öfter beschriebenen Methode bestimmt.

Die Kapazität des Widerstandsgefäßes betrug 0·07279 und blieb während der gesamten Messungen konstant. In der folgenden Tabelle sind die Versuchsdaten mitgeteilt, deren Bedeutung ohne weiters aus den Überschriften der einzelnen Spalten ersichtlich ist.

Tabelle.

Das Leitvermögen von Schwefelsäure in Wasser-Alkoholgemischen.

Nr.	Konzentration der H_2SO_4 in Mol im Liter η	Spezifisches Leitvermögen k bei einer Temperatur von		Zugehörige Tempe- ratur θ°	Daraus k bei 12°	$M = \frac{1000 k}{\eta}$		Dissoziationsgrad	
		0°	θ°			0°	12°	α bei 0°	α bei 12°
Zusammensetzung des Lösungsmittels: 99·20% C_2H_5OH + 0·80% H_2O									
1	2·66	0·0105	0·0144	11·48	0·0146	3·93	5·45	17·2	18·2
2	1·25	0·00923	0·0122	11·50	0·0123	7·36	9·81	32·1	32·7
3	0·608	0·00600	0·00767	11·25	0·00778	9·87	12·7	43·1	43·3
4	0·366	0·00357	0·00454	11·75	0·00456	9·75	12·5	42·6	41·7
5	0·0447	0·000549	0·000694	11·8	0·000697	12·3	15·6	53·7	52·0
6	0·00663	0·000119	0·000148	10·8	0·000152	17·9	22·9	78·2	76·3
7	0·000254	0·00000584	0·00000745	10·75	0·00000764	22·9	30·0	100·0	100·0

Zusammensetzung des Lösungsmittels: 93·80% C ₂ H ₅ + 6·20% H ₂ O									
8	2·99	0·0106	0·0166	11·9	0·00166	3·55	5·56	15·9	18·6
9	1·41	0·00934	0·0128	11·45	0·00130	6·61	9·20	29·5	30·8
10	1·31	0·00890	0·0123	11·9	0·00123	6·81	9·43	30·4	31·5
11	0·993	0·00764	0·0103	11·6	0·0104	7·70	10·3	34·4	34·5
12	0·744	0·00628	0·00855	11·8	0·00858	8·44	11·6	37·7	38·8
13	0·618	0·00556	0·00752	11·3	0·00765	9·21	12·3	41·1	41·1
14	0·452	0·00447	0·00602	11·7	0·00606	9·88	13·5	44·1	45·2
15	0·0561	0·000851	0·00112	11·8	0·00112	15·2	19·9	67·9	66·6
16	0·00861	0·000142	0·000186	11·5	0·000188	16·5	21·9	73·7	73·2
17	0·000508	0·0000112	0·0000148	10·9	0·0000152	24·0	29·9	} 100·0	100·0
18	0·000203	0·00000456	0·00000584	10·8	0·00000594	22·4	29·3		
Zusammensetzung des Lösungsmittels: 84·6% C ₂ H ₅ OH + 15·4% H ₂ O									
19	1·59	0·0194	0·0261	11·55	0·0264	12·2	16·5	44·7	43·3
20	0·535	0·00900	0·0121	11·47	0·0123	16·8	23·0	61·5	60·4
21	0·000246	0·00000672	0·00000908	10·7°	0·00000937	27·3	38·1		

Bemerkt sei nur, daß zur Berechnung von $\alpha = \frac{100 \cdot \mu_v}{\mu_\infty}$ für μ_∞ die Werte bei unendlich geringer Konzentration der Schwefelsäure, das war bei Versuch 7, 17, 18 und 21, angenommen wurden.

Bei diesen Konzentrationen der Schwefelsäure, d. i. zirka 0·0002 Mol per Liter, änderte sich das molekulare Leitvermögen bei Verdünnung von 0·0005 Mol nicht mehr wesentlich, wie in besonderem beim Vergleich der Versuche 17 und 18 hervorgeht. Die Werte von μ_∞ sind in Tabelle durch fetten Druck ersichtlich gemacht.

Beim Vergleich der Dissoziationsgrade bei beiden Temperaturen sieht man, daß im allgemeinen der Dissoziationsgrad

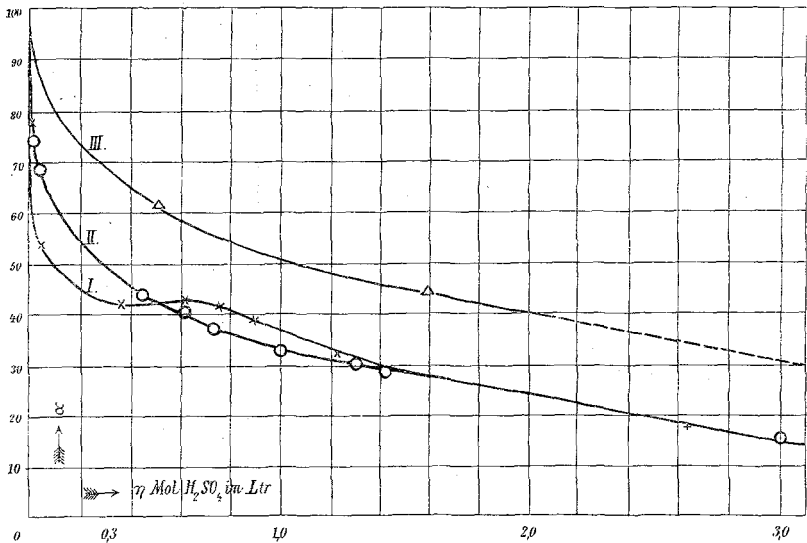


Fig. 1.

mit steigender Temperatur zunimmt; bei geringeren Konzentrationen, sowie bei stark wasserhaltigem Alkohol zeigen die Versuchsergebnisse eine Abnahme des Dissoziationsgrades mit der Temperatur. Wir sind eher geneigt, diesen letzteren Umstand experimentellen Versuchsfehlern als einer Gesetzmäßigkeit zuzuschreiben. Jedenfalls ist im untersuchten Temperaturintervall der Temperatureinfluß auf den Dissoziationsgrad unwesentlich, im besonderen beim Vergleich mit der Änderung des Dissoziationsgrades durch steigenden Wassergehalt. Behufs Diskussion dieses Einflusses haben wir die Abhängigkeit des Dissoziationsgrades von der Konzentration der Schwefelsäure bei den drei Alkoholen verschiedenen

Wassergehaltes, d. i. 0·8% (Kurve I), 6·2% (Kurve II) und 15·4% (Kurve III) graphisch in Fig. I für eine Temperatur von 0° dargestellt.

Man sieht, daß bei geringen Konzentrationen der Schwefelsäure bis zu Konzentrationen von 0·5 Mol im Liter die Änderung des Dissoziationsgrades mit dem Wassergehalt des Alkohols ein normales Bild aufweist, nämlich stetiges Steigen des Dissoziationsgrades mit zunehmendem Wassergehalt. Trägt man die Dissoziationsgrade für eine Konzentration von 0·2 Mol per Liter in ihrer Abhängigkeit vom Wassergehalt des Alkohols auf, wird dieses Verhalten deutlich sichtbar, wie Kurve I in Fig. 2 dies veranschaulicht.

Bei höheren Konzentrationen der Schwefelsäure über 0·5 Mol per Liter übersteigen die Dissoziationsgrade in wasserärmerem Alkohol (Kurve I, Fig. 1) mit 0·8% Wasser, die in wasserreicherem Alkohol (Kurve II, Fig. 1) mit 6·2% Wasser, um bei zirka 0·6 Mol per Liter durch ein Maximum zu gehen und sich dann bei weiter steigender Konzentration asymptotisch der Kurve II, Fig. 1 zu nähern. Vergleicht man den Einfluß der Wassergehalte auf den Dissoziationsgrad in Intervallen höherer H_2SO_4 Konzentration, so sieht man, wie Kurve II und Kurve III der Fig. 2 dies veranschaulicht, daß bei einer Konzentration von 1·0 Mol H_2SO_4 per Liter Wasserzusatz den Dissoziationsgrad anfänglich erst vermindert. Erst bei höherem Wassergehalt von zirka 7% an, tritt die normale Steigerung des Dissoziationsgrades ein. Bei einer zwischenliegenden Konzentration an H_2SO_4 von 0·5 Mol per Liter wird der Dissoziationsgrad durch Wasserzusatz anfänglich nicht geändert. Die Steigerung des Dissoziationsgrades durch Wasserzusatz beginnt erst bei einem solchen von zirka 7% Wasser einzutreten.

Wir sind geneigt, diese Abweichungen vom normalen Verhalten bei geringeren Wasserzusätzen der Existenz von Hydraten der Schwefelsäure, in erster Linie dem Hydrate $H_2SO_4 \cdot H_2O$ zuzuschreiben. Bei 0° würde nach ungefähren

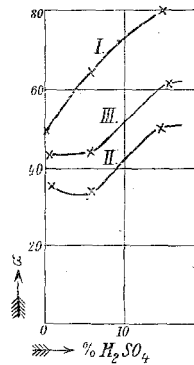


Fig. 2.

Schätzungen des Einen von uns dieses Hydrat, wenn es in reinem Zustand vorläge, nur etwa zu 10⁰/₀ dissoziiert sein. Bei großen Verdünnungen ist das Hydrat nach dem Massenwirkungsgesetz praktisch vollkommen dissoziiert, weshalb man bei diesen das normale Bild: Kurve I der Fig. 2 erhält. Mit steigender Konzentration nimmt auch die Konzentration des Hydrats zu und bewirkt die erwähnten Abweichungen, die verschwinden, sobald die Konzentration des Wassers größere Beträge angenommen hat und damit die Gesamtdissoziation so groß geworden ist, daß gegen diese der Einfluß der Hydratbildung verschwindet.

Es soll nur noch bemerkt werden, daß für eine 0·6 Mol H₂SO₄ per Liter enthaltende Lösung, bei der wir die maximalsten Abweichungen beobachten, die dem Hydrat entsprechende äquivalente Wassermenge in einem Alkohol mit 1·1⁰/₀ Wasser enthalten ist. Die Kurve I der Fig. 1 bezieht sich auf einen Alkohol von 0·8⁰/₀ Wassergehalt. Die Abweichungen liegen also in der Tat ungefähr in jenem Konzentrationsintervall, in welchem die maximale Konzentration des Hydrates H₂SO₄·H₂O vorliegt.
