

Es lag mir damals fern, die Beobachtung zur qualitativen und quantitativen Oxalsäurebestimmung auszunutzen, und das Verdienst des Verfassers, durch die Ausarbeitung der Methode die analytische Chemie um eine schnelle und sehr genaue Bestimmungsform der Oxalsäure und ihrer Salze bereichert zu haben, soll durch diese Richtigstellung in keiner Weise herabgesetzt werden. Nur muß ich die Priorität der exakten wissenschaftlichen Beobachtung des Vorgangs in jeder Hinsicht für mich beanspruchen.

90. Stefan Goldschmidt: Unterchlorige Säure und Chlormonoxyd.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut Greifswald.]

(Eingegangen am 15. Februar 1919.)

Die Salze der unterchlorigen Säure sind in vielen, eingehenden Arbeiten nach chemischer und physikalischer Seite hin untersucht. Besonders über den Mechanismus der Chloratbildung aus Hypochlorit, sowie über die Beständigkeit und Zersetzung wäßriger Hypochlorit-Lösungen wissen wir genauen Bescheid¹⁾. Mit der Beständigkeit und dem Oxydationspotential von Calciumhypochlorit²⁾ haben sich neuerdings K. A. Hofmann und K. Ritter³⁾ beschäftigt. Dagegen ist die freie unterchlorige Säure selbst seit den alten, bekannten Arbeiten⁴⁾ kaum⁵⁾ mehr in den Kreis der Untersuchungen gezogen worden. Wir wissen, daß es leicht ist, nach bekannten Methoden Lösungen von unterchloriger Säure in Wasser herzustellen, daß man aus diesen Lösungen durch wiederholte Destillation die Konzentration bis auf ca. 25 % erhöhen kann⁶⁾. Diese wäßrigen Lösungen geben beim Stehen ihre Säure leicht ab. Dagegen ist es schwer, durch Destillation die Säure zu entfernen. Nach Pelouze allerdings entweicht die Säure beim Erwärmen gasförmig, und nach Balard⁷⁾ erhielt man durch Zusatz von Calciumnitrat oder glasiger Phosphorsäure zu wäßrigen Lösungen unter Vermeidung starker Erwärmung ein

¹⁾ Lit. Gmelin-Kraut I, II S. 130 f.

²⁾ D. R. P. 188254; C. 1907, II 1950.

³⁾ B. 47, 2233 [1914].

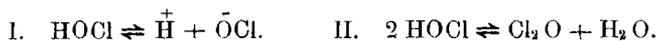
⁴⁾ Gmelin-Kraut, I, II S. 117.

⁵⁾ Wohl, B. 40, 94 [1907]. Unterchlorige Säure und noch mehr ihr Anhydrid zählen mit zu den reaktionsfähigsten Substanzen, die wir kennen. Eine eingehende Untersuchung ihrer Einwirkung besonders auf organische Körper möchte ich mir vorbehalten. Über Einwirkung ätherischer unterchloriger Säure auf aromatische Amine: B. 47, 2728 [1913].

⁶⁾ Gay-Lussac, A. 43, 153.

⁷⁾ A. 14, 169.

gelbes Gas, das unter Aufschäumen entwich. Schon diese alten Angaben, besonders die erwähnte Flüchtigkeit der unterchlorigen Säure, legten den Gedanken nahe, die unterchlorige Säure in reinem oder doch wenigstens im Zustande höchster Konzentration darzustellen. Als Ausgangsmaterial kamen hierfür die durch Destillation zu erhaltenden 25-proz. Lösungen in Betracht. Man kann sich eine solche Lösung sehr bequem darstellen, wenn man ein Gemisch von Quecksilberoxyd und Chlorhydrat im Vakuum einer einmaligen Destillation unterwirft. Solche Lösungen sind recht zersetzlich, schon bei 0° sind sie nach Stunden ziemlich weitgehend zersetzt. Wenn man nun versucht durch wiederholte Destillation im Vakuum über Quecksilberoxyd¹⁾ unter Vorschaltung verschieden stark gekühlter Vorlagen konzentriertere oder gar wasserfreie unterchlorige Säure zu erhalten, so zeigt sich das überraschende Resultat, daß in den beiden ersten, auf 0° und -20° gekühlten Vorlagen die bekannte, etwa 25-proz. Lösung kondensiert, während eine dritte, auf -80° gekühlte Vorlage eine tief braungelbe Flüssigkeit enthält, die nun allerdings nicht als wasserfreie unterchlorige Säure, sondern nach Aussehen, Analyse und Eigenschaften als reines Chlormonoxyd anzusprechen ist. Schüttelt man eine wäßrige Lösung von Säure mit Tetrachlorkohlenstoff durch, so nimmt dieser die braungelbe Farbe des Anhydrids an, die ganz anders und vor allem viel tiefer²⁾ als die wäßrigen Lösungen unterchloriger Säure ist, da unterchlorige Säure in indifferenten Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff kaum löslich ist³⁾; so kann Tetrachlorkohlenstoff nur das darin leicht lösliche Anhydrid aus der wäßrigen Lösung aufgenommen haben. Diese beiden Beobachtungen lassen keinen anderen Schluß zu, als daß die unterchlorige Säure in wäßriger Lösung einen Gleichgewichtszustand zwischen Anhydrid und Säure darstellt. Sie tritt damit in Analogie zur Kohlensäure, zur schwefligen Säure und zum Ammoniak. In der wäßrigen Lösung von unterchloriger Säure besteht dann folgendes Doppelgleichgewicht:



Eine Stütze erfahren diese auf rein chemischem Wege gewonnenen Ergebnisse dann, wenn es gelingt, die zur Feststellung der Lage dieses Gleichgewichts nötigen rechnerischen Grundlagen zu schaffen und sie experimentell zu bestätigen. In Anbetracht der geringen elektroly-

1) Zur Bindung etwa entstehenden freien Chlors.

2) Auch ätherische Unterchlorigsäure-Lösungen haben eine davon verschiedene, auch in konzentriertem Zustande nur schwach gelblichgrüne Farbe.

3) Schon Jarkowkin, Ph. Ch. 29, 614, macht hiervon Gebrauch.

tischen Dissoziation¹⁾ der unterchlorigen Säure können wir dabei das der Gleichung I entsprechende Gleichgewicht zunächst ausschließen.

Wenn man, wie schon erwähnt, eine wäßrige Unterchlorigsäure-Lösung mit Tetrachlorkohlenstoff durchschüttelt, so nimmt dieser Chlormonoxyd auf und zwar unter Störung des in der wäßrigen Lösung vorhandenen Gleichgewichts solange, bis die im Endgleichgewicht der wäßrigen Lösung und die im Tetrachlorkohlenstoff vorhandenen Mengen an Chlormonoxyd im Verhältnis der Löslichkeit in den beiden Medien stehen. Zwei wäßrige Lösungen von unterchloriger Säure, deren Konzentrationen an Chlormonoxyd schließlich c_1 und c_2 seien, während die in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommenen Mengen Anhydrid CT_1 und CT_2 sind, liefern dann die Beziehung:

$$\text{III. } \frac{c_1}{c_2} = \frac{CT_1}{CT_2}.$$

Eine weitere Beziehung für die in wäßriger Lösung vorhandene Menge Chlormonoxyd ergibt die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Gleichung II. Die Konzentration in zwei Lösungen von unterchloriger Säure seien wieder c_1 und c_2 an Chlormonoxyd; der Gehalt an unterchloriger Säure selbst ergibt sich, da wir in wäßrigen Lösungen den Gesamtgehalt a_1 und a_2 an Säure + Anhydrid bestimmen (1 Anhydrid = 2 Säure), in diesen Lösungen zu $a_1 - 2c_1$ und $a_2 - 2c_2$. Wir erhalten dann:

$$\text{IV. } \frac{c_1}{(a_1 - 2c_1)^2} = K = \frac{c_2}{(a_2 - 2c_2)^2} \text{ oder } \frac{(a_1 - 2c_1)^2}{(a_2 - 2c_2)^2} = \frac{c_1}{c_2},$$

hieraus durch Kombination mit III.:

$$\text{V. } \frac{(a_1 - 2c_1)^2}{(a_2 - 2c_2)^2} = \frac{CT_1}{CT_2}.$$

In wäßrigen Lösungen von unterchloriger Säure verhalten sich also die Quadrate der Konzentration an dieser Säure wie die gleichzeitig vorhandenen Mengen an Chlormonoxyd und diese wieder wie die vom Tetrachlorkohlenstoff aufgenommenen Mengen an Anhydrid. Durch Kombination der Gleichungen V und III können wir nun in ganz einfacher Weise die gesuchten Konzentrationen von Chlormonoxyd in beiden wäßrigen Lösungen errechnen. Sie ergeben sich zu:

$$c_2 = \frac{1}{2} \frac{a_1 - a_2 \sqrt{\frac{CT_1}{CT_2}}}{\frac{CT_1}{CT_2} - \sqrt{\frac{CT_1}{CT_2}}} \quad c_1 = c_2 \frac{CT_1}{CT_2}.$$

Experimentell haben wir dann so zu verfahren, daß wir bei konstanter Temperatur (0°) ein Volumen wäßriger Lösung von unter-

¹⁾ Die Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure ist nach Sand Ph. Ch. 48, 610 [1904] = 3.7×10^{-8} .

chloriger Säure mit dem gleichen Volumen Tetrachlorkohlenstoff durchschütteln und in der wäßrigen Lösung den Gehalt an Säure + Anhydrid (= a_1 usw.), in der Tetrachlorkohlenstofflösung den Gehalt an Anhydrid (C_{T_1} usw.) bestimmen, indem man gleiche Volumina dieser Lösungen in angesäuerte Jodkaliumlösung einträgt, die in Freiheit gesetzte Jodmenge mit Thiosulfat zurücktitriert. Nur eine eingehende physikochemische Arbeit kann die entwickelten Beziehungen experimentell begründen, immerhin gestatten einige orientierende Ausschüttlungsversuche¹⁾ bereits jetzt zu ersehen, daß die vom Gesetz geforderten Beziehungen zwischen Anhydrid und Säure in einer wäßrigen Lösung von unterchloriger Säure den gefundenen Verhältnissen entsprechen. Dies mögen die nachfolgenden Tabellen erläutern:

Konzentration in Mol. im Liter. Temperatur 0°.

I.

		1	2	3	4	5	6	7
I.	Konzentration an $\text{HOCl} + \text{Cl}_2\text{O} = a$. Gefunden . . .	4.8115	1.8357	1.758	0.9164	0.2229	3.615	3.595
II.	Konzentration an $\text{HOCl} = a - 2c$ Errechnet . . .	4.7892	1.829	1.752	0.9148	0.222	3.6029	3.5826
III.	Konzentration an $\text{Cl}_2\text{O} = C$ errechnet	0.022	0.0032	0.0029	0.0008	0.00005	0.0124	0.0123
IV.	Konzentration an Cl_2O . Gefunden .	0.180	0.0257	0.0237	0.0068	0.000165	0.0975	0.095
V.	Konzentration in Te- trachlorkohlenstoff $= C_T$. Errechnet	0.177	0.0257	0.0237	0.064	0.00004	0.10	0.094

II.

I.	Vergleich der Werte von Spalte	1 und 3	2 und 3	3 und 4	3 und 6	3 und 7
II.	$\left(\frac{a_1 - 2c_1}{a_2 - 2c_2}\right)^2$	6.85	1.09	4.00	4.22	4.18
III.	$\frac{C_{T_1}}{C_{T_2}}$	7.02	1.08	3.85	4.11	4.01

Tabelle I enthält in Spalte I die gefundenen Werte für Gesamtgehalt der wäßrigen Lösung an Säure + Anhydrid = a , in Spalte IV

¹⁾ Lediglich die lange Dauer des Krieges und die dadurch bedingte Unterbrechung der Arbeit veranlassen mich, diese schon jetzt zu veröffentlichen.

die in der Tetrachlorkohlenstoff-Lösung gefundenen Anhydridkonzentrationen (C_T), aus den beiden Werten 2 und 3 sind in Spalte II die Konzentrationen an unterchloriger Säure ($a - 2c$), in Spalte III die Konzentrationen an Chlormonoxyd (C) errechnet. Spalte V enthält den für Tetrachlorkohlenstoff errechneten Gehalt. Tabelle II enthält in der Spalte II das Quadrat des Quotienten der Unterchlorigsäure-Konzentration verschiedener Lösungen, $\left(\frac{a_1 - 2c_1}{a_2 - 2c_2}\right)^2$, Spalte III den Quotienten des Anhydridgehaltes der entsprechenden Tetrachlorkohlenstofflösungen, $\frac{C_{T_1}}{C_{T_2}}$; Spalte I gibt an, aus welchen Lösungen der Tabelle I die Quotienten gebildet wurden.

Die Konstante K der Gleichung IV berechnet sich aus den beiden zuverlässigsten Werten 2 und 3 zu $K = 9.6 \cdot 10^{-4}$, die Löslichkeit von Chlormonoxyd in Tetrachlorkohlenstoff ist etwa die achtfache derjenigen in Wasser.

Aus obiger Tabelle II ergibt sich, daß die in Gleichung V abgeleitete Beziehung $\frac{(a_1 - 2c_1)^2}{(a_2 - 2c_2)^2} = \frac{C_{T_1}}{C_{T_2}}$ innerhalb der Versuchsfehler erfüllt wird; dieses Ergebnis zugleich mit dem der chemischen Untersuchung wäßriger Unterchlorigsäure-Lösungen liefert den einwandfreien Beweis für das in der wäßrigen Lösung vorhandene Gleichgewicht zwischen Anhydrid und Säure.

Man ersieht, daß dieses Gleichgewicht außerordentlich weit zugunsten der unterchlorigen Säure verschoben ist; wohl dadurch ist es früheren Beobachtern stets entgangen¹⁾. Eine etwa $\frac{2}{10}$ -n.-Lösung der Säure enthält z. B. 0.02 % Anhydrid. Der größeren Löslichkeit des Chlormonoxyds in Tetrachlorkohlenstoff entspricht, daß die Tetrachlorkohlenstofflösungen viel tiefer als die entsprechenden wäßrigen Lösungen bei der Ausschüttlung gefärbt sind.

Auch eine schon lange bekannte Erscheinung findet jetzt ihre Erklärung. Aus den schönen Untersuchungen Försters weiß man, daß Oxydationswirkungen und der damit Hand in Hand gehende Zerfall wäßriger Hypochloritlösungen verschieden sind, je nachdem man es mit einer alkalischen oder sauren Hypochloritlösung zu tun hat²⁾. Wesentlich für die schnelle Bildung von Chlorat aus Hypochlorit ist stets, daß die Hypochloritlösung schwach sauer ist, also

¹⁾ Förster spricht schon (J. pr. [2] 63, 163 Anm.) davon, daß in einer wäßrigen unterchlorigen Säure jedenfalls ein Gleichgewicht $2\text{HOCl} \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ herrsche, allerdings ohne experimentelle Grundlagen dafür zu haben.

²⁾ Förster, J. pr. [2] 59, 63; 63, 147; Z. El. Ch. 23, 146.

freie unterchlorige Säure enthält. Die Geschwindigkeit dieser Umwandlung ist nach Förster¹⁾ proportional dem Quadrat der in der Lösung vorhandenen Unterchlorigsäure-Konzentration. Diese Erscheinungen hat man ebenso wie die größere Reaktionsfähigkeit der freien unterchlorigen Säure durch die Annahme erklärt, daß zwischen der Oxydationskraft und Beständigkeit des freien Ions ClO' und der indissoziierten unterchlorigen Säure ein grundsätzlicher Unterschied bestehe; eine Erklärung, die schon dadurch erhebliche Schwierigkeiten macht, daß der Sauerstoffdruck der Hypochlorite sehr viel größer ist als der der freien Säure²⁾, also gerade die Hypochlorite viel stärkere Oxydationswirkungen äußern müßten als die freie Säure. Nunmehr, durch den Nachweis des Gleichgewichts zwischen Säure und Anhydrid wird es außerordentlich wahrscheinlich, daß das viel reaktionsfähigere Chlormonoxyd, das ja in wäßrigen Unterchlorigsäure-Lösungen stets vorhanden ist, der Träger dieser Erscheinungen ist, zumal ja auch seine Konzentration proportional dem Quadrat der in der Lösung vorhandenen Unterchlorigsäure-Konzentration wächst, ja vielleicht ist die größere Oxydationswirkung der freien Säure stets auf die Anwesenheit des in ihr vorhandenen Chlormonoxyds zurückzuführen³⁾. Analog wäre dann auch der Zerfall der wäßrigen Säurelösung (in Chlor, Chlorsäure) zu erklären.

Die weitere Arbeit hätte den Nachweis zu erbringen, ob die Reaktion $2 \text{HOCl} \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ wie die Bildung der Kohlensäure eine Zeitreaktion⁴⁾ ist. Hierfür spricht, daß Chlormonoxyd mit Wasser erst bei längerem Durchschütteln ganz in Lösung geht⁵⁾. Auch wäre zu untersuchen, wie sich das Gleichgewicht mit der Temperatur verschiebt, ob die Löslichkeit des Chlormonoxyds sich mit der Unterchlorigsäure-Konzentration der wäßrigen Lösung stark ändert. In obiger Ableitung ist sie konstant angenommen.

Versuche.

Darstellung von Chlormonoxyd aus unterchloriger Säure.

Chlorhydrat wird in einer Pulverflasche mit $\frac{3}{4}$ seines Gewichts an gelbem Quecksilberoxyd (bei 300° getrocknet) verrührt und eine viertel Stunde geschüttelt. Die erhaltene breiige Masse wird im Vakuum destilliert. Auf gutes Vakuum und dadurch bedingte tiefe

¹⁾ a. a. O.

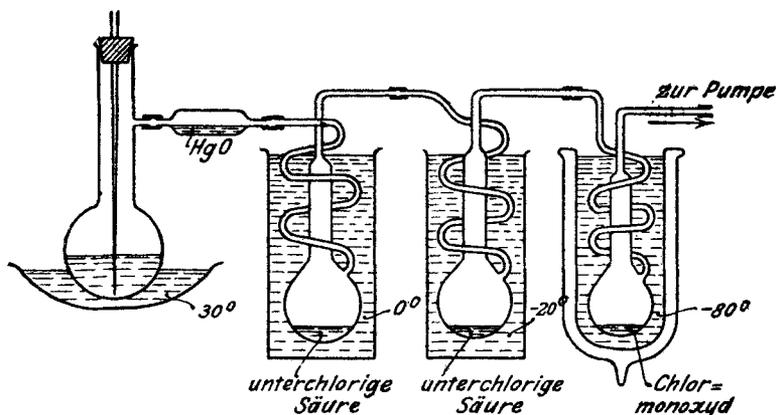
²⁾ Abegg, IV. 2, S. 158 ff.

³⁾ Auch Förster weist auf diese Möglichkeit hin, Z. El. Ch. 23, 146.

⁴⁾ B. 47, 1061 [1914].

⁵⁾ Die gleiche Beobachtung machte Pelouze, A. ch. 7, 113 (Gmelin-Kraut I, II, S. 120).

Temperatur ist Bedacht zu nehmen. Nachdem etwa $\frac{1}{2}$ der Flüssigkeit abdestilliert ist, hat man in der Vorlage, die auf -20° gekühlt ist, eine ca. 25-proz. Lösung von unterchloriger Säure; diese ist grünstichig gelb gefärbt, hält sich in Kältemischung einige Zeit, bei 0° beginnt schon nach einigen Stunden die Zersetzung unter Gasentwicklung. Zur weiteren Verarbeitung mischt man die Lösung mit etwas gelbem Quecksilberoxyd und saugt dann bei einer Badtemperatur von



30° im mäßigen Vakuum durch die Lösung einen Luftstrom (siehe die obenstehende Zeichnung), der über gelbes Quecksilberoxyd geleitet wird. Von den 3 Vorlagen ist die erste auf 0° , die zweite auf -20° , die dritte auf -80° gekühlt. Nach etwa 4 Stunden hat sich in den beiden ersten Vorlagen (vergl. die Zeichnung) eine geringe Menge von wässriger unterchloriger Säure gebildet, in der dritten Vorlage hat sich etwa $\frac{1}{2}$ g einer tiefbraunen Flüssigkeit gebildet (aus etwa 100 ccm Lösung). Diese riecht erstickend und hat alle Eigenschaften des Chlormonoxys. Mit viel Wasser durchgeschüttelt, geht sie allmählich in Lösung, die, mit Tetrachlorkohlenstoff durchgeschüttelt, diesen nur wenig anfärbt.

0:1027 g Sbst. verbrauchten **47.35** ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat.

Ber. für Cl_2O **47.27** ccm; für HOCl 39.14 ccm.

Zur Analyse wurde die Substanz in einem Glaskügelchen abgewogen, dieses wurde in angesäuerter Jodkaliumlösung zertrümmert und titriert.

Darstellung und Siedepunktsbestimmung von Chlormonoxyd.

Für die Darstellung des Chlormonoxys benutzt man die von Pelouze¹⁾ angegebene Methode, indem man Chlor in einem Rohr

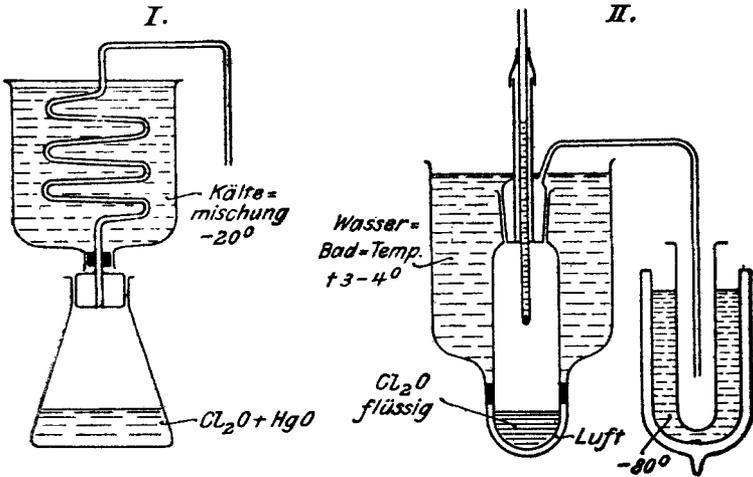
¹⁾ siehe auch B. 16, 2998 [1883], 17, 157 [1884], A. 219, 129, 230, 273.

über auf 300° erhitztes Quecksilberoxyd leitet. Für die Herstellung des Chlormonoxys ist es vorteilhaft, wenn die Badtemperatur für das Glasrohr etwa 3—5° beträgt. Wenn die Reaktion im Gange ist, darf die Schnelligkeit des Chlorstroms etwa 4 Blasen pro Sekunde betragen. Es ist zweckmäßig, das gebildete Chlormonoxyd in einer Vorlage zu verdichten, die nicht unter 20° gekühlt ist, weil dann der größte Teil etwa noch vorhandenen Chlors gasförmig entweicht. Kondensationsgefäße haben wir von der Art benutzt, wie sie im obigen Apparat verwendet sind. Auf der einen Seite trugen sie einen Glasschliff, durch den sie mit dem Rohr verbunden waren, die andere Seite tauchte zur Absorption des Chlors in etwas Tetrachlorkohlenstoff. Außerdem hatte das Gefäß zwei Glashähne. Wir haben in solchen Gefäßen wiederholt Portionen von über 20 g dargestellt, ohne jemals eine Explosion beobachten zu können. Um zu unterscheiden, ob das Chlormonoxyd sehr viel Chlor enthält, schüttelt man die Lösung in Tetrachlorkohlenstoff mit viel Wasser durch, im Tetrachlorkohlenstoff hinterbleibt dann bei Anwesenheit von viel Chlor die charakteristische gelbgrüne Chlorfarbe, andernfalls ist er durch das Monoxyd schwach bräunlichgelb gefärbt.

Die Aufbewahrung des flüssigen Chlormonoxys ohne Zersetzung kann für längere Zeit nur bei —80° mit Sicherheit erfolgen. Kleine Proben, in Glaskügelchen gefüllt und zugeschmolzen, hatten in wenigen Stunden die tiefbraune Farbe des Monoxys verloren und trugen die gelbe Farbe flüssigen Chlors, auch wenn sie bei 0° und bei Kältemischung aufbewahrt waren. Die meisten der Kügelchen waren zerplatzt.

Immerhin ist aber das Chlormonoxyd so beständig, daß man seine Reinigung durchführen und eine exakte Siedepunktbestimmung machen kann. Die in der Literatur gegebenen Zahlen für den Siedepunkt des Chlormonoxys sind so verschieden¹⁾, daß eine neue Bestimmung notwendig war. Wir verfahren dabei unter Benutzung des umstehenden Apparates folgendermaßen: Die bei der Herstellung erhaltene Flüssigkeit wurde im Apparat I längere Zeit mit gelbem, getrocknetem Quecksilberoxyd gekocht (unter Rückfluß). Dann wurde in den Apparat II abdestilliert. Aus diesem destillierte dann das Chlormonoxyd bei einer konstanten Temperatur von 3.8° ab, bei einer Badtemperatur von 3—4° und einem Barometerstand von 766 mm.

¹⁾ nach Pelouze 19—20°; Garzarolli-Thurnlaxh 5—5.1° bei 737.9 mm.



Ausschüttlung wäßriger Unterchlorigsäure-Lösungen mit Tetrachlorkohlenstoff.

Frisch dargestellte Lösungen von unterchloriger Säure verschiedener Konzentration wurden mit dem gleichen Volumen Tetrachlorkohlenstoff¹⁾ bei 0° längere Zeit durchgeschüttelt. Dann wurde im Scheidetrichter getrennt und der Gehalt an aktivem Chlor in 5 ccm Lösung durch Einlaufenlassen in angesäuerte Jodkaliumlösung und Rücktitration mit $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat bestimmt.

Es verbrauchten $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat:

	Reihe I					Reihe II	
	1	2	3	4	5	6	7
5 ccm wäßrige Lösung . . .	481.15	183.57	175.80	91.64	22.29	361.5	19.50
5 ccm Tetrachlorkohlenstoff . .	36.06	5.14	4.74	1.83	0.33	359.5	19.00

Hrn. Dr. Fiek sage ich auch an dieser Stelle für die experimentelle Unterstützung meinen besten Dank.

¹⁾ Reiner Tetrachlorkohlenstoff wird von Chlormonoxyd nur bei langem Stehen angegriffen.