Optische Untersuchungen über die Konstitution der schwefligen Säure, ihrer Salze und Ester.

VON KONR. SCHAEFER.

Experimentell bearbeitet mit WILLY KÖHLER.

Mit 2 Figuren und 18 Kurventafeln im Text.

Inhalt.

1. Einleitung. 2. Schwefeldioxydgas und wäßrige Lösungen verschiedener Konzentration. 3. Einfluß der Temperatur auf das Spektrum wäßriger Schwefeldioxydlösungen. 4. Schwefeldioxyd in Wasser-Schwefelsäuregemischen. 5. Schwefeldioxyd in Pentan, Chloroform, Alkoholen und Äther. 6. Optische Vorgänge bei der vollständigen Neutralisation der schwefligen Säure; Spektrum der Sulfite. 7. Halbneutralisation. 8. Optische Vorgänge beim Ansäuern der Alkalisulfite; Spektrum der Alkalibisulfite; Zeitphänomen. 9. Spektrum der Gemische von wäßrigen Schwefeldioxydlösungen und Natriumsulfit. 10. Kaliumpyrosulfit. 11. Spektrum der isomeren Ester der schwefligen Säure. 12. Vergleich der alkylsulfonsauren und alkylschwefligsauren Salze. 13. Die Gleichgewichte und die Tautomerie der wäßrigen schwefligen Säure. 14. Diskussion des Zeitphänomens. 15. Selenige Säure und Natriumselenit.

1. Einleitung.

Die Vorstellungen, welche A. WERNER¹ über den Bau anorganischer Verbindungen entwickelt hat und die in der Koordinationslehre gipfeln, haben durch optische Untersuchungen eine weitere, wichtige Stütze erhalten.

Wenn das Zentralatom den Sitz des Schwingungszentrums bildet, so können wir als Chromophor jenen Atomkomplex bezeichnen, der von dem Zentralatom und sämtlichen Atomen bzw. Gruppen in der I. Sphäre gebildet wird. Nur die Vorgänge innerhalb dieser Sphäre sind optisch wirksam²; so verändert hier jede Substitution die Farbe, und dieser Effekt ist dann besonders groß, wenn das neu eingeführte Atom (bzw. die neue Gruppe) eine erheblich andere Affinität mit dem Zentralatom betätigt, als das eliminierte Atom.

Die in der II. Sphäre gebundenen Atome und Gruppen stehen zwar auch noch in einem Affinitätsaustausch mit dem Zentralatom, doch ist schon im Hinblick auf ihre räumliche Entfernung zu erwarten, daß diese Affinitätskräfte von viel geringerer Größenordnung sind, und so wird es verständlich, daß die Vorgänge in der II. Sphäre optisch kaum wahrnehmbar sind.

Der experimentelle Nachweis für die Richtigkeit dieser Vorstellungen über die Beziehungen zwischen der Lichtabsorption und dem Bau anorganischer Verbindungen ist von A. HANTZSCH³ durch das Studium der Elektrolyte mit koordinativ gesättigtem farbigen Komplex erbracht

¹ A. WERNER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie.

² A. HANTZSCH, *Berl. Ber.* 41 (1908), 1216, 4328; *Z. phys. Chem.* 63 (1908), 367; *Z. Elektrochem.* 18 (1912), 470.

³ l. c.

worden. Da hier Reaktionen in der I. Sphäre des Zentralatoms ausgeschlossen sind, absorbieren die Ionen identisch mit den undissoziierten Molekeln.

Die zahlreichen Fälle, in denen Säuren und Salze ihr Spektrum mit der Verdünnung ändern, dürfen also grundsätzlich nicht auf den Dissoziationseffekt selbst zurückgeführt werden. Es ist vielmehr der Schluß berechtigt, daß hier noch chemische Reaktionen, welche die Dissoziation vorbereiten, stattfinden müssen, und diese Vorgänge führen wahrscheinlich zu einem Bindungswechsel, bei welchem zuerst der abdissozierende Molekelteil aus der I. in die II. Sphäre des Zentralatoms verschoben wird. Die Kraft, welche diese Verdrängung bewirkt, ist in der chemischen Affinität des Wassers zu suchen, und so wird das Dissoziationsphänomen indirekt durch chemische Anziehungskräfte ermöglicht.

Das Schema

(wo Λ^* den farbigen Säurerest, K das Kation, n die Koordinationszahl und $[\]$ die Grenze zwischen I. und II. Sphäre des Zentralatoms bezeichnet) veranschaulicht diese Beziehungen und zeigt, daß ein Parallelismus zwischen optischer Verschiebung und Dissoziationsgrad nur möglich ist, wenn in dem Gleichgewichtssystem die Konzentration des 2. Gliedes $[\Lambda^*(H_2O)_n]K$ praktisch gleich 0 ist.

Führt man diese Betrachtungen auch für eine Sauerstoffsäure durch, so ist, worauf A. HANTZSCH¹ hingewiesen hat, zwischen 2 Konstitutionsformeln zu unterscheiden. Solange Wasserstoff in der I. Sphäre gebunden ist, besteht die Hydroxyl- oder ψ -Form. Der Übergang von Wasserstoff in die II. Sphäre, d. h. in die ionogene Bindung, ergibt die echte Säurekonstitution, welche erst den elektrolytischen Zerfall ermöglicht. Die ψ -Form ist konstitutiv gleich den Estern, während die Salze, besonders der elektropositiven Metalle, in viel höherem Maße als der Wasserstoff die Tendenz zu ionogener Bindung haben. Die vom Verfasser² untersuchten Salpetersäuregleichgewichte sind also (ohne Berücksichtigung des Wassers) zu formulieren:

Die ψ -Säureform ist hier konstitutiv identisch mit den Estern O_2NOR , während in den Alkalisalzen der Nitratrester die Konstitution der echten Säureform $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{NO} \\ \text{O} \end{array} \right] K$ hat.

Obwohl die Verschiebung in die II. Sphäre vorwiegend als ein Verdrängungsvorgang angesehen wird, dürfte bei Säuren noch die besonders von H. KAUFFMANN betonte Affinitätszersplitterung des Wasserstoffs (bei Salzen: des Metalls) auf die O-Atome die ionogene Bindung begünstigen. Je größer die Zahl der zentral gebundenen O-Atome ist, desto bedeutender werden die Affinitätsbeträge sein, welche sie noch mit dem Wasserstoff bzw. dem Metall austauschen können, und so ist die Zahl der

¹ Berliner Ber. 50 (1917), 1422.

² Z. anorg. u. allg. Chem. 97 (1916), 285; 98 (1916), 70. Eine ausführlichere Diskussion dieser Fragen enthält Z. f. wiss. Photogr. 17 (1918), 193.

O-Atome¹ bei sonst vergleichbaren Verhältnissen entscheidend für die Lage des Gleichgewichts zwischen ψ - und echter Säureform und damit indirekt für den Dissoziationsgrad. Die Säuren $[\text{NO}_3]\text{H}$, $[\text{ClO}_2]\text{H}$, $[\text{ClO}_3]\text{H}$ sind nämlich starke Säuren wie die Schwefelsäure in der 1. Stufe $[\text{O}_3\text{SOH}]\text{H}$, während z. B., wie in einer späteren Arbeit² nachgewiesen wird, die unterchlorige Säure fast ausschließlich als ψ -Form $[\text{Cl}-\text{OH}]$ besteht und demgemäß kaum Ionen bilden kann.

Entsprechend dem im Vergleich zu Wasserstoff viel ausgeprägteren positiven Charakter der Alkalimetalle betätigen diese in den Alkalisalzen viel leichter ihre Affinität mit allen O-Atomen — was gleichbedeutend mit ionogener Bindung ist — und so sind auch die Alkalisalze schwacher Säuren verhältnismäßig starke Elektrolyte. Diese Tatsache, welche früher durch die Annahme erklärt wurde, daß die Alkalimetalle ihre hohe Dissoziationstendenz auch schwachen Anionen „aufzwingen“, hat durch diese neue Auffassung der konstitutiven Änderung des Säurerestes eine anschauliche Deutung erhalten.

Die Konstitutionsbestimmung von Säuren, Estern und Salzen und die Ermittlung der Lage der Gleichgewichte kann bei günstigen Absorptionsverhältnissen durch Vergleich der aus den einzelnen Spektren konstruierten Absorptionskurven erfolgen.

Wenn auch der kausale Zusammenhang zwischen spektralen Änderungen und chemischen Vorgängen noch nicht genügend aufgeklärt ist, um allgemeine Gesetzmäßigkeiten abzuleiten, so lassen sich doch jetzt schon folgende Sätze aufstellen:

1. Eine horizontale Parallelverschiebung der Absorptionskurven deutet darauf hin, daß die Struktur des Chromophors nicht erheblich verändert worden ist; es ist nur eine Veränderung der Affinitätsbetätigung im Molekül eingetreten, z. B. eine Substitution im Chromophor, welche aber seine Struktur nicht verändert hat. Auch rein physikalische Einflüsse, wie Änderung der Temperatur und des Lösungsmittels, ergeben oft dieselbe Parallelverschiebung.

2. Eine vertikale Parallelverschiebung der Absorptionskurven deutet an, daß der absorbierende Stoff eine Konzentrationsänderung erfahren hat, oder aber, bei Anwesenheit mehrerer, verschieden stark absorbierender Molekelgattungen, daß eine Verschiebung von Gleichgewichten stattgefunden hat.

3. Ist eine chemische Reaktion von einer völligen Veränderung des Charakters der Absorptionskurven begleitet, z. B. von einem Übergang einer selektiven Absorption in eine Endabsorption, so ist es wahrscheinlich, daß der absorbierende Stoff eine eingreifende strukturelle Änderung seines Chromophors erfahren hat.

In vorliegender Arbeit wurde zuerst der Versuch gemacht, durch einen Vergleich des Spektrums des gasförmigen Schwefeldioxyds mit den Lösungsspektren einen Einblick in die chemischen Vorgänge bei der Auflösung und in die Gleichgewichte der Lösungen zu gewinnen. Hierbei ergab sich, daß die einzelnen Stoffarten, welche in Schwefeldioxydlösungen anzunehmen sind, typische optische Verschiedenheiten besitzen müssen, und so wurde die Untersuchung auf neutrale und saure Sulfite sowie einige organische Derivate der schwefligen Säure ausgedehnt. Aus der Gesamtheit der so ermittelten Spektren ließ sich indirekt ein

¹ H. KAUFFMANN betont die Zahl der Doppelbindungen, vgl. seine „Valenzlehre“.

² Optische Untersuchungen über die Konstitution einiger Sauerstoffsäuren des Chlors und Broms, sowie deren Ester und Salze. *Z. physik. Ch.* 1918; im Druck.

Schluß auf die Lösungsgleichgewichte ziehen, deren Verschiebung durch die Temperatur und durch Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration ebenfalls studiert wurde. Die optische Bestimmung der Bisulfite führte zu der Auffindung eines Zeitphänomens, das mit dem Tautomerieproblem der schwefligen Säure im Zusammenhang zu stehen scheint, und das auch bei der Untersuchung des Kaliumpyrosulfits sowie der alkylschwefligsauren Salze zu beobachten war.

Schließlich versuchten wir, die optisch ermittelten Tatsachen auf Grund der Koordinationslehre A. WERNERS und unter Berücksichtigung der von A. HANTZSCH entwickelten Theorie der Pseudosäuren chemisch zu formulieren, wobei allerdings zu beachten bleibt, daß der Vergleich von Absorptionsspektren immer nur eine indirekte Beweisführung ermöglicht, die auch tunlichst durch andere Methoden zu prüfen ist.

Außer der schon erwähnten Arbeit des Verfassers mit H. NIGGEMANN¹ über die Salpetersäure, ihre Salze und Ester sind noch einige, nach Abschluß unserer Messungen² veröffentlichte Untersuchungen über die Spektren von Säuren und Salzen zu erwähnen. So fand WRIGHT³, daß bei sehr schwachen Säuren, z. B. der Schwefelwasserstoffsäure, die Salze durchlässiger sind als die Säuren. WRIGHT führt die verschiedene Absorption von Säure und Salz auf die Dissoziationsfähigkeit zurück und stellt die Hypothese auf, daß die molekulare Spannung (molekular stress) der undissoziierten Moleküle die stärkere Lichtabsorption bewirke; WRIGHT hat auch einige Messungen der schwefligen Säure und der Sulfite ausgeführt, welche qualitativ mit unsern Resultaten übereinstimmen. Ferner hat GARRETT⁴, nachdem die wichtigsten Resultate unserer Messungen in einer vorläufigen Mitteilung⁵ veröffentlicht waren, eine Arbeit über die schweflige Säure erscheinen lassen; er gibt zu, daß seine Resultate mit den unsrigen übereinstimmen, doch hätten wir versäumt, den Zerfall der Bisulfite unter dem Einfluß des Lichtes und das Zeitphänomen dieser Reaktion nachzuweisen. Diese Behauptung ist falsch; beide Beobachtungen sind ebenfalls von uns zuerst angestellt und in der vorläufigen Mitteilung graphisch dargestellt und beschrieben worden.

Erheblich zahlreicher sind die Beobachtungen über den optischen Einfluß der Salzbildung bei organischen Säuren. Eine Zusammenstellung gibt eine Monographie von J. LIFSCHITZ.⁶ Besonders zu erwähnen sind die Arbeiten von A. HANTZSCH⁷ über die konstitutiven Änderungen der Carboxylgruppe bei der Salzbildung, da diese Untersuchungen im Anschluß an die Arbeiten des Verfassers⁸ eine theoretische Deutung der chemischen Vorgänge ermöglicht haben.

¹ l. c.

² Der experimentelle Teil wurde im wesentlichen im Sommer 1914 abgeschlossen. Die Veröffentlichung konnte erst jetzt erfolgen, da Herr KÖHLER am Kriege teilnahm und seine Arbeit erst nach seiner Promotion gedruckt werden durfte. Die wichtigsten Ergebnisse wurden vom Verf. auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft Pfingsten 1914 vorgetragen.

³ J. Lond. Chem. Soc. 105 (1914), 689.

⁴ J. Lond. Chem. Soc. 107 (1915), 1324.

⁵ K. SCHAEFER mit H. NIGGEMANN und W. KÖHLER, Optische Untersuchungen über die Konstitution anorganischer Säuren, Salze und Ester. Z. Elektrochem. 21 (1915), 181ff.

⁶ Die Änderung der Lichtabsorption bei der Salzbildung organischer Säuren. Verlag Enke, Stuttgart 1914.

⁷ Berl. Ber. 46 (1913), 3570; 50 (1917), 1422; Z. physik. Chem. 86 (1914), 624.

⁸ l. c.

Die Photographie und Auswertung der Absorptionsspektren erfolgte nach der Methode von HARTLEY-BALY. Wenn auch die nach dieser Methode erhaltenen Kurven nicht ausschließlich die Absorptionsverhältnisse des gelösten Stoffes wiedergeben, da sie unter anderem bedingt sind durch die ungleiche Energieverteilung im Emissionsspektrum der Lichtquelle, ferner durch die spezifische Empfindlichkeit der Trockenplatte sowie durch die Lichtabsorption der Optik des Spektrographen usw., so lassen sich doch die Kurven für gleiche Wellenlängen untereinander quantitativ vergleichen. Eine größere Unsicherheit besteht allerdings dann, wenn die Kurven verschiedener Beobachter verglichen werden sollen. Hier kann bei verschieden durchlässiger Optik und Verwendung von Platten mit ungleicher Empfindlichkeit eine direkte Vergleichbarkeit unmöglich werden.

Die Absorptionsspektren wurden nach der schon früher beschriebenen Methode mit dem großen STEINHEILSchen Quarzspektrographen aufgenommen. Als Gefäße für die zu untersuchenden Flüssigkeiten wurden für größere Schichtdicken von 400—3 mm das gewöhnliche Balyrohr benutzt, für kleinere Schichtdicken (von 3—0.01 mm) das vom Verf. angegebene Mikrorohr. Für die Messungen bei 0° war das Belichtungsgefäß mit einem mit Eis gefüllten Blechmantel umgeben. Die Aufnahmen bei höherer Temperatur erfolgten in einem Heizrohr.¹ Zu den Differenzmessungen diente das Doppelrohr Fig. 1.

Fig. 1.

Doppelrohr für Lösungen zu spektroskopischen Aufnahmen
nach der Differenzmethode.

Zur Konstruktion der Kurven wurden die Absorptionsgrenzen (ausgedrückt in Schwingungszahlen = reziproken Wellenlängen in Millimetern) als Abszissen, und die Logarithmen der Schichtdicken in Millimetern als Ordinaten aufgetragen; in den Tafeln sind alle Kurven auf eine bestimmte Konzentration bezogen und zwar für Schwefeldioxyd, schweflige Säure und ihre Salze auf eine Lösung, die pro L. 0.02 Grammmole SO_2 enthält.² Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes ergibt Deckung der für verschiedene Konzentrationen ermittelten Kurven, während bei Ungültigkeit dieses Gesetzes eine Kurvenschar entsteht.

2. Schwefeldioxydgas und wäßrige Lösungen verschiedener Konzentration.

Nachdem durch einige Vorversuche festgestellt worden war, daß Schwefeldioxyd in Gasform bei Atmosphärendruck etwa zwischen den Schichtdicken 60—3 mm eine selektive Absorption ausübt, wurde ein

¹ Eine Beschreibung der Methode sowie weitere Angaben über die Technik der Photographie der Absorptionsspektren und die Ausmessung der Platten siehe bei K. SCHAEFER, *Z. wiss. Photogr.* 8 (1910), 212. Vgl. auch die wertvollen Angaben in dem Buche von H. LEY: Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen. Leipzig, Verlag von S. Hirzel, 1911.

² „n“ bedeutet in dieser Arbeit stets „molar“ (auch z. B. für die Schwefelsäure).

Absorptionsgefäß konstruiert, welches gestattet, strömendes Schwefeldioxyd bei veränderlichen Schichtdicken zu photographieren. Fig. 2 zeigt

Fig. 2.

Belichtungsgefäß mit veränderlicher Schichtdicke für die Aufnahme der Spektren von gasförmigem Schwefeldioxyd bei Atmosphärendruck.

das Belichtungsgefäß, das sich nur darin von dem gewöhnlichen Balyrohr unterscheidet, daß es an Stelle des Gefäßes zwei Ansatzröhren besitzt, die gestatten, das Gas während der Aufnahme durch das Rohr zu leiten. Das Gas wurde durch Eintropfen von Schwefelsäure in käufliche Sulfitlauge in kontinuierlichem Strome entwickelt, mit Wasser gewaschen, über konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet und in den Apparat eingeleitet. Die erste Aufnahme wurde erst nach $\frac{1}{2}$ Stunde gemacht, als mit Sicherheit anzunehmen war, daß alle Luft aus dem Apparat verdrängt war. Zum Schlusse wurde das Spektrum der Anfangsschicht noch einmal aufgenommen, zum Nachweise, daß die Konzentration des Gases in dem Rohre unverändert geblieben war. Zur Berechnung der Kurven wurde die Konzentration zu 0.043 n angenommen, da nach LEDUC¹ 1 Liter SO₂ bei 0° und 760 mm 2.9266 g wiegt und das Gas bei 12° und 755 mm photographiert wurde. Der Ausdehnungskoeffizient ist zwischen 0° und 20° nach AMAGAT² $\alpha = 0.004$.

Die Lösungen von Schwefeldioxyd in den verschiedenen Lösungsmitteln wurden sämtlich in der gleichen Weise hergestellt durch Einleiten von gereinigtem und erforderlichenfalls getrocknetem Schwefeldioxyd.

Der Gehalt der erhaltenen empirischen Lösungen wurde in bekannter Weise durch Titration mit Jod ermittelt, wobei stets so verfahren wurde, daß die Schwefeldioxydlösung unter beständigem Umschütteln zu der Jodlösung bis zur Entfärbung zugegeben wurde, da nur so richtige Resultate erhalten werden. Die gewünschte Konzentration wurde durch Verdünnen hergestellt und durch nochmalige Titration geprüft.

Bei den Versuchen mußten Maßregeln getroffen werden, um zu verhüten, daß während der Aufnahme besonders der höher konzentrierten Lösungen merkliche Mengen von Schwefeldioxyd entweichen. Deshalb wurde das Gefäß des Balyrohres nach dem Einfüllen der Lösung mit einem Kapillarrohr verschlossen.

Für die Untersuchung einer 0.002 n wäßrigen Lösung wäre ein Balyrohr nötig gewesen, dessen Länge bei Auszug des inneren Rohres 3 m betragen hätte. Deswegen erschien es zweckmäßiger, in diesem Falle die Schichtdicke unverändert zu lassen und durch Zufügen einer titrierten Schwefeldioxydlösung die Konzentration stufenweise zu vergrößern. Dies geschah in einem 1.50 m langen Rohre von bekanntem Volumen. Die so erhaltene Kurve ist mit den anderen durch Änderung der Schichtdicke gewonnenen Kurven nur zu vergleichen, wenn das BEERSche Gesetz als gültig angesehen werden kann. Diese Annahme dürfte bei dieser Verdünnung ohne wesentlichen Fehler zulässig sein.

Die selektive Absorption des Gases hatte ein Maximum etwa bei der Schwingungszahl 3500 (Taf. I); bei geringem Drucke löst sich das Band nach Messungen von LIVEING und DEWAR³ und Miss LOWATER⁴ in zahl-

¹ *Compt. rend.* 117 (1893), 219.

³ *Proc. Lond. Chem. Soc.* 85 (1883), 71.

² *Compt. rend.* 73 (1871), 184.

⁴ *Astrophys. J.* 81 (1910), 311.

reiche schmale Bänder auf, und es entsteht ein kompliziertes Bandenspektrum.

Vergleicht man mit dem Gasspektrum bei Atmosphärendruck die Absorption einer wäßrigen Schwefeldioxydlösung von derselben Konzentration, so zeigt sich, daß das charakteristische Band erhalten bleibt.

Tafel I.

Gasförmiges SO_2 und wässrige Lösungen
verschiedener Konzentration:

1 ———	SO_2 - Gas (homogen, bei Atmosphärendruck).
2 - - - -	
3 - - - -	SO_2 in Wasser.
4 - - - -	
5 - - - -	
6 ———	$0,02n, 0,002n, \text{Na}_2\text{SO}_3$.

Das Band erfährt zwar eine geringe Verbreiterung, besonders nach Ultraviolett, und auch das Maximum der Absorption hat eine geringe Verschiebung nach dem ultravioletten Teile erfahren, aber die Ähnlichkeit dieser Kurven ist sehr bemerkenswert. Ein Vergleich mit den gänzlich verschiedenen Spektren der Sulfite, die nur Erdaabsorption zeigen, legte die Vermutung nahe, daß in wäßrigen Lösungen Schwefeldioxyd als konstitutiv wenig verändertes Hydrat enthalten ist, und daß nur ein Bruch-

teil in schweflige Säure umgewandelt ist, welche wieder mit ihren Ionen im Gleichgewicht steht.

Zur Aufklärung dieser Verhältnisse wurden zuerst die Spektren von Lösungen verschiedener Konzentration untersucht, mit dem Ergebnis, daß eine Verschiebung des Absorptionsbandes nach anderen Wellenlängen nicht stattfindet, daß aber das BEERSche Gesetz ungültig ist, denn mit zunehmender Konzentration wird die Absorptionskurve parallel nach unten verschoben, was einer relativen Zunahme an absorbierendem Stoff entspricht. Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei der Verdünnung. Hier findet mit Abnahme der Konzentration eine Verschiebung des Bandes nach oben statt; außerdem geht aber parallel mit der Verschiebung eine Veränderung des Charakters der Kurve, denn das Band flacht sich allmählich ab, die sogenannte Persistenz, d. i. die Tiefe des Bandes¹, wird kleiner. Leider war es aus experimentellen Gründen nicht möglich, die Verschiebung bis zur optischen Konstanz zu verfolgen. Es ließ sich nur feststellen, daß bei der Verdünnung auf 0.002 n, welche schon Schichtdicken von 1500 mm erfordert, ein Grenzzustand noch nicht erreicht wird. Die höchste untersuchte Konzentration war 2 n, die kleinste Schichtdicke betrug 0.03 mm.

Wenn die Abweichungen vom BEERSchen Gesetz in der Weise erfolgen, daß die Absorptionskurven mit der Verdünnung lediglich eine Vertikalverschiebung nach oben erfahren, so ist der Schluß berechtigt, daß eine Verschiebung von Gleichgewichten stattgefunden hat, wobei die relative Konzentration des absorbierenden Stoffes verringert worden ist. Wäßrige Lösungen von Schwefeldioxyd enthalten mindestens folgende Stoffarten²: SO_2 , SO_2 -Hydrate, H_2SO_3 , HSO_3' , H^+ und SO_3'' , deren Gleichgewichtsbeziehungen folgendermaßen dargestellt werden können (wobei vorläufig die mögliche Tautomerie der schwefligen Säure nicht berücksichtigt ist):

Aus der durch die Verdünnung bewirkten Kurvenverschiebung ist vorerst zu folgern, daß die schweflige Säure selbst und ihre Ionen sehr durchlässig sind im Vergleich zu konstitutiv unverändertem Schwefeldioxyd bzw. dessen Hydraten.

Die Lage der Gleichgewichte wäre optisch quantitativ zu ermitteln, wenn das gelöste unveränderte Schwefeldioxyd und seine Hydrate dieselben Absorptionseigenschaften hätten wie das Gas; denn dann ließe sich aus der Differenz der Gas- und Lösungskurven die in Säure umgewandelte Schwefeldioxydmenge ableiten, unter der weiteren Voraussetzung, daß die Säure selbst in dem fraglichen Spektralgebiet als völlig durchlässig anzusehen ist.

Allein schon aus der Tatsache, daß die konzentrierten wäßrigen Lösungen relativ stärker absorbieren als das Gas, ist zu schließen, daß eine solche Berechnung unzulässig wäre. Hier kommen noch zwei unbekannte Effekte in Betracht: Einmal ist das Gasspektrum variabel mit dem Druck, und zwar sowohl in bezug auf seinen Bau wie auch auf die Stärke der Absorption, und der Gasdruck, welcher mit dem Druck vergleichbar wäre, unter dem das Gas gelöst ist, entzieht sich der Kenntnis. Dann scheint es, als ob die Hydratbildung ebenfalls einen, wenn auch geringeren

¹ Koordinatenabstand der Umkehrpunkte der Absorptionskurve.

² C. DRUCKER, Z. physik. Chem. 49 (1904), 579.

optischen Einfluß hat und zwar im Sinne einer Verstärkung der Absorption. Für die Annahme stärker absorbierender Hydrate sprechen besonders die später zu erörternden Messungen an Schwefeldioxydlösungen in Schwefelsäure, Alkohol und Äther.

Wenn es demnach nicht möglich ist, die Lage der Gleichgewichte aus den optischen Daten exakt abzuleiten, so läßt sich doch aus den Kurven folgern, daß nur ein Bruchteil des gelösten Schwefeldioxyds in die echte Säure umgewandelt wird, denn noch in Lösungen unterhalb 0.002 n ist $\text{SO}_2 \dots \text{OH}_2$ optisch nachweisbar.

Zieht man ferner die nach anderen Methoden bei dieser Verdünnung ermittelte Ionenkonzentration in Betracht, so läßt sich weiter der Schluß ziehen, daß die undissoziierte schweflige Säure nur in geringer Konzentration existenzfähig ist, und daß an dem Gleichgewicht vorwiegend das SO_2 bzw. sein Hydrat und die Ionen, letztere hauptsächlich in der 1. Dissoziationsstufe, beteiligt sind.

Gegen die hier gegebene Deutung der optischen Befunde könnte vor allem der Einwand erhoben werden, daß die Tautomerie der schwefligen Säure nicht genügend berücksichtigt worden sei. So war in Betracht zu ziehen, daß die Verschiebung der Kurven bei der Verdünnung mit einer Gleichgewichtsbeziehung zwischen den tautomeren Formen

zusammenhängen könnte.

Diese Annahme ist aber auf Grund folgender Erwägungen auszuschließen.

Aus den bisher vorliegenden Untersuchungen über die Konstitution der Säuren, Ester und Salze geht hervor, daß (Pseudo-)Säuren und Ester gleiche Spektren und daher ähnliche Konstitution haben, während die Salze vielfach ein abweichendes Verhalten zeigen.

Nimmt man nun auch im vorliegenden Falle an, daß die beiden tautomeren Säuren ähnliche Absorptionseigenschaften haben wie ihre Ester, so folgt aus einem Vergleich mit den in homogenem Zustande gemessenen Estern

daß die Säuren eine mindestens 600 mal größere Durchlässigkeit haben würden, als sie bei den Schwefeldioxydlösungen nachgewiesen ist.

Berücksichtigt man ferner, daß sich auch für die Ionen SO_3'' und HSO_3 Absorptionskurven ergaben, welche ihre relativ große Durchlässigkeit in dem hier untersuchten Spektralgebiet beweisen, so folgt, daß das charakteristische Absorptionsband der Schwefeldioxydlösungen fast ausschließlich durch ihren Gehalt an SO_2 und SO_2 -Hydraten hervorgerufen wird, und daß es daher mit der optischen Methode möglich ist, die Konzentration dieser Stoffgattung in Schwefeldioxydlösungen angenähert festzustellen.

Diese Bestimmung der Gleichgewichtsverhältnisse in Schwefeldioxydlösungen führt noch zu dem weiteren Schlusse, daß die schweflige Säure selbst eine stärkere Säure ist, als man bisher annahm, da bei der Ermittlung der Dissoziationskonstante die Ionenkonzentration eigentlich nur auf die Menge der undissoziierten schwefligen Säure zu beziehen ist, nicht auf die Summe von Säure und Schwefeldioxydhydrat. Wahrscheinlich liegen hier die Verhältnisse ähnlich wie bei den Ammoniaklösungen, deren geringer Gehalt an OH' -Ionen ebenfalls nicht beweist, daß Ammoniumhydroxyd eine schwache Base ist.

Vielleicht ist es überhaupt oft unzulässig, bei sogenannten schwachen Basen und Säuren aus dem geringen Ionengehalt auf eine schwache Dissoziationsstendenz zu schließen. Es hat vielmehr den Anschein, als ob häufig für den Dissoziationseffekt die Fähigkeit des Anhydrids, das primär angelagerte Wasser konstitutiv zu verändern, das ausschlaggebende Moment sei. Nach dieser Auffassung kann die wahre Dissoziationskonstante erst dann abgeleitet werden, wenn das Gleichgewicht zwischen den Hydraten der Säuren- und Basenbildner und den echten Säuren und Basen ermittelt ist.

Besondere Versuche wurden angestellt, um die Frage zu entscheiden, ob sich das Gleichgewicht zwischen Schwefeldioxydhydraten und schwefliger Säure sofort einstellt, oder ob, etwa wie bei den Kohlendioxydlösungen¹ ein Zeitphänomen zu beobachten ist. Zu diesem Zwecke wurden Lösungen teils sofort nach der Herstellung photographiert, teils nach mehr-tägigem Stehen im Dunkeln oder im Licht von neuem untersucht. In Übereinstimmung mit elektrischen Messungen ergab sich optische Un-veränderlichkeit. Selbst 3 Monate alte Lösungen zeigten dasselbe Spek-trum wie frisch bereitete Lösungen. Danach scheint sich auch die von LINDNER² beobachtete Veränderung wäßriger Lösungen und die Bildung von $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, die nach STAS³ in einer belichteten schwefligen Säure ent- stehen soll, nur zu einem so kleinen Betrage zu vollziehen, daß ein optischer Nachweis überhaupt nicht möglich war.

3. Einfluß der Temperatur auf das Absorptionsspektrum wäßriger Schwefeldioxydlösungen.

SIMS⁴ fand, daß bei gewöhnlicher Temperatur das HENRYsche Gesetz für wäßrige Lösungen von Schwefeldioxyd nicht gilt, daß dagegen die Abweichungen mit steigender Temperatur kleiner werden, so daß die Lösungen oberhalb 40° dem Gesetze gehorchen. Im Gegensatz dazu gibt J. LINDNER⁵ an, daß zwar die Abweichungen mit steigender Temperatur abnehmen, daß sie aber auch über 50° noch nachweisbar sind. Es war nun von Interesse, festzustellen, wie diese Verhältnisse optisch zum Aus- druck kommen. Es wurden deshalb die Spektren der Lösungen von Schwefeldioxyd bei 0°, 20° und 60° untersucht (Tafel II). Während die Kurven bei 0° und 20° annähernd identisch sind, ist die bei 60° gefundene Kurve stark nach unten verschoben.

Nimmt man an, daß der SO_2 .aq Komplex mit variabler Temperatur seine Absorptionseigenschaften beibehält, daß also die Verschiebung der Kurven lediglich auf Änderungen der Konzentration dieses Komplexes zurückzuführen ist, so darf gefolgert werden, daß in der Lösung von 60° dieselbe Menge von konstitutiv unverändertem SO_2 vorhanden ist, wie in einer etwa 10fach konzentrierteren Lösung bei 20°, da diese Kurven zusammenfallen.

Die Zunahme der Absorption bei 60° ist also eine Folge der Ver- schiebung des Gleichgewichtssystems nach links, wodurch die Kon- zentration des unveränderten Schwefeldioxyds eine Zunahme erfahren hat. Ein Vergleich mit den Kurven auf Tafel I zeigt aber, daß auch hier ein Grenzzustand noch nicht erreicht ist, da die Lösungen von hoher Gesamt- konzentration, relativ betrachtet, noch stärker absorbieren.

¹ D. VORLÄNDER u. W. STRUBE, *Berl. Ber.* 46 (1913), 172; A. THIEL, *Berl. Ber.* 46 (1913), 241, 867; A. THIEL u. R. STROHECKER, *Berl. Ber.* 47 (1914), 1061; LOTTE PUSCH, *Z. Elektrochem.* 22 (1916), 206.

² *Wiener Monatsh.* 33 (1912), 626.

³ Untersuchungen über die Gesetze der chem. Proportionen. Leipzig 1867.

⁴ *Ann. Chem.* 118 (1861), 333.

⁵ *Wiener Monatsh.* 33 (1912), 613.

4. Schwefeldioxyd in Wasser-Schwefelsäuregemischen.

In einer weiteren Versuchsreihe sollte festgestellt werden, wie eine Zurückdrängung der Dissoziation der schwefligen Säure durch allmäh-

Tafel III.

lichen Zusatz einer starken, lichtdurchlässigen Säure optisch zum Ausdruck kommt; deshalb wurde eine große Zahl von Schwefeldioxydlösungen in Schwefelsäure von wechselnder Konzentration untersucht (Tafel III). Bei dieser Versuchsreihe wurden die Lösungen so hergestellt, daß der Gehalt an Schwefeldioxyd unverändert blieb, während die Konzentration der Schwefelsäure in weitem Bereiche verändert wurde.

Es zeigten sich, daß das Absorptionsband bereits in 0.005 n Schwefelsäure etwas nach unten verschoben wird, und daß die Verschiebung in stärkerer Säure bis zu einem Grenzwert steigt, der etwa in einer 4 n-Schwefelsäure erreicht wird. Parallel mit der Verschiebung geht eine Abnahme der Persistenz. Bei weiterer Steigerung der Konzentration der Schwefelsäure tritt eine Umkehrung ein, die Kurve wird allmählich wieder nach oben verschoben, die Persistenz nimmt wieder zu und in 10 n-Schwefelsäure absorbiert Schwefeldioxyd ähnlich wie das Gas; nur hat eine Verbreiterung des Bandes stattgefunden.

Die durch die Vertiefung der Kurve veranschaulichte Zunahme der Absorption bis zu dem erwähnten Grenzwert ist wohl so zu deuten, daß durch Zurückdrängung der Dissoziation eine Vergrößerung der Konzentration der durchlässigen, undissoziierten schwefligen Säure eintritt, welche sich dann weiter in das absorbierende Schwefeldioxydhydrat umlagert:

Durch diese Gleichgewichtsverschiebung wird die Zunahme der Absorption bewirkt.

Die bei diesen Versuchen ermittelten Kurven bilden ferner eine Bestätigung der Annahme, daß die Hydrate stärker absorbieren als das freie Schwefeldioxyd. Wächst die Konzentration der Schwefelsäure über 4 n, so beginnt eine Anhydrierung, welche in 10 n-Schwefelsäure so weit fortgeschritten ist, daß diese Lösung eine sehr ähnliche Lichtabsorption hat wie das Gas. In 4 n-Schwefelsäure ist demnach das Schwefeldioxyd relativ vorherrschend in Form von Hydraten vorhanden, in 10 n-H₂SO₄ ist die Konstitution des gelösten Schwefeldioxyds ähnlich wie bei dem Gase. Auch diese Versuche sprechen für die frühere Annahme, daß wäßrige Lösungen zu einem großen Betrage konstitutiv wenig verändertes Schwefeldioxydhydrat enthalten. Dies ergibt sich noch besonders aus der verhältnismäßig sehr geringen Differenz der Absorptionskurven von Schwefeldioxyd in Wasser und in 4 n-Schwefelsäure.

5. Schwefeldioxyd in Pentan, Chloroform, Alkoholen und Äther.

Aus den bisherigen Untersuchungen ging hervor, daß die charakteristische Absorption wäßriger Schwefeldioxydlösungen sowohl durch unverändertes Schwefeldioxyd, als auch durch Schwefeldioxydhydrate hervorgerufen wird; eine scharfe Trennung dieser beiden Effekte war zwar nicht möglich, doch konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß die Wasseraddition die Absorptionseigenschaften des Schwefeldioxyds in dem gleichen Spektralgebiet verstärkt.

Zur weiteren Klärung dieser Fragen wurde auch der optische Einfluß von organischen Lösungsmitteln verschiedener Sättigungsgrade bestimmt. Von genügend durchlässigen Medien kamen in Frage: Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Chloroform und (in Ermangelung von Hexan) Pentan.

Die Stoffe wurden nach den Angaben von H. LEY¹ gereinigt und

¹ H. LEY, Farbe und Konstitution, S. 226 (1. Aufl. 1911).

hatten die von ihm angegebene optische Durchlässigkeit. Die Lösungen wurden durch Einleiten von gereinigtem und völlig trockenem Schwefeldioxyd hergestellt. Der Gehalt konnte nach Ausschütteln mit Wasser leicht titrimetrisch ermittelt werden.

Nach den Lösungsspektren sind zwei scharf gesonderte Gruppen zu unterscheiden: In Pentan und Chloroform bleibt das typische Band des Schwefeldioxydgases fast unverändert erhalten, während Methylalkohol, Äthylalkohol und Äther, unter bedeutender Verstärkung der Absorption, ein neues Spektrum erzeugen.

a) Lösungen in Pentan und Chloroform.

Lösungen von Schwefeldioxyd in Pentan und Chloroform zeigten eine starke selektive Absorption (Tafel IV), die sehr große Ähnlichkeit

mit der des gasförmigen Schwefeldioxyds hat. Das Maximum liegt fast an derselben Stelle, das Band ist aber etwas verbreitert. Die beiden Kurven stimmen innerhalb der Fehlergrenzen untereinander überein. Die Abweichungen der Chloroformkurve oberhalb der Schwingungszahlen 4000 sind auf die Eigenabsorption des Chloroforms zurückzuführen und können daher unberücksichtigt bleiben.

Da im Gegensatz zu den wäßrigen Lösungen das BEERSche Gesetz im Konzentrationsbereiche von 0.2—0.02 n gültig ist, kann gefolgert werden, daß hier verhältnismäßig einfache Zustände vorliegen:

Das Schwefeldioxyd ist konstitutiv unverändert geblieben und betätigt kaum Affinitätskräfte mit diesen gesättigten Medien. Demnach scheint der sogenannte rein physikalische Lösungsvorgang optisch wenig wirksam zu sein, und nur eine Verbreiterung des Bandes zur Folge zu haben, etwa wie auch bei Gasspektren eine Druckerhöhung die Banden verbreitert.

Außerdem ist noch ein untergeordneter Einfluß der Assoziation in Betracht zu ziehen. LINDNER¹ fand nämlich, daß Lösungen von Schwefeldioxyd in Chloroform dem HENRYSchen Gesetze nicht gehorchen und folgert daraus, daß SO_2 in diesem Lösungsmittel nicht die normale Molekulargröße besitzt. Es ist also auch leicht möglich, daß die Assoziation die Verbreiterung des Bandes hervorgerufen hat; dann wäre die Analogie zu den Spektren komprimierter Gase noch ersichtlicher, weil bei diesen durch die Annäherung der Moleküle ebenfalls ihr gegenseitiger Affinitätsaustausch verstärkt wird.

Jedenfalls ist aber zu betonen, daß diese Effekte geringfügig sind im Vergleich zu den übrigen hier erörterten Wirkungen.² Die Schwefeldioxydpentankurve stellt ungefähr den Übergang zwischen den Spektren des Gases und der wäßrigen Lösungen dar, wodurch die frühere Annahme, daß auch in letzteren wenig verändertes Schwefeldioxyd in relativ großer Konzentration besteht, eine weitere Stütze erfährt.

b) Lösungen in Alkoholen und in Äther.

Die Spektren der Schwefeldioxydlösungen in Methylalkohol, Äthylalkohol und Äther (Tafel V) weichen von den bisher besprochenen Spektren erheblich ab. Vor allem ist eine geringe bathochrome Verschiebung der Gesamtabsorption, sowohl im Bandenmaximum wie zumal im kurzwelligen Bereich festzustellen. Die alkoholischen Lösungen zeigen noch ein schwaches Band annähernd in der alten Lage; in Ätherlösung ist auch dieses verschwunden, wenn auch die Diskontinuitäten der Kurven eine Tendenz zur Bandbildung beweisen. Von den beiden Alkoholkurven liegt diejenige der methylalkoholischen Lösung am nächsten der wäßrigen Lösung, entsprechend der Tatsache, daß der Methylalkohol größere Analogie zum Wasser hat.

In allen Lösungen ist das BEERSche Gesetz in dem untersuchten Bereiche von 0.2—0.002 n gültig; es muß also an der Bildung des neuen Spektrums ein neuer Stoff von verhältnismäßig größerer Beständigkeit beteiligt sein.

Die Möglichkeit einer Esterifikation ist auszuschließen, da Versuche von PAGLIANI³ und ENDEMANN gezeigt haben, daß Schwefeldioxyd erst bei höheren Temperaturen auf Alkohol einwirkt. In der Kälte könnte es sich nur um die allmähliche Einstellung eines Gleichgewichtes handeln, das außerdem mit Änderungen der Konzentration eine Verschiebung erfahren müßte. Aus der Konstanz der erhaltenen Kurven und der Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes folgt aber, daß die neue Verbindung sofort quantitativ entsteht.

¹ l. c.

² Vgl. auch: A. HANTZSCH, Über den Einfluß von Lösungsmitteln auf die Lichtabsorption gelöster Stoffe. *Ber.* 50 (1917), 1413.

³ *Berl. Ber.* 11 (1878), 155.

⁴ *Chem. Ann.* 140 (1866), 336.

Die Alkohole und der Äther unterscheiden sich von Pentan und Chloroform durch ihren geringen Sättigungsgrad; sie können ebenso wie Wasser noch freie Valenzen betätigen. Analog wie Schwefeldioxyd in Wasser Hydrate bildet, wird man in den alkoholischen und der ätherischen

Tafel V.

0,002 n, 0,002 n SO_2 in Alkoholen und in Äther
 1. --- in Methylalkohol.
 2. --- in Äthylalkohol.
 3. --- in Äther.
 4. — 0,002 n SO_2 in Wasser.

Lösung Alkoholate und Ätherate annehmen müssen. Demnach wären ähnlich wie die Hydrate, denen WERNER die Formel $\text{O}_2\text{S} \dots \text{OH}_2$ gegeben hat, auch die Alkoholate und Ätherate zu formulieren:

Letztere Verbindung wäre also valenzisomer zu den strukturisomeren Isomeren der schwefligen Säure:

Vergleicht man die Absorptionskurven dieser 3 isomeren Stoffe, so findet man eine bemerkenswerte Ähnlichkeit hinsichtlich ihrer Form und ihrer Lage in demselben Spektralgebiet. Dagegen absorbiert die Additionsverbindung $\text{O}_2\text{S} \dots \text{O} < \text{C}_2\text{H}_5$ etwa 1000 mal stärker als die in homogenem Zustande untersuchten isomeren Ester.

Tafel VI.

Die Existenz der optisch nachgewiesenen Additionsverbindungen ist auch von anderen Forschern wahrscheinlich gemacht worden. So konnten **BRINER** und **CARDOSO**¹ durch Vergleich der Kompressibilitäten und Dampftensionen von Gemischen von Methyläther und flüssigem Schwefeldioxyd nachweisen, daß bei erhöhten Drucken eine Vereinigung stattfindet, und

¹ *Compt. rend.* **144** (1907), 911.

daß die so erhaltene Verbindung noch in Gasform existiert. Unter gewöhnlichen Bedingungen konnten sie allerdings diese Reaktion, welche durch die optische Methode zweifellos nachgewiesen ist, nicht feststellen.

Daß die Beständigkeit dieser Additionsverbindungen keineswegs gering ist, geht aus der Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes und dem optischen Verhalten von Schwefeldioxyd in wäßrigem Alkohol hervor (Tafel VI). Eine Untersuchung der Lichtabsorption in 90%igem Äthylalkohol ergab dasselbe Spektrum wie in absolutem Alkohol und völlige Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes. Auch in 75%igem Alkohol blieb die Form der Kurve noch völlig erhalten, sie ist allerdings etwas nach oben verschoben und auch das BEERSche Gesetz ist nicht mehr ganz streng gültig. Die Schwefeldioxydkurve in 50%igem Alkohol nähert sich schon merklich den Wasserkurven; besonders die Persistenz ist hier größer geworden und das BEERSche Gesetz ist nicht mehr gültig. Beim Verdünnen von 0.02 n auf 0.002 n wird der Charakter der Kurve völlig geändert; die 0.002 n-Lösung absorbiert allgemein. Dieser Übergang von selektiver in allgemeine Absorption muß auf die Bildung eines neuen absorbierenden Stoffes zurückgeführt werden. Offenbar liegen hier Gleichgewichte zwischen Alkoholaten und Hydraten vor:

deren Konzentrationen sich etwa wie 2:3 verhalten.

6. Optische Vorgänge bei der vollständigen Neutralisation der schwefligen Säure; Spektrum der Sulfite.

Von den neutralen Sulfiten wird nur die der Alkalien löslich, von denen das Natrium- und Kaliumsulfite untersucht wurden. Das KAHLBAUMSche Präparat hatte einen Gehalt von 98.75%. Da die Verunreinigung im wesentlichen aus dem optisch ganz durchlässigen Sulfat besteht, so konnte dieses Salz Verwendung finden.

Die Neutralisation einer wäßrigen Lösung von Schwefeldioxyd mit Natronlauge führte zu einem völlig veränderten neuen Spektrum (vgl. Tafel I). Das Absorptionsband verschwand, und an seine Stelle trat eine stark nach Ultraviolett verschobene, fast lineare Endabsorption. Auch die Lösungen des neutralen Natriumsulfits ergaben dieselbe Kurve, die zugleich identisch war mit der Kurve des neutralen Kaliumsulfits. Für den Konzentrationsbereich 0.2—0.002 n konnte die Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes nachgewiesen werden, woraus zu schließen ist, daß die undissoziierten Moleküle Na_2SO_3 ebenso, oder wenigstens sehr ähnlich absorbieren wie die Ionen SO_3'' . Auch die Hydrolyse des normalen Sulfits:

ist nicht ausreichend, um optisch wirksam zu sein, da auch ein bedeutender Überschuß von Natronlauge keine Verschiebung der Endabsorption bewirkte.

Die Unempfindlichkeit der optischen Methode in diesem besonderen Falle ist verständlich, weil die gebildeten HSO_3' -Ionen verhältnismäßig durchlässig sind — wie noch später gezeigt wird —, während die OH' -Ionen als völlig durchlässig zu betrachten sind. Daher kann die Hydrolyse nur durch die Konzentrationsänderung der SO_3'' -Ionen optisch erkennbar sein, also durch eine Vertikalverschiebung der Kurven. Bei dem steilen Verlauf dieser linearen Kurven müssen aber die nachzuweisenden Unterschiede verhältnismäßig recht groß sein, wenn die Fehlergrenze der Methode überschritten werden soll.

Von SCHWICKER¹ und RÖHRIG² sind zwei isomere Kaliumnatriumsulfite beschrieben worden. Uns erschien der Bestand dieser Salze in wäßriger Lösung unwahrscheinlich, da die Dissoziation in beiden Fällen zur sofortigen Einstellung desselben Gleichgewichtes führen muß, und wir haben daher von einer optischen Untersuchung abgesehen. Inzwischen ist diese Messung von GARRETT³ mit dem vorauszusehenden negativen Ergebnis nachgeholt worden.

7. Halbneutralisation der schwefligen Säure.

Der auffällige optische Einfluß der Salzbildung legte auch das Studium der sauren Sulfite nahe. Zuerst wurde in der Weise verfahren, daß im Meßkölbchen Natronlauge mit Schwefeldioxydlösung in berechneter Menge versetzt wurde, worauf Verdünnung bis zur Marke erfolgte.

Tafel VII.

Die ursprüngliche Erwartung, auf diesem Wege das Spektrum der HSO₃'-Ionen zu finden, wurde nicht erfüllt. Vielmehr entstand dasselbe Absorptionsband (Tafel VII) wie bei den wäßrigen Lösungen von Schwefeldioxyd, nur war die Lage — besogen auf gleichen Gesamtgehalt an Schwefeldioxyd — nach oben verschoben.

Die Messungen wurden oft wiederholt und zwar unmittelbar nach Halbneutralisation wie auch an Lösungen, die verschieden lange aufbewahrt waren; in allen Fällen entstand dasselbe Band, dessen spektrale Lage stets gleich war, dessen Höhe aber etwas differierte. Diese Abweichungen konnten bald durch unvermeidliche Fehler bei der Halbneutralisation erklärt werden, denn bei einer besonderen Versuchsreihe

¹ Berl. Ber. 22 (1889), 1728.

² J. prakt. Chem. 37 (1888), 250.

³ J. Lond. Chem. Soc. 107 (1915), 1324.

mit 5 Lösungen, in denen das Schwefeldioxyd zu 45, 48, 50, 52 und 55% neutralisiert war, zeigte sich, daß das Absorptionsband eine Parallelverschiebung von unten nach oben erfuhr, daß also die Konzentration des absorbierenden Stoffes abnahm.

Aus diesen Beobachtungen und aus der Analogie der Bisulfitkurve zu den Kurven wäßriger Schwefeldioxydlösungen ist der Schluß zu ziehen, daß auch in Lösungen des Natriumbisulfits die HSO_3^- -Ionen im Gleichgewicht mit undissoziierter H_2SO_3 , $\text{SO}_2 \dots \text{OH}$ und mit SO_3^{--} -Ionen stehen. An diesem Gleichgewicht ist das Glied $\text{SO}_2 \dots \text{OH}_2$ mit einem erheblichen Betrage beteiligt; eine 0.02 n-Lösung von Natriumbisulfit enthält z. B. noch 20% der Menge SO_2 bzw. $\text{SO}_2 \dots \text{OH}_2$, welche in einer 0.02 n wäßrigen Schwefeldioxydlösung vorhanden ist.

Unter gewissen Bedingungen werden bei der Halbneutralisation von Schwefeldioxydlösungen auch Kurven von größerer Durchlässigkeit erhalten.¹ Mit dem Alter der Lösungen verstärkt sich die Absorption und der Erdzustand entspricht dem gewöhnlich sofort erhaltenen Spektrum. Hier kommt eine Zeitreaktion in Betracht, welche zuerst von uns beim Halbansäuern der neutralen Sulfite beobachtet wurde und nach dieser Methode sehr viel besser untersucht werden kann (vgl. Abschnitt 8).

8. Optische Vorgänge beim Ansäuern der Alkalisulfite.

Spektrum des Alkalibisulfits. Zeitphänomen.

Nachdem optisch festgestellt war, daß den Alkalisulfiten offenbar eine andere Konstitution zukommt als der schwefligen Säure, wurden auch die Spektren bestimmt, welche beim Ansäuern von neutralem Sulfit entstehen. Diese Untersuchung wurde im Hinblick auf die Möglichkeit angestellt, daß die auf diese Weise in Freiheit gesetzte Säure in einer isomeren, wenn auch vielleicht instabilen Form, erhalten werden könnte.

Ein vorläufiger Versuch mit einem größeren Überschuß von Schwefelsäure ergab wieder das bekannte für $\text{SO}_2 \dots \text{OH}_2$ typische Absorptionsband. Als aber die Konzentration der Schwefelsäure zuerst niedrig bemessen und dann stufenweise gesteigert wurde, entstanden Spektren von einer ganz anderen Art (Tafel VIII).

Die folgenden Messungen wurden in der Weise ausgeführt, daß jedesmal die Menge des Natriumsulfits unverändert blieb (0.02 n bezogen auf das Gesamtvolumen), während die Konzentration der Schwefelsäure von 0.005—0.1 n stieg.

In einer 0.005 n-Schwefelsäure war die Endabsorption noch weiter nach Ultraviolett verschoben, als in einer neutralen Sulfitlösung. In 0.01 n-Schwefelsäure, in der also das saure Sulfit gebildet sein könnte, wird die größte Durchlässigkeit erhalten und nur im äußersten Ultraviolett ist eine schwache Tendenz zur Bildung eines flachen Bandes zu beobachten. Schon in einer 0.0125 n-Schwefelsäure tritt aber dann das bekannte $\text{SO}_2 \dots \text{OH}_2$ -Band auf, das sich bei einer weiteren Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration verstärkt, bis schließlich die schon früher beschriebenen Kurven von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure entstehen.

Bei einer Wiederholung der Messungen mit einer 0.2 n-Sulfitlösung konnte die gleiche Durchlässigkeit in einer 0.1 n-Schwefelsäure nicht mehr erhalten werden. Hier trat schon eine stärkere selektive Absorption auf, doch war das Band deutlich nach Ultraviolett verschoben (Tafel IX, Kurve 3).

¹ Vgl. GARRETT, l. c.

Diese Messungen führten also zu dem auffälligen Ergebnisse, daß die Reaktionen

zuerst optisch verschiedene Bisulfitsalze ergeben.

Tafel VIII.

Während nach der Reaktion I in den meisten Fällen sofort ein Endzustand erreicht wird, der durch eine begrenzte Beständigkeit des HSO₃'-Ions und durch dessen Gleichgewichtsbeziehungen zu dem optisch gut meßbaren SO₂...OH₂ charakterisiert ist, entsteht nach Reaktion II vorerst der Stoff SO₂...OH₂ überhaupt nicht; das neue Spektrum ist durchlässiger als Schwefeldioxyd- und Natriumsulfidlösungen sind, daher auch durchlässiger als irgendeine Mischkurve dieser Stoffe (bezogen auf den Gesamtgehalt an unverändertem und verändertem Schwefeldioxyd),

und die Annahme lag nahe, daß hier das Natriumbisulfit bzw. das Bisulfit in einer wenigstens zeitweise beständigen Form gebildet worden ist.

Die Messungen nach Reaktion II wurden vielfach wiederholt und ergaben recht verschiedene Resultate. Die Kurven zeigten große Differenzen, und zuweilen entstand auch ein ähnliches Spektrum wie bei Reaktion I.

Bald erkannten wir, daß das Alter der Lösungen von Bedeutung ist. Wenn die Lösungen sofort nach dem Ansäuern photographiert wurden, entstanden identische Kurven des durchlässigeren Spektrums. Mit der

Tafel IX.

Zeit verstärkte sich die Absorption und schließlich ergab sich in allen Fällen das Spektrum der Reaktion I (Tafel IX).

Also auch das durch Ansäuern gebildete HSO_3^- -Ion ist instabil und erfährt, wenn auch erst nach längerer Zeit, eine Umwandlung; erst dann ist die Einstellung des für die Schwefeldioxydlösungen charakteristischen Gleichgewichtes möglich.

Bei verschiedenen Versuchen verlief das Zeitphänomen mit wechselnder Geschwindigkeit, und es ließ sich feststellen, daß hierbei das Licht eine wichtige Rolle spielt.

So wurde einmal gefunden, daß im Dunkeln aufbewahrte Lösungen noch nach 10 Tagen dasselbe durchlässige Spektrum gaben wie unmittelbar nach dem Ansäuern. Daraufhin wurde eine neue Lösung in

mehrere Kölbchen¹ gefüllt, die zur Hälfte im zerstreuten Lichte des Arbeitsraumes, zur anderen Hälfte im Dunkeln aufbewahrt blieben. Nach je 24 Stunden wurde der Inhalt je eines Kölbchens beider Serien untersucht mit dem Ergebnis, daß in den belichteten Lösungen nach 2—3 Tagen der Endzustand eintrat, während die unbelichteten Lösungen bis zu 21 Tagen unverändert blieben.

Dieser anscheinend katalytische Einfluß des Lichtes auf die Reaktionsgeschwindigkeit des HSO_3^- -Ions ist noch nicht völlig aufgeklärt. Nach den Spektrogrammen kommen hier Schwingungszahlen über 3900 in Betracht. Ein so kurzwelliges Licht ist aber im diffusen Tageslicht eines Arbeitsraumes kaum enthalten und würde überdies durch das Glas des Kölbchens völlig absorbiert werden. Es bleibt aber noch die Möglichkeit bestehen, daß auch Licht größerer Wellenlängen in einem, wenn auch geringerem Grade, absorbiert und so photochemisch wirksam wird. Der Verlauf der Absorptionskurven deutet jedenfalls darauf hin, daß bei genügend großen Schichtdicken eine solche Absorption auch spektroskopisch nachweisbar wäre.

Das oben beschriebene Zeitphänomen wurde außerdem noch durch refraktometrische Messungen verfolgt und mit dieser Methode ebenfalls einwandfrei nachgewiesen, obwohl die beobachteten Differenzen verhältnismäßig klein waren. Die folgende Tabelle gibt für die rote H-Linie die Berechnungsindizes einer 0.02 n-Lösung von $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ bei 20° wieder.

Messung nach dem Ansäuern	Belichtete Lösung		Vor Licht geschützte Lösung	
	Winkel	Brechungsindex	Winkel	Berechnungsindex
sofort	65° 39'	1.33220	65° 39'	1.33220
24 Stunden	65° 37'	1.33237	"	"
48 "	"	"	"	"
120 "	65° 36'	1.33245	"	"
160 "	"	"	"	"

Bevor nun die Diskussion der chemischen Vorgänge stattfindet, die dem hier nachgewiesenen Zeitphänomen zugrunde liegen, möge noch die Darstellung weiterer spektroskopischer Messungen folgen.

9. Spektrum der Gemische von wäßrigen Schwefeldioxydlösungen und Natriumsulfit.

Auf Grund der Beobachtung, daß die Reaktionen

zwar schließlich zu demselben Gleichgewichte führen, daß aber besonders bei Reaktion II ein durch Licht beeinflussbares Zeitphänomen stattfindet, welches auf eine Isomerisation des HSO_3^- -Ions hinweist, war es von Interesse, auch die Reaktion

zu untersuchen..

Das erhaltene Spektrum (Tafel X) war sofort identisch mit I und bestätigt also, daß $\text{SO}_2 \dots \text{OH}_2$ und Natriumsulfit nur zu einem be-

¹ Zur Verhütung einer Oxydation der Lösungen wurden die Glasstöpel der Kölbchen sorgfältig mit Paraffin abgedichtet.

schränkten Betrage zu NaHSO_3 zusammentreten, und daß in dem Gleichgewicht der Stoff $\text{SO}_2 \dots \text{OH}_2$ noch in beträchtlicher Konzentration vorhanden ist.

Bis zu welchem Betrage die Reaktion III verläuft, läßt sich durch eine Differenzmethode anschaulich machen, bei denen das aus Fig. 2 (Seite 217) ersichtliche Doppelrohr in Anwendung kam.

Wenn das Spektrum der Reaktion III verglichen wird mit dem Spektrum IV, welches dadurch entsteht, daß Licht durch die beiden ge-

- 1. --- } 0.002n $\text{SO}_2 \dots \text{OH}_2$ u. 0.002n Na_2SO_3 gek. Spekt. III
- 2. ——— } 0.002n $\text{SO}_2 \dots \text{OH}_2$ u. 0.002n Na_2SO_3 gemischt. Spekt. III
- 3. --- 0.01n SO_2 in Wasser.
- 4. --- 0.01n Na_2SO_3 .
- 5. --- 0.002n SO_2 in Wasser.

trennten Lösungen von Schwefeldioxyd und Natriumsulfit nacheinander gesandt wird, so läßt sich aus der Differenz dieser Spektren:

angenähert ableiten, in welchem Betrage der in dem betrachteten Spektralgebiet fast ausschließlich absorbierende Stoff $\text{SO}_2 \dots \text{OH}_2$ bei der Reaktion III verbraucht ist. Vergleicht man nämlich die Schichtdicken (d), welchen die Maxima der Absorptionsbänder entsprechen, so läßt sich folgern, daß die in beiden Versuchen vorhandene Konzentration (C) an $\text{SO}_2 \dots \text{OH}_2$ sich umgekehrt wie jene Zahlen verhalten. Im vorliegenden Falle gilt also

$$\frac{C(\text{O}_2\text{S} \dots \text{OH}_2) [\text{Spektrum III}]}{C(\text{O}_2\text{S} \dots \text{OH}_2) [\text{Spektrum IV}]} = \frac{d [\text{IV}]}{d [\text{III}]} = \frac{50}{18} = \frac{100}{x},$$

d. h. nach der Mischung ist die Konzentration an $\text{SO}_2 \dots \text{OH}_2$ auf etwa 40% des ursprünglichen Betrages gesunken.

Es läßt sich nur das Verhältnis dieser Konzentrationen angeben, nicht aber deren wirkliche Werte, da, wie bei den Messungen der wäßrigen Schwefeldioxydlösungen ausgeführt worden ist, an dem Gleichgewichte

die beiden ähnlich absorbierenden Stoffarten SO_2 und $\text{SO}_2 \dots \text{OH}_2$ beteiligt sind, deren absolute Konzentrationen in dem angegebenen Gleichgewichtssystem vorläufig nicht zu bestimmen sind.

10. Kaliumpyrosulfit.

Das Kaliumpyrosulfit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ von KAHLBAUM hatte einen Gehalt von 98.7% und war für die geplanten Versuche genügend rein; es wurden

Tafel XI.

1		0,01 n	} $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$
2	----	0,05 n	
3	—	0,10 n	
4	----	0,02 n	
5	----	0,1 n	} $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$
6	----	0,2 n	

auch Präparate nach MUSPRATT¹ durch Einleiten von Schwefeldioxyd in warme konzentrierte Kaliumcarbonatlösung hergestellt, doch gelang es nicht, ein Salz mit höherem Gehalt als 98% zu erhalten.

Über das Verhalten von Kaliumpyrosulfit in wäßriger Lösung ist nur bekannt, daß es bei gewöhnlicher Temperatur und genügender Ver-

¹ Ann. Chem. 50 (1844), 263.

dünnung zu Kaliumbisulfid hydrolisiert wird. Ob Ionen $S_2O_3^{2-}$ existieren, ist nicht nachgewiesen worden; ebenso wenig ist die Frage geklärt, ob die Anhydrierung von Kaliumbisulfid bei hohen Konzentrationen und Temperaturen eine Reaktion des HSO_3^- Ions oder des undissoziierten Anteils darstellt.

Die Ergebnisse beim Studium der Bisulfidverbindungen legten es nahe, auch die Spektren der Kaliumpyrosulfidlösungen zu untersuchen.

Das fein gepulverte Salz wurde in kaltem Wasser gelöst und dann sofort photographiert. Es entstand dasselbe Spektrum, wie es bei halb-angesäuerten Natriumsulfidlösungen beobachtet wurde, also ein sehr schwaches, in das äußerste Ultraviolett verschobenes Band (Tafel XI). Nach einigen Stunden konnte wieder das früher beschriebene Zeit-

Tafel XII.

phänomen beobachtet werden (Tafel XII), dessen Ablauf in derselben Weise erfolgte: bei Belichtung verstärkte sich die Absorption und verschob sich zugleich nach längeren Wellen, bis sie die bekannte Lage des $SO_2 \dots OH_2$ einnahm. Im Dunkeln vollzog sich diese Umwandlung äußerst langsam.

Nach der gelegentlichen Beobachtung, daß die Zeitreaktion trotz starker Belichtung sehr viel langsamer verlief, während sich die betreffende Lösung in einem kalten Raume ($+5^\circ$) befunden hatte, wurden auch einige Versuche angestellt, um den Temperatureinfluß festzustellen.

Eine bei 5° aufbewahrte, normal belichtete Lösung blieb 10 Tage unverändert. Als sie dann 3 Tage in einem Raum von 20° gestanden hatte, war der Endzustand erreicht. Ebenso veränderten sich lichtgeschützte Lösungen bei 5° fast nicht, während Kontrollösungen bei 20° die bekannte sehr langsame Veränderung erfuhren.

Dann wurden belichtete und lichtgeschützte Lösungen in gut verschlossenen Kolben bei 50° aufbewahrt. Die Reaktionsbeschleunigung der lichtgeschützten Lösung war annähernd so groß wie durch Belichtung, dagegen erreichten die belichteten Lösungen den Endzustand nicht wesentlich schneller als bei normaler Belichtung.

Neben der katalytischen Wirkung des Lichtes ist also, wie voraussehen, der Einfluß der Temperatur von Bedeutung. Bei den sehr zahlreichen Versuchen, die mit verschiedenen, zum Teil sehr sorgfältig gereinigten Präparaten ausgeführt waren, zeigte sich aber, daß außerdem noch andere Momente die Zeitreaktion beeinflussen müssen, ohne daß es vorläufig gelungen wäre, hierüber eine Aufklärung zu schaffen. Vielleicht kommen noch ähnliche katalytische Einflüsse in Betracht; wie sie bei der Autoxydation der schwefligen Säure¹ nachgewiesen, aber auch dort nur unvollständig aufgeklärt worden sind.

Bei den Temperaturversuchen ist auch die Anhydrierung des Bisulfits in Betracht zu ziehen. Bekanntlich werden die Pyrosulfite durch Kristallisation aus Bisulfidlösungen bei 100° erhalten, und so ist zu beachten, daß durch die Erwärmung auf 50° zwar der Isomerisationsvorgang des HSO_3' -Ions beschleunigt wird, daß aber auch HSO_3' -Ionen zur Bildung von $\text{S}_2\text{O}_5''$ -Ionen verbraucht werden.

11. Spektrum der isomeren Ester der schwefligen Säure.

Durch die bisherigen optischen Beobachtungen war es noch nicht möglich, das Spektrum der undissoziierten Säure zu ermitteln. Die Verschiebungen der Kurven bei der Verdünnung der wäßrigen Schwefeldioxydlösungen deuten zwar darauf hin, daß die undissoziierte schweflige Säure ziemlich durchlässig sein muß, wenn man nicht mit der ganz unwahrscheinlichen Annahme rechnen will, daß zufällig die schweflige Säure die gleiche Absorptionskurve in demselben Spektralbereiche hat wie das gasförmige Schwefeldioxyd und die Schwefeldioxydhydrate.

Einen Anhaltspunkt für die optischen Eigenschaften der undissoziierten schwefligen Säure können die Spektren der beiden isomeren organischen Ester

geben, denn es ist in neuerer Zeit mehrfach nachgewiesen worden, daß Ester ähnliche Spektren haben wie die betreffenden ψ -Säuren, auch dann, wenn die Salzbildung eingreifende konstitutive und damit optische Änderungen im Gefolge hat.

Bei anorganischen Säuren wurde dieses Verhalten vom Verfasser² für die Salpetersäure und ihre Ester nachgewiesen; zu demselben Ergebnis gelangten wir bei der Untersuchung der unterchlorigen Säure. Auch A. HANTZSCH³ hat bei verschiedenen organischen Säuren festgestellt, daß sie in undissoziiertem Zustande wie ihre Ester absorbieren, während die Salze deutlich optisch verschieden und zwar meist durchlässiger sind.

Der symmetrische Diäthylester wurde nach CARIUS aus Thionylchlorid und wasserfreiem Alkohol erhalten und siedete konstant bei 158°. Er wurde in homogenem, flüssigem Zustande photographiert, und erwies

¹ A. TITOFF, Z. physik. Chem. 45 (1903), 641.

² l. c.

³ Berl. Ber. 50 (1917), 1422.

⁴ Ann. Chem. 111 (1859), 95.

sich bei den Schichtdicken 100—6 mm um etwa 1000 mal durchlässiger als $\text{SO}_2 \dots \text{OH}_2$, bezogen auf gleiche Molekelzahl (Tafel XIII).

Die Absorption war allgemein und hatte eine Tendenz zur Bandbildung im Absorptionsgebiet des Schwefeldioxyds. Nachträgliche Versuche mit einem anderen Präparat ergaben, daß durch weitere 4 malige Destillation — trotz unveränderter Konstanz des Siedepunktes — die Durchlässigkeit noch beträchtlich vergrößert werden konnte, daß also eine am Siedepunkt nicht mehr verkennbare Verunreinigung mit Schwefeldioxyd bestanden hatte.

Auch der unsymmetrische Ester, der nach KURNATOW¹ durch Behandeln von Silbersulfit mit Äthyljodid dargestellt war (Siedep. 214—215°), erwies sich in den Schichtdicken 10—0.3 mm als sehr durchlässig, wenn auch stärker absorbierend als der symmetrische Ester.²

Die Unterschiede beider Kurven sind wenig typisch (Tafel XIII). Dies ist erklärlich, weil es sich in beiden Fällen offenbar um weitgehend

¹ Ann. Chem. 178 (1874), 7.

² Nach den Erfahrungen beim symmetrischen Ester besteht auch hier die Möglichkeit einer nur optisch erkennbaren Verunreinigung, doch konnten diese Messungen wegen der Unmöglichkeit der Neubeschaffung der Ausgangsmaterialien nicht mehr verbessert werden, was aber für die hier zu erörternden Fragen von untergeordneter Bedeutung ist.

Tafel XIII.

Vergleich der Schwefligsäurediäthylester mit anderen SO_2 -Derivaten.

- 1 ——— $\text{O}=\text{S}<\text{OC}_2\text{H}_5$ homogen.
- 2 - - - $\text{O}_2\text{S}<\text{C}_2\text{H}_5$ homogen.
- 3 0.02n SO_2 in Wasser.
- 4 - . - . 0.02n NaHSO_3 (aus $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$).
- 5 0.02n NaHSO_3 (aus $\text{SO}_2, \text{OH}_2 + \text{NaOH}$).
- 6 - - - . 0.2-0.02n Na_2SO_3 .

gesättigte Verbindungen handelt; es hat aber den Anschein, als ob die Addition der Alkyle an beide O-Atome einen höheren Sättigungsgrad bewirkt, als wenn ein Alkyl an S gebunden ist.

Wenn bei der schwefligen Säure ebenfalls die Annahme zulässig ist, daß sowohl die symmetrische wie die unsymmetrische Form der undissoziierten Säure ebenso absorbieren wie die Diäthylester, so ist aus diesen Spektren der weitere wichtige Schluß zu ziehen, daß bei den vorliegenden optischen Untersuchungen die undissoziierten Säuren praktisch als völlig durchlässig zu betrachten sind, und daß sich die optische Nachweisbarkeit nur auf die Stoffe SO_2 , $\text{SO}_2 \dots \text{OH}_2$, HSO_3' und SO_3'' erstreckt.

12. Vergleich der alkylsulfonsauren und alkylschwefligsauren Salze.

Es sind zwei isomere, halbalkylierte Salze der schwefligen Säure bekannt, denen meist die Strukturformeln

zuerkannt werden. Während mit Sicherheit nachgewiesen ist, daß die Alkylsulfonate durch eine Alkylschwefelbindung, die Alkylsulfite durch eine Alkylsauerstoffbindung gekennzeichnet sind, ist es ungewiß, in welcher Weise das Metall in den alkylschwefligsauren Salzen gebunden ist; meist werden auch diese Salze von der asymmetrischen schwefligen Säure abgeleitet.

Eine optische Untersuchung des Kaliumäthylsulfonats $\text{O}_2\text{S} \begin{smallmatrix} \text{OK} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, das durch mehrfaches Umkristallisieren eines KAHLBAUMSchen Präparates gewonnen war, ergab auch bei hohen Konzentrationen völlige Durchlässigkeit. Wahrscheinlich ist hier die Absorption noch viel geringer als bei dem analog gebauten, ebenfalls schon sehr durchlässigen asymmetrischen Dialkylester $\text{O}_2\text{S} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, ein Unterschied, der auf die Valenzbetätigung des Metalles mit den anderen Sauerstoffatomen zurückzuführen sein dürfte, entsprechend der Koordinationsformel

Da die Alkylsulfonate mit verdünnten Säuren kein Schwefeldioxyd entwickeln, auch Kaliumpermanganat und Jodlösung nicht entfärben, so sind sie als Derivate der Schwefelsäure betrachtet worden, eine Annahme, die durch den optischen Befund bekräftigt wird, da ja die Schwefelsäurederivate ebenfalls durchlässig sind.

Interessanter sind die Spektren des Natriummethylsulfits, das wegen seiner verhältnismäßig großen Beständigkeit für vorliegende Untersuchungen am besten geeignet war. Die Darstellung erfolgte nach A. ROSENHEIM und O. LIEBKNECHT¹ durch Einleiten von getrocknetem Schwefeldioxyd in eine Lösung von Natrium in absolutem Methylalkohol. Der titrimetrisch bestimmte Gehalt des Salzes betrug 98.8%.

Um die verwickelten Einflüsse der Dissoziation und der Verseifung möglichst auszuschalten, wurde das Salz zuerst in absolutem Methylalkohol untersucht (Tafel XVI). Hier ergab sich eine Kurve, welche in

¹ Ber. 31 (1898), 409.

Gestalt und Lage sehr große Ähnlichkeit mit der des asymmetrischen Diäthylesters aufwies. Das BEERSche Gesetz war im Konzentrationsbereiche von 0.2—0.02 n gültig; hieraus folgt, daß bei der Verdünnung keine Verschiebung von Gleichgewichten stattfindet.

Da in wäßriger Lösung das Salz bald in Methylalkohol und Natriumsulfit zerlegt wird, wurde der Versuch gemacht, das Spektrum der wäßrigen Lösung zu erhalten, bevor die Verseifung einen größeren Betrag erreicht hatte. Eine optische Untersuchung einer 0.2 n-Lösung sofort nach dem

Tafel XIV.

Vergleich der wässrigen Lösungen von $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{Na}$ mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$
Spektren sofort nach der Lösung photographiert.

1. ———	0,02 n	} $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{Na}$.
2. - - -	0,04 n	
3. ·····	0,1 n	
4. ———	0,2 n	
5. - - -	0,01 n	} $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$.
6. - - -	0,02 n	
7. - - -	0,05 n	
8. - - -	0,1 n	

Auflösen bei 0° zeigte, daß auch bei dieser Temperatur die Verseifung im Verhältnis zur Dauer der Messung zu schnell erfolgt, um die Absorptionskurve festzuhalten. Das Spektrum bei der zuerst photographierten größten Schichtdicke zeigte fast völlige Durchlässigkeit; bei den weiteren Aufnahmen mit geringerer Schichtdicke nahm die Absorption zu, statt ab, es entstand also während der Messung ein stärker absorbierender Stoff.

Trotzdem läßt sich aus diesen Spektren, im Vergleich zu der methylalkoholischen Lösung, folgern, daß auch hier der Übergang der Natrium-

schwefelbindung in die ionogene Bindung des Natriums

das Spektrum sehr durchlässig macht.

Unmittelbar nach der Lösung im Wasser beginnt der Zerfall des Natriummethylsulfits.

und bei gewöhnlicher Temperatur verläuft die Hydrolyse sehr schnell.

Tafel XV.

Als bald wird eine Kurve erhalten, welche identisch ist mit jener des Pyrosulfits oder des durch Halbinsäuern erhaltenen Natriumbisulfits (Taf. XIV). Das bei diesen Salzen studierte Zeitphänomen ist hier ebenfalls zu beobachten, nur verläuft es, wahrscheinlich infolge einer Hemmung durch den abgespaltenen Methylalkohol, langsamer. So blieben vor Licht geschützte Lösungen wochenlang unverändert, während bei belichteten Lösungen schon nach 24 Stunden eine Verschiebung im Sinne einer stärkeren Absorption eintrat, und nach 21 Tagen war ein Endzustand, gekennzeichnet durch das $\text{SO}_2 \dots \text{OH}$ -Band, erreicht. Tafel XV gibt die Kurven für eine 0,2 und 0,02 n wässrige Lösung von Natriummethylsulfid wieder.

Nachdem der hemmende Einfluß des Methylalkohols erkannt war, wurden auch Lösungen in Methylalkohol-Wassergemischen untersucht; der Gehalt an Methylalkohol betrug 90, 70, 50, 25 und 10% (Tafel XVI).

Auf diese Weise ließen sich die beiden optisch wirksamen Momente, nämlich der Übergang des Natriums in die ionogene Bindung und die Hydrolyse des Esters, besser trennen. In 90 und 70%igen Lösungen tritt der erste Effekt in den Vordergrund; infolgedessen werden die Kurven —

Tafel XVI.

Ester-Gleichgewicht von $0.2n \text{ CH}_3 \text{OSO}_2 \text{Na}$:
Spektren sofort nach der Lösung photographiert.

- 1. — in absolutem Methylalkohol.
- 2. - - - in 90%
- 3. - . - in 70%
- 4. . . . in 50% } Methylalkohol.
- 5. - - - in 25%
- 6. - - - in 10%
- 7. — in Wasser

verglichen mit der Kurve in reinem Methylalkohol — immer weiter nach Ultraviolett verschoben. Das Maximum der Verschiebung dürfte durch einen etwa 60%igen Alkohol bewirkt werden. In verdünnterem Alkohol macht sich schon die Hydrolyse geltend; in 50% Alkohol ist der Ansatz zu einem schwachen Bande erkennbar, das sich mit zunehmendem Wassergehalt vertieft.

Das Zeitphänomen ist in absolut-alkoholischen, ferner 90% und 70%igen Lösungen nicht wahrzunehmen, auch wenn die Belichtung auf

4 Wochen ausgedehnt wird. Erst bei einer 0.2 n-Lösung in 50% Methylalkohol ging die Endabsorption nach 27ständiger Belichtung in selektive Absorption über, die sich nach weiteren 6 und 13 Tagen um weitere Beträge verstärkte, ohne daß aber der Grenzzustand erreicht war (Tafel XVII).

Tafel XVII.

$Q_2n CH_3 OSO_2 Na$ in 50% u. 25% Methylalkohol + Wasser.

Zeitphänomen der Hydrolysenprodukte:

1. ———	in 50%	sofort	5. ———	in 25%	sofort
2. - - - -	Methyl-	nach 27 Stdn.	6. - - - -	Methyl-	nach 7 Tgn.
3. - - - -	alkohol	nach 7 Tgn.	7. - - - -	alkohol	nach 14 Tgn.
4. - - - -		nach 14 Tgn.	8. - - - -		nach 21 Tgn.
			9. - - - -		nach 28 Tgn.
			10. ———	$Q_2n CH_3 OSO_2 Na$ in	
				Wasser	nach 27 Tgn.

Offenbar erfolgte die weitere Veränderung sehr langsam. Das gleiche Verhalten zeigte auch eine 0.2 n-Lösung in 25%igem Methylalkohol.

Die Kurven der Lösungen in wäßrigem Alkohol liegen auch bei lange belichteten Lösungen höher als die der entsprechenden wäßrigen Lösungen, und es ist anzunehmen, daß hier Gleichgewichte zwischen Natriumbisulfit und dem Alkylsalze bestehen. In der Tat konnte dieses Gleichgewicht von beiden Seiten erreicht werden, wie folgender Versuch zeigt:

Eine berechnete Menge des Salzes wurde bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser gelöst; die Hydrolyse verläuft hier sehr schnell. Dann erfolgte die Zugabe von soviel Methylalkohol, daß schließlich eine 0.2 n-Lösung des Salzes in 25% Alkohol entstand. Diese Lösung hatte dasselbe Spektrum wie die schon früher untersuchte Lösung des Salzes in 25% Alkohol.

Hieraus folgt, daß Natriumbisulfit (in der instabilen Form) schon in einer 25%igen methylalkoholischen Lösung esterifiziert wird, und daß sich das Gleichgewicht sehr schnell einstellt.

Folgendes Schema gibt diese Beziehungen unter Weglassung der Dissoziationsprodukte wieder (* kennzeichnet die Reaktionen, welche möglicherweise das Zeitphänomen bedingen):

13. Die Gleichgewichte und die Tautomerie der wäßrigen schwefligen Säure.

Die bei den bisherigen Versuchen festgestellten Spektren würden durch folgendes Schema der Gleichgewichte in wäßrigen Schwefeldioxydlösungen eine Deutung¹ finden:

Das gelöste SO_2 addiert zuerst an sein ungesättigtes Schwefelatom Wasser zu einer lockeren Nebervalenzverbindung $\text{O}_2\text{S} \dots \text{OH}_2$. Durch eine Verschiebung des Affinitätsaustausches in diesem Komplex wird zuerst die $\text{S} \dots \text{O}$ -Bindung verstärkt, wodurch der Affinitätsbetrag, den das Wasser-O-Atom mit seinen H-Atomen betätigt, eine Schwächung erfährt, so daß ein Bindungswechsel möglich wird:

Die weitere Änderung, welche diese schweflige Säure (d. h. Säure von der Konstitution des asymmetrischen Esters) erfährt, besteht in dem Übergang des ersten an O gebundenen H-Atoms in die ionogene Bindung, welche dadurch charakterisiert ist, daß dieses H-Atom nunmehr in die II. Sphäre um das Zentralatom S gerückt ist und seine Affinität zu dem ganzen Komplex, also besonders zu den drei O-Atomen betätigt. Jetzt kann die elektrolitische Dissoziation in der ersten Stufe stattfinden.

Damit nun das zweite H-Atom ebenfalls dissoziationsfähig wird, ist eine Lösung oder Schwächung der direkten S-H-Bindung nötig, ein Vorgang, der wohl nur so möglich ist, daß der Wasserstoff seine Affinität auch

¹ Das in den Komplex eintretende Wasser ist nicht formuliert; die Koordinationszahl 4 kann unverändert bleiben.

mit einem O-Atom austauscht, wodurch dann die S-H-Bindung in entsprechender Weise geschwächt wird, entsprechend folgenden Formeln:

Diese Symbole würden die Isomerisation des asymmetrischen in das symmetrische Bisulfition darstellen. Letzteres hat ebenfalls zuerst den Wasserstoff in der I. Sphäre gebunden. In gleicher Weise wie bei der I. Stufe findet auch hier der Übergang des H-Atoms aus der zentralen in die ionogene Bindung statt; es betätigt jetzt eine Affinität zu den drei O-Atomen und wird hierdurch dissoziationsfähig. Durch den elektrolitischen Zerfall entsteht das letzte Dissoziationsprodukt, das Sulfition.

Natürlich ist es nicht notwendig, daß die Isomerisation ausschließlich zwischen den Bisulfitionen stattfindet. Ebenso könnte auch die undissoziierte ν -Säure (III) eine entsprechende Änderung erleiden, aber die Begründung bliebe dieselbe.

14. Diskussion des Zeitphänomens.

Für die Ermittlung der Reaktionsglieder, zwischen denen sich das untersuchte Zeitphänomen abspielt, kommen folgende Gesichtspunkte in Betracht:

Soweit bisher bekannt ist, stellt sich das Gleichgewicht beim Lösen von SO_2 — im Gegensatz zu CO_2 — äußerst schnell ein. Auch die Neutralisation zu neutralem Sulfid scheint momentan zu verlaufen.

Betrachtet man die Vorgänge beim Halbansäuern einer Natriumsulfitlösung, so hat man — da H^+ und SO_3^{--} -Ionen nur in sehr geringer Konzentration nebeneinander bestehen können — anzunehmen, daß zuerst HSO_3^- -Ionen gebildet werden, deren Konstitution zunächst wohl durch diejenige der ursprünglichen SO_3 -Ionen bedingt ist.

Solange man die Vorstellung hatte, daß eine Säuredissoziation nur durch Ablösung eines H-Atoms und dessen Ersatz durch eine + Ladung stattfindet, war es angängig, die Existenz von 2 isomeren SO_3^{--} -Ionen anzunehmen, deren atomar fixierte Ladungen durch die Formeln

wiedergegeben sind. Diesen Formeln kann aber keine Berechtigung mehr zuerkannt werden, seitdem A. WERNER als wesentliche Voraussetzung für eine elektrolitische Dissoziation die Bindung in der II. Sphäre des Zentralatoms erkannt hat. Von den Atomen oder Atomgruppen in der II. Sphäre läßt sich aber nicht mehr annehmen, daß sie an bestimmte Atome der I. Sphäre in besonderer Weise gekettet sind; so sind in der komplexen Säure $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ sämtliche Cl-Atome gleichwertig in ihrem Verhältnis zum Wasserstoff. Ebenso ist von A. HANTZSCH¹ gezeigt worden, daß in den echten Carbonsäuren $\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{H}$ der Wasserstoff seine Affinität gegen beide O-Atome betätigt. Daher ist das entsprechende Ion $\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ zu schreiben und die frühere Formulierung $\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ ist zu verwerfen, weil sie die wichtige Voraussetzung der Beteiligung beider O-Atome an der Bindung des Wasserstoffes bzw. der elektrischen Ladung, unberücksichtigt läßt.

¹ Berl. Ber. 50 (1917), 1422.

Überträgt man diese Vorstellungen auf das SO_3 -Ion, so fehlt jede Voraussetzung für die Darstellung eines asymmetrischen Sulfitions. Auch wenn man das eine Elektron an O und S, das andere an die restlichen O-Atome binden wollte: $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{OO} \\ \text{OS} \end{smallmatrix} \right\}$, bliebe keine Möglichkeit für eine Isomerie. Daher wird eine solche Formel den Existenzbedingungen des SO_3 -Ions am besten Rechnung tragen, welche die beiden — Ladungen auf die drei O-Atome gleichmäßig verteilt, also die symmetrische Koordinationsformel

Die Symmetrie der SO_3 -Ionen wird auch durch ihr Spektrum wahrscheinlich gemacht, wie sich aus einem Vergleiche mit den Seleniten ergibt.

Soweit bekannt ist, liegen bei der selenigen Säure keine Anzeichen für eine Tautomerie vor. Wie bei den optischen Untersuchungen dieser Säure und ihrer Salze ausgeführt wird, sprechen auch alle chemischen Reaktionen für eine symmetrische Struktur, vorausgesetzt, daß man chemischen Konstitutionsbeweisen überhaupt eine Beweiskraft zuerkennen will.

Es ist nun auffallend, daß sowohl die Selenite wie die selenige Säure eine den Sulfiten ganz entsprechende Absorptionskurve haben, nämlich eine fast lineare Endabsorption, und so ergibt sich aus dieser Analogie eine weitere Stütze für die Annahme eines symmetrischen SO_3 -Ions.

Für die asymmetrische Konstitution der Sulfite ist geltend gemacht worden, daß die Reaktion $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ zu asymmetrischem $\text{O}_2\text{S} < \begin{smallmatrix} \text{ONa} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ führt. Schon KAUFFMANN¹ hat darauf hingewiesen, daß diese Beweisführung nicht schlüssig ist, da sehr wohl die Zwischenreaktion:

denkbar ist. Überdies gelten obige im Sinne WERNERS durchgeführten Betrachtungen nur für die Konstitution des gelösten, dissoziierten Salzes, während für das feste Salz noch andere Momente in Betracht kommen können.

Auf Grund dieser Annahmen sind für die Formulierung des Zeitphänomens folgende Erwägungen von Interesse.

Da, soweit bisher bekannt ist, Dissoziationsvorgänge mit unmeßbarer Geschwindigkeit ablaufen, sollen nur solche Reaktionen betrachtet werden, welche auf Grund entsprechender Erfahrungen mit zeitlich meßbarer Geschwindigkeit stattfinden könnten.

Deshalb war zuerst als Sitz des Zeitphänomens die Reaktion zwischen den Stoffen SO_2 , $\text{O}_2\text{S} \dots \text{OH}_2$ und H_2SO_3 zu untersuchen.

Für die Reaktion

konnte eine endliche Einstellung nicht nachgewiesen werden. Verdünnungen konzentrierter Schwefeldioxydlösungen ergaben stets sofortige optische Konstanz, auch wenn die Lösungen nach Wochen untersucht wurden, wobei auch Belichtung oder Aufbewahrung im Dunkeln ohne Einfluß waren.

¹ „Die Valenzlehre.“ 1. Auflage, S. 173.

Eine Hemmung bei rückwärtigem Verlaufe der Reaktion hätte sich beim Ansäuern des Natriumsulfits mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure zeigen müssen, doch wurde niemals Ähnliches gefunden. Aus diesem Grunde ist eine Zeitreaktion an dieser Stelle des Systems unwahrscheinlich.

Dagegen ist es wichtig, daß die größte Durchlässigkeit des Spektrums mit nachfolgender allmählicher Entwicklung des $\text{SO}_2 \dots \text{OH}_2$ -Bandes besonders dann beobachtet werden konnte, wenn durch Halbandsäuern eine maximale Konzentration von HSO_3' -Ionen erzielt wurde.

Die Versuche mit wäßrigen Schwefeldioxydlösungen wechselnder Konzentration haben ferner gezeigt, daß die Tendenz zur Bildung von HSO_3' -Ionen begrenzt ist, denn noch in 0.002 n-Lösungen ist $\text{SO}_2 \dots \text{OH}_2$ nachweisbar. Deshalb ist eine auf Ionenumlagerung beruhende Minderung der HSO_3' -Ionenkonzentration in Betracht zu ziehen nach der Gleichung:

Dieser Austausch einer — Ladung und eines Wasserstoffatoms

könnte wegen der Wanderung des Wasserstoffatoms die Ursache des Zeitphänomens sein. Es wäre aber auch angängig, im Verfolg dieser Reaktion anzunehmen, daß die gebildete symmetrische undissoziierte Säure langsam in die asymmetrische Säure umgewandelt wird:

Analog wäre eine dritte Möglichkeit für die Erklärung des Zeitphänomen in der Annahme einer langsamen Isomerisation des symmetrischen HSO_3' -Ions in die asymmetrische Konstitution gegeben:

Dann wäre das symmetrische Ion zwar instabil, aber doch zeitweilig in höherer Konzentration existenzfähig, und erst nach seiner Umlagerung, die in einer Wanderung des H-Atoms aus der O- in die S-Bindung besteht, stellt sich das bekannte Gleichgewicht mit dem Ion SO_3'' und der asymmetrischen Säure sowie $\text{SO}_2 \dots \text{OH}_2$ ein.

Nach diesen Entwicklungen bestehen also mehrere Möglichkeiten für das optisch ja nur indirekt an der Bildung von $\text{SO}_2 \dots \text{OH}_2$ erkennbare Zeitphänomen; gemeinsam ist ihnen aber die notwendige Annahme einer elektrischen Umladung im kausalen Zusammenhang mit dem Bindungswechsel eines H-Atoms.

Schließlich sei noch die — wenigstens formal mögliche — Bildung von Pyrosulfit aus Bisulfitionen besprochen.

Offenbar können Bisulfitionen unter Wasseraustritt Pyrosulfitionen bilden:

und es ist von uns nachgewiesen worden, daß bei der Hydrolyse von Kaliumpyrosulfit analoge Vorgänge zu beobachten sind, wie bei halt-

angesäuerten Natriumsulfitlösungen. Wollte man aber auch den Ansäuerungsversuch durch die Bildung von $S_2O_6^{2-}$ -Ionen erklären, so müßte man die unwahrscheinliche Annahme machen, daß die Anhydrierung äußerst schnell, die folgende Hydratisierung aber langsam erfolgt, überdies müßte die Anhydrierung schneller erfolgen als der außerdem noch zu erklärende Zerfall der Bisulfitionen. Für diese Annahmen fehlt aber jede Stütze. Dagegen soll nicht bestritten werden, daß in konzentrierten Lösungen Pyrosulfit entstehen kann, welches bei nachfolgender Verdünnung dieselben Erscheinungen zeigt, wie sie bei der Auflösung von festem Kaliumpyrosulfit beobachtet worden sind.

Das Zeitphänomen beim Halbansäuern kann übrigens auch durch den Geruch wahrgenommen werden. Eine frisch hergestellte Lösung von $0.02\text{ n Na}_2\text{SO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ ist geruchlos. Entsprechend dem zeitlichen Ablauf der durch die zunehmende Bildung von $\text{SO}_2 \dots \text{OH}_2$ charakterisierten Reaktion nehmen die Lösungen den Geruch von Schwefeldioxyd an; man kann gewissermaßen die allmähliche Entwicklung des Absorptionsbandes mit dem Geruch verfolgen.

Von GARRETT¹ ist im Anschluß an unsere vorläufige Mitteilung² das Zeitphänomen ebenfalls beschrieben worden, und zwar hat GARRETT eine ähnliche Beobachtung beim Halbneutralisieren von Schwefeldioxydlösungen gemacht.

Wir hatten schon früher zahlreiche Halbneutralisationsversuche (mit der Konzentration 0.02 n) angestellt und stets sofort das $\text{SO}_2 \dots \text{OH}_2$ -Band, also den Endzustand, erhalten. Die Halbneutralisation wurde in verschiedener Weise ausgeführt: Einmal wurde eine abgemessene Menge Natronlauge in einen Kolben gegeben, dann die berechnete Schwefeldioxydlösung zugefügt und zur Marke aufgefüllt. Bei anderen Versuchen wurde in umgekehrter Weise verfahren, aber fast immer blieb das Zeitphänomen aus. Jedoch in einzelnen Fällen, besonders bei der Verwendung verdünnter Lösungen, war eine anfänglich größere Durchlässigkeit mit nachfolgender Vertiefung des $\text{SO}_2 \dots \text{OH}_2$ -Bandes zu beobachten, und es scheint, als ob von Bedeutung wäre, in welcher Weise die Halbneutralisation ausgeführt wird. So könnte, je nachdem die Lösungen gemischt werden, zuerst die Bildung von neutralem Sulfit stattfinden, das dann weiter mit SO_2 reagiert.

Wenn es also nach unseren Versuchen möglich ist, beim Halbneutralisieren unter Umständen eine Zeitreaktion zu beobachten, so ist doch zu betonen, daß dieses Phänomen bedeutend besser durch Halbansäuern von neutralem Sulfit zu erhalten ist.

Auffälligerweise hat sich GARRETT dieselbe Erklärung, die wir für die Umwandlung des durch Ansäuern erhaltenen Bisulfits gegeben hatten, ebenfalls zu eigen gemacht, trotzdem sie für die Halbneutralisation wenig wahrscheinlich ist, denn nach GARRETT muß zuerst die gesamte Menge von $\text{SO}_2 \dots \text{OH}_2$ und schwefliger Säure in Natriumbisulfit verwandelt werden, welches dann wieder in Natriumsulfit und schweflige Säure, bzw. $\text{SO}_2 \dots \text{OH}_2$, zerfällt, ein Vorgang, der schwer zu erklären ist. Jedenfalls wäre noch die Annahme einer Isomerisation des zuerst gebildeten Bisulfits notwendig, um den späteren rückläufigen Zerfall in Sulfit und schweflige Säure bzw. $\text{SO}_2 \dots \text{OH}_2$ verständlich zu machen.

¹ J. Lond. Chem. Soc. 107 (1915), 1324.

² l. c.

15. Selenige Säure und Natriumselenit.

Im Hinblick auf die große Ähnlichkeit, welche Schwefel und Selen in ihren Verbindungen aufweisen, waren auch die Spektren der selenigen Säure und der Selenite von Interesse. Während die Tautomerie der schwefligen Säure einen Einblick in ihre Konstitution erschwert, ist die selenige Säure eine gut charakterisierte Verbindung, deren symmetrischer Bau im hohen Grade wahrscheinlich ist, soweit überhaupt chemische Reaktionen einen Schluß auf die Konstitution gestatten. Von MICHAELIS und LANDMANN¹ wurde gezeigt,

daß sowohl bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Silberselenit, wie auch von Alkohol auf Selenylchlorid völlig identische Ester entstehen, die bei der Hydrolyse wieder selenige Säure geben. Somit kommt den Estern mit größter Wahrscheinlichkeit die symmetrische Formel

zu, woraus folgt, daß die selenige Säure eine Dihydroxylsäure $\text{OSe}(\text{OH})_2$ ist.

Eine Lösung von seleniger Säure gibt ebenso wie Natriumselenit, das durch Auflösen von SeO_2 in Natronlauge erhalten wurde, eine weitim Ultraviolett liegende, annähernd lineare Endabsorption, die außerordentliche Ähnlichkeit mit dem Spektrum des Natriumsulfits hat (Tafel XVIII). Da der Unterschied zwischen Säure und Salzkurve bei der selenigen Säure sehr gering ist, darf auf gleiche Konstitution von $[\text{OSeO}_2]\text{H}_2$ und

$[\text{OSeO}_2]\text{Na}_2$ geschlossen werden. Demnach scheinen ähnliche Gleichgewichte wie bei der schwefligen Säure zwischen Anhydrid, Säure und Ionen bei der selenigen Säure nicht zu bestehen, und es ist möglich, daß dieses Verhalten durch den symmetrischen Bau bedingt ist.

Die Übereinstimmung der Spektren der Sulfite und Selenite bildet eine weitere Stütze für die Konstitutionsbestimmung der Alkalisulfite, denen also im dissoziierten Zustande sicher eine symmetrische Struktur zukommt.

Tafel XVIII.

1. — 0.2 u. 0.02n SeO_2 in Wasser.
2. ---- 0.2 u. 0.02n SeO_2 in Natronlauge.
3. --- 0.2 u. 0.02n Na_2SO_3 .

¹ Berl. Ber. 18 (1880), 656; Ann. Chem. 241 (1887), 150.