

119. Hugo Schiff: Zur Constitution des Chlorhydrats.

(Eingegangen am 1. April.)

In diesen Berichten VIII, S. 287 führt Hr. C. Göpner (nach einer Angabe Otto's) an, dass die in den meisten „anorganischen Lehrbüchern“ sich vorfindende Ansicht, es könne das Chlorhydrat $\text{Cl}^2 + 10\text{H}^2\text{O}$ als $\text{ClHO} + \text{HCl} + 9\text{H}^2\text{O}$ betrachtet werden, von mir herrühre. Es ist mir jedoch nicht bewusst, dass ich jemals eine solche Ansicht schriftlich geäußert hätte, und sie ist in der That auch viel älteren Datums. Bereits in den früheren Ausgaben des Gmelin'schen Handbuches wird in Betracht gezogen, ob in den Verbindungen von Chlor mit Wasser nicht unterchlorige Säure angenommen werden könne. Auch nicht sehr lange nach Entdeckung der unterchlorigen Säure (Balard 1833) ist, ich glaube von Schönbein, geäußert worden, dass die Annahme, das Chlorhydrat enthalte eine Säure des Chlors, sehr zu Gunsten der Zusammengesetztheit des Chlors in der Form der älteren Muriumtheorie spräche. Man könne dann das Chlorhydrat als ein Säurehydrat $\text{MuO}^3 \cdot \text{HO}$ ($\text{O} = 8$) betrachten und es würde hierdurch die Ausnahmstellung des Hydrates eines Elementes durch eine den Chemikern geläufige Betrachtungsweise ersetzt. Hierfür spräche auch die Thatsache, dass das Chlor sich direkt mit basischen Oxyden verbinde. Dieselbe Parallele zwischen Chlorhydrat und Hypochloriten, welche noch heute Hr. Göpner zu Gunsten einer Zerlegbarkeit des Chlormoleküls in gleichartige Theile anführt, wurde damals von einigen Chemikern (auch Berzelius neigte einigermassen dazu) als zu Gunsten einer möglichen Zersetzbarkeit des Chlors in ungleichartige Theile sprechend betrachtet.

Dass irrthümlicher Weise die obige Ansicht mir zugeschrieben worden, beruht vielleicht auf Verwechslung mit einigen Angaben über die krystallisirten Hydrate der schwefligen Säure (Annalen, Bd. 107, S. 312); bezüglich des Chlorhydrats können viel eher begründete Bedenken gegen die Ansicht, es sei ein Hydrat der unterchlorigen Säure, angeführt werden.

Wasser löst etwas über 100 Volume unterchloriger Säure. Wiegt ein Liter der letzteren 3.88 Gr., so enthält die Lösung etwa 30 pCt. Säure, und eine derartig concentrirte Lösung zersetzt sich selbst im zerstreuten Lichte sehr rasch. Nahe ebenso viel unterchlorige Säure (etwa 25 pCt.) wäre in dem als $\text{ClHO} + \text{HCl} + 9\text{H}^2\text{O}$ betrachteten Chlorhydrat vorhanden, und dennoch lässt sich das Chlorhydrat lange Zeit unverändert aufbewahren. Man müsste hier annehmen, dass HCl , welche bei mittlerer Temperatur (gegen 20°) auf concentrirte HClO rasch zersetzend wirkt, bei nur sehr wenig niedriger Temperatur (gegen 10°) gerade im Gegentheil zur Haltbarkeit von HClO beitrage; aber eine solche Annahme scheint nicht statthaft.

Es ist bereits von Milbou (1849) nachgewiesen worden, dass eine geringe Menge von HClO selbst bei mittlerer Temperatur neben HCl existiren könne und es kann dies um so mehr bei niedriger Temperatur im Hydrate der Fall sein, ohne dass die geringe Menge von HClO einen Einfluss auf die Hydratbildung zu haben braucht. Bei dem Schütteln mit Quecksilber trägt die HClO jedenfalls zur Sublimatbildung bei und dass bei Anwendung von Chlorhydrat mehr Sublimat gebildet wird, liegt wohl daran, dass das in der Verbindung vorhandene, stark condensirte Chlor auf das Quecksilberchlorür chlorend einwirkt.

Hr. Göpner empfiehlt das Studium der Einwirkung des Chlorhydrats auf organische Substanzen, aber diese ist gerade in Bezug auf die vorliegende Frage bereits von Faraday studirt worden und er hebt hervor, dass Chlorhydrat auf organische Substanzen ganz wie freies Chlor wirkt. Ebenso wirkt es auch auf die Epidermis; es bringt keine Färbung oder Aetzung hervor, wie es zu erwarten wäre, wenn die Krystalle so reich an unterchloriger Säure wären.

Chlorhydrat zeigt keine Neigung zum Verpuffen, auch nicht, wenn man es auf warme, concentrirte Schwefelsäure wirft.

Die Bildung des Hydrats kann an und für sich nicht als Beweis für eine etwaige Umsetzung zwischen Cl^2 und H^2O angesprochen werden, da für keines der möglicher Weise entstehenden Umsetzungsprodukte die Hydratbildung nachzuweisen ist. Wenn aber HClO und HCl jedes für sich allein kein Hydrat bildet, wohl aber nach Hiller beide zusammen, so muss man wohl annehmen, dass HCl und HClO nicht mehr unverändert im Hydrat vorhanden sind. Und wenn man andererseits weiss, dass Chlor direkt das Hydrat zu bilden vermag, nicht aber HCl oder HClO , und dass im Gegentheil letztere beiden Säuren sich bei mittlerer Temperatur zu $\text{Cl}^2 + \text{H}^2\text{O}$ umsetzen, so möchte dies doch am ehesten zu der Annahme berechtigen, dass auch noch bei sehr wenig niedriger Temperatur jene beiden Säuren sich in gleicher Weise und zu demselben Körper (Chlor) umsetzen, mit welchem direkt das Hydrat erzeugt werden kann.

Es kann aber auch Einiges zu Gunsten der Ansicht aufgeführt werden, dass das Chlor im Hydrat nicht mehr ganz unverändert enthalten sei. Das trockene Chlorhydrat besitzt bei seinem hohen Chlorgehalte (28 pCt.) einen viel schwächeren Chlorgeruch, als das nur 0.7 pCt. Chlor enthaltende, gesättigte Chlorwasser; dies kann aber durch eine geringere Tension des im Hydrate enthaltenen Chlors seine Erklärung finden.

Das Chlorhydrat ist nur schwach gelb gefärbt, und man sollte doch erwarten, dass eine an freiem Chlor so reiche Verbindung intensiver gefärbt sei als gesättigtes Chlorwasser. Schreibt man dem Wasser nur die Rolle von Krystallwasser zu, so ist überdies zu bedenken,

dass Verbindungen gefärbter Körper mit Krystallwasser doch in fast allen Fällen viel intensiver gefärbt sind als jene Körper in wasserfreiem Zustande. Allerdings haben gefärbte Körper in vielen Fällen bei niedriger Temperatur eine weniger intensive Färbung; vergleicht man aber gegen $+10^{\circ}$ die Farbe von Chlorhydrat mit derjenigen des Chlors, so sieht man leicht ein, dass die belle Farbe des Hydrats ihre Ursache nicht in einer Temperaturerniedrigung haben kann. Die Ursache der geringen Farbintensität ist also noch zu suchen, jedenfalls aber spricht diese nicht für, und vielleicht eher gegen das Vorhandensein von unterchloriger Säure.

Vorstehende Bemerkungen beziehen sich auf Beobachtungen, welche ich in Bern im Winter 1858/59 durch die Güte des Hrn. A. Tenner (jetzt in Darmstadt) zu sammeln Gelegenheit hatte. Während des damaligen kalten Winters hatten sich bei Chlorentwicklung im Grossen wahrhaft unbesiegbare Mengen von Chlorhydrat in prachtvollen Krystallen angesammelt. Ich benutzte dieselben damals zu verschiedenen Versuchen, welche aber im Ganzen nichts wesentlich Neues lieferten.

120. Oscar Brefeld: Ueber einige Reagentien auf freien Sauerstoff und über die Bedeutung desselben für die Vermehrung der Hefezellen.

(Eingegangen am 22. Februar.)

Nachdem Hr. Moritz Traube einen Angriff des Hrn. Friedrich Mohr¹⁾ gegen mich, der jüngst mit einem Fuder gährenden Mostes beweiskräftig ausgerüstet in den Kampf der Parteien einlenkte, in einer Bemerkung abgewiesen hat, gegen welche ich nichts einwenden will, hat er zugleich in seiner Entgegnung²⁾ die Aufmerksamkeit der Leser dieses Blattes auf einen Gegenstand abermals gelenkt, der nunmehr an eben dieser Stelle einer allgemeinen Beleuchtung dringend bedürftig erscheint; er betrifft die Bedeutung des freien O bei dem Wachsthum und der Vermehrung der Hefezellen, und den Nachweis von freiem O durch Reagentien.

Ich übergehe deshalb die Entgegnung des Hrn. Traube, ebenso die kritisirenden Erörterungen³⁾ meiner Versuche, durch welche ich bewiesen habe, dass Hefezellen ohne freien O nicht wachsen und sich vermehren können; ich gehe deshalb nicht darauf ein, weil, wie ich zeigen werde, durch sie ihre Beweiskraft nicht berührt wird, und namentlich deshalb nicht, weil jeder Leser sich bei der Durchsicht meiner

¹⁾ Diese Berichte, VII. Jahrgang, No. 15, Seite 1421 — 27.

²⁾ Diese Berichte, VII. Jahrgang, No. 19, S. 1756 — 60.

³⁾ Diese Erörterungen des Hrn. Traube betreffen so selbstverständliche Dinge bei chemischen Versuchen, dass es mir, der ich Chemiker bin, auch nicht von Ferne einfallen kann, darüber ein Wort zu verlieren.