

461. C. Graebe: Ueber die Beständigkeit der Hypochlorite und Hypobromite.

(Eingegangen am 14. Juli 1902.)

Im Anschluss an die vorhergehende Arbeit habe ich eine Reihe von Versuchen über Darstellung und Beständigkeit der Hypochlorite und Hypobromite ausgeführt, bei denen ich auf's Beste von meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. W. Walter, unterstützt wurde. Dabei haben sich folgende Resultate ergeben:

Die Darstellung der Hypochlorite ist bei Laboratoriumsversuchen nicht nur angenehmer, sondern auch sicherer wie die der Hypobromite. Bereitet man Letztere durch Eintropfen von Brom in eine Alkalilösung, so entspricht die Menge des gebildeten Hypobromits nur dann dem zugefügten Brom, wenn dieses ganz langsam unter Umrühren zu der gut gekühlten Lösung zugefügt wird. Sonst sind, wie aus den unten angeführten Analysen hervorgeht, die Differenzen sehr bedeutend. Statt 10 pCt. activem Brom, entsprach dann das Hypobromit meist nur 9 pCt. Ebenso gross war der Unterschied, als das Brom in einem zugeschmolzenen Röhrchen abgewogen und dieses in eine 10-procentige, gut mit Eis gekühlte Natronlauge getaucht und die Spitze abgebrochen wurde.

Beim Einleiten von Chlor war die Differenz zwischen der Menge des eingeleiteten Gases und der dem Hypochlorit entsprechenden Chlormenge nur sehr gering und blieb innerhalb der Versuchsfehler. Bei Anwendung von Kaliumpermanganat zur Darstellung des Chlors entsprach die Gewichtszunahme der Flüssigkeit, sowie die Analyse, dem Verhältniss von 11 g Chlor für 10 g käuflichen Kaliumpermanganat; theoretisch können sich 11.2 g entwickeln. Berücksichtigt man, dass etwas Chlor in der Waschflasche zurückbleibt, so ist die Reaction so gut wie quantitativ. Für die Darstellung des Hypochlorits zur Umwandlung der Amide in Amine bei Laboratoriumsversuchen ist die Anwendung des Kaliumpermanganats, trotz des etwas höheren Preises, derjenigen des Natriumchlorats vorzuziehen, da man nicht nöthig hat, die Hypochloritlösungen zu analysiren; man kann ihren Gehalt berechnen, wie dies aus den unten mitgetheilten Ziffern hervorgeht. Das Permanganat lässt sich viel genauer und bequemer als das Brom abwägen, und die Zeitdauer der Darstellung von Hypochlorit ist nicht länger wie die von Hypobromit. Auch kann die Chlorentwicklung in jedem beliebigen Arbeitsraum vorgenommen werden; es tritt nicht der geringste Geruch auf. Wir haben meist mit Mengen von 12 g Permanganat, welche also eine Ausbente von 13.2 g Chlor geben, gearbeitet; das Einleiten dauert höchstens 15 Minuten und braucht wenig Ueberwachung. Wir haben auch grössere

Mengen angewandt, und im Folgenden geben wir die Darstellung eines Liters einer für Umwandlung der Amide in Aminen geeigneten Natriumhypochloritlösung,

Zur Entwicklung des Chlors, entsprechend dem vor einiger Zeit mitgetheilten Verfahren¹⁾, wurden 50 g Kaliumpermanganat und 300 bis 330 ccm Salzsäure von 1.17 spec. Gewicht benutzt. Da bei dieser Darstellung eine besondere Sicherheitsröhre nicht nöthig ist (der Tropftrichter ist genügend), so lässt sich sehr gut ein gewöhnlicher Destillirballon von 400—450 ccm Inhalt benutzen. Man leitet das Chlor zuerst in eine nicht zu grosse Waschflasche und dann in eine aus 100 g Aetznatron von 95—96 pCt und 900 ccm Wasser dargestellte Lösung, welche man zweckmässig bei hoher Lufttemperatur in kaltes Wasser stellt. Das Einleiten des Chlors dauert etwa eine Stunde. Je nachdem man die Hypochloritlösung später abwägen oder abmessen will, bestimmt man das Gewicht der erhaltenen Flüssigkeit oder bringt das Volum auf ein Liter. Der angewandten Permanganatmenge entsprechen 55 g Chlor oder 57.8 g Natriumhypochlorit. In 100 ccm sind also 5.5 g bleichendes Chlor enthalten; die Analysen ergaben 5.4—5.5 g. Diese Lösung ist sehr haltbar und sinkt auch nach Tagen, wenn sie im Dunklen aufgehoben wird, ihr Gehalt höchstens auf 5.3 g herunter. Das spec. Gewicht der Lösungen war 1.106—1.11.

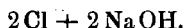
Die Lösungen der Hypochlorite sind, wie schon in der vorhergehenden Abhandlung angegeben ist, viel haltbarer als die der Hypobromite; doch müssen sie, wie bekannt, immer überschüssiges Alkali enthalten. Aus den unten angeführten Analysen ergibt sich die Grösse dieses Einflusses.

Bei diesen Versuchen wurde das Chlor mittels 12 g Kaliumpermanganat entwickelt. Das Natronhydrat und das Wasser wurden genau gewogen; das Gewicht betrug jedes Mal 216—220 g, so dass bei dem Verhältnoiss von 2 Atomen Chlor und 3 Mol. Aetznatron die Lösung des Letzteren einer zehnprocentigen entspricht. Es wurde nach dem Einleiten das Gewicht der erhaltenen Hypochloritlösung bestimmt und diese kurze Zeit nach der Darstellung mittels arsenigsaurem Natrium titirt; dann wurden die Analysen nach verschiedenen Zeitintervallen wiederholt.

In den folgenden Tabellen beziehen sich die in der Colonne a befindlichen Werthe auf die berechnete Menge des eingeleiteten Chlors (10 g $MnO_4K = 11$ g Chlor); die Ziffern b entsprechen der Gewichtszunahme der Alkalilösung und die Ziffern c der am Tag der Darstellung ausgeführten Analyse des Hypochlorits und zwar als bleichendes Chlor berechnet, wie dies in der Chlorometrie üblich ist. Alle diese

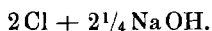
¹⁾ Diese Berichte 35, 43 [1902].

Ziffern sind als Procente des Gewichts der Hypochloritlösungen angegeben. Die anderen Columnen entsprechen den später ausgeführten Analysen und sind die Tage von dem Moment der Darstellung an gezählt. Die Temperatur des Raumes, in dem die Hypochloritlösungen sich befanden, betrug im Durchschnitt 18° und stieg meist nicht über 20° . Nur zuletzt erreichte sie 25° ; die Werthe, welche alsdann erhalten wurden, sind mit einem Stern versehen. Die Hypochloritlösungen wurden in einem mit Holzthüren verschlossenen Schrank aufgehoben.

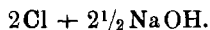


	a	b	c	nach 1 Tag	3 Tage	7 Tage
1.	5.76	5.82	5.4	0.35	0.16	—
2.	5.70	5.78	5.42	0.91	—	0.05.

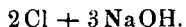
Bei dem ersten Versuch war die Natronmenge ein klein wenig geringer als zwei Moleküle. Beide Lösungen hatten einen starken Geruch nach Chlor oder unterchloriger Säure; doch trat kein merklicher Gewichtsverlust ein. Die erste der obigen Lösungen wurde, nachdem der Hypochloritgehalt nur noch 0.16 entsprach, im Bunsenschen Apparat mit concentrirter Salzsäure zersetzt und das Chlor in Jodkalium geleitet. Eine jodmetrische Analyse ergab 5.79 g Chlor; es war also nichts an Chlor verloren, aber fast vollkommene Umwandlung des Hypochlorits in Chlorat eingetreten.



	a	b	c	nach 2 Tage	6 Tage
	5.66	5.75	5.75	5.53	5.03*



	a	b	c	nach 1 Tag	6 Tage	11 Tage	17 Tage
	5.82	5.82	5.76	5.63	5.52	5.51	5.18*



	a	b	c	nach 6 Tage	11 Tage	17 Tage	23 Tage
	5.75	5.69	5.70	5.60	5.45	5.41	5.37*
	5.70	—	5.60	—	—	—	5.32

Sehr bemerkenswerth ist es, dass schon durch $\frac{1}{4}$ Mol. überschüssiges Aetznatron die Hypochloritlösungen sehr beständig werden. Immerhin sind die mit $\frac{1}{2}$ und 1 Mol. überschüssigem Natronhydrat doch noch etwas widerstandsfähiger. Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden letzten macht sich kaum bemerklich. Doch scheint eine höhere Temperatur die Lösungen aus 2Cl und $2\frac{1}{2}\text{NaOH}$ etwas mehr zu beeinflussen, wie die, welche für dieselbe Chlormenge 3 Mol. Natronhydrat enthalten.

Bekanntlich wirkt das Licht zersetzend auf Hypochlorite. Behufs Ermittlung, wie weit es wichtig ist, die im Laboratorium benutzten Lösungen im Dunkeln aufzuheben, wurde nun ein Theil einer Lösung in

einem dunklen Schrank, die andere auf dem Schrank vierzehn Tage stehen gelassen. Das Zimmer war ein helles Nordzimmer, die Temperatur anfangs 18°, an den letzten Tagen 25°. Im Dunklen war die Hypochloritlösung von 5.1 auf 4.8 pCt. und im Licht bis auf 3.3 pCt. zurückgegangen; es ist daher rätlich, die Hypochloritlösungen vor dem Einfluss des Lichts zu schützen.

Die Hypobromitlösungen, welche aus 2 Atomen Brom und 2 Atomen Aetznatron dargestellt werden, sind noch unbeständiger wie die entsprechenden Hypochlorite. Folgende Ziffern bestätigen die Angabe der vorhergehenden Abhandlung über die Unbeständigkeit des einen Ueberschuss von Alkali enthaltenden Natriumhypobromits. Das Brom wurde aus einer Bürette zufließen gelassen und dann die Gewichtszunahme der Natronlauge bestimmt. Bei den Versuchen 1 und 4 erfolgte das Zutropfen sehr langsam, sodass es mehr Zeit in Anspruch nahm, wie das Einleiten der äquivalenten Menge Chlor. Bei 2 wurde schneller zutropfen gelassen und bei 3 und 5 das Brom in einem Röhrchen eingeführt, dessen Spitze abgebrochen wurde. Die Natronlauge war zehnpotentig und wurde mittels Eiswasser abgekühlt. Die Werthe b entsprechen wie oben der Gewichtszunahme und c der Analyse. Die Ziffern sind Gewichtsprocente bleichenden Broms.

2 Br + 3 NaOH.						
	b	c	nach 3 Tagen	7 Tagen	12 Tagen	19 Tagen
1.	10.1	10.1	—	6.7	—	—
2.	9.8	9.3	8.14	—	—	—
3.	12.7	11.5	10.95	—	6.78	5.0

2 Br + 4 NaOH.					
	b	c	nach 4 Tagen	7 Tagen	19 Tagen
4.	9.4	9.2	7.9	—	5.8
5.	8.0	7.2	—	6.0	4.8

Auch die häufig benutzte Lösung von unterbromigsurem Kalium ist nicht beständiger.

2 Br + 4 KOH.		
	c	nach 4 Tagen
	9.45	7.2

Will man also Hypobromitlösungen für die Hofmann'sche Reaction benutzen, so muss man sie sehr sorgfältig darstellen und sofort anwenden. Aber nicht nur in diesem Falle, sondern auch in andern, wie bei der Harnstoffanalyse, ist es zweckmässiger, Hypochloritlösungen zu benutzen.

Genf, Universitätslaboratorium.