Die Resultate der Messungen der bei der Explosion des Körpers entwickelten Wärmemengen und die sich daraus ergebenden Schlüsse auf die Natur der Substanz werden im zweiten Theil dieser Untersuchung veröffentlicht werden.

Beiträge zur Kenntniß der Sauerstoffverbindungen des Chlors.

1) Ueber das vermeintliche Chlortrioxyd;

von *K. Garzarolli-Thurnlackh* *).

Hierzu Tafel I.

Von den bis jetzt vorliegenden Arbeiten über angebliche chlorige Säure befassen sich nur zwei mit der Feststellung der Zusammensetzung dieses Körpers, es sind dies die Arbeiten von Millon **) und von Brandau ***).

Ersterer erhielt bei der Zerlegung der Unterchlorsäure und des Euchlorins (Chlorochlorsäure, ein Gemenge von Unterchlorsäure und Chlor) mit caustischem Kali neben Kaliumchlorat und Chlorkalium ein zerfließliches Salz, das mit Silbernitrat einen in kaltem Wasser unlöslichen, in heißem aber löslichen Niederschlag gab.

Das aus siedendem Wasser krystallisirte Silbersalz besaß die Zusammensetzung AgClO_2 . Ein analog zusammengesetztes Bleisalz stellte er bald nachher dar. Die diesen Salzen zu

*) Aus dessen Inauguraldissertation, Graz, Leykam Josephsthal, 1881.

**) *Annal. de chimie et de phys.* [3] 7, 298; im Auszug diese *Annalen* 46, 281.

***) Schiel und de Vrij haben nur Darstellungsweisen dieses Körpers angegeben, ersterer hat außerdem auch die Einwirkung desselben auf organische Substanzen studirt.

Grunde liegende Säure nannte er (Millon) acide chloreux (chlorige Säure).

Später gelang es demselben, durch Reduction der Chlorsäure mit verschiedenen Agentien ein Gas zu erhalten, das er für das Anhydrid der chlorigen Säure hielt.

Es soll beim gelinden Erwärmen von Kaliumchlorat und Salpetersäure mit Arsentrioxyd, Stärke, Zucker, Gummi, Harnstoff, Fibrin, Fetten u. s. w. durch geringe Mengen Unterchlorsäure verunreinigt, im reinen Zustand durch Zersetzung von Chloriten mit verdünnter Schwefelsäure erhalten werden.

Millon ermittelte die Zusammensetzung des Gases, indem er es gut getrocknet in eine mit metallischem Kupfer gefüllte, auf eine Länge von 7 bis 8 cm erhitzte Röhre leitete; er giebt den Chlorgehalt desselben auf 60,15 pC. an.

Den Sauerstoffgehalt des Gases scheint Millon nicht bestimmt zu haben, wenigstens hat er darüber keine Angaben gemacht.

Die oben angeführte Methode der Untersuchung könnte bei Berücksichtigung der Sauerstoffbestimmung allerdings zur Ermittlung der Zusammensetzung von Sauerstoffverbindungen des Chlors benutzt werden. Bei ganz reinen Gasen könnte man in diesem Falle sogar mit nicht gemessenen Mengen operiren.

Vernachlässigt man hingegen die Sauerstoffbestimmung, so muß man stets eine *bestimmte* Gasmenge der Zersetzung unterwerfen.

Ob und wie Millon das Gas gemessen, in welcher Weise er es in die Zersetzungsröhre brachte u. s. w., alle diese Umstände sind unbekannt.

Millon selbst ist schon die große Aehnlichkeit der chlorigen Säure mit der Chlorochlorsäure ($x \text{ ClO}_2 + y \text{ Cl}$; $x \leq y$) aufgefallen, wie aus den folgenden Stellen seiner Abhandlung hervorgeht :

„Die chlorigsaurer Verbindungen sind ziemlich schwer zu unterscheiden von einem Gemenge von chlorsaurem Salz und Chlorür, das durch Einwirkung einer stärkeren Säure in der That ein Gemenge von Chlor und Chlorochlorsäure entwickelt; letztere Säure stimmt nun fast in ihrem ganzen Verhalten mit der chlorigen Säure überein.

Die Unterchlorsäure unterscheidet sich von der chlorigen Säure durch die Bildung von chlorsaurem Salz bei Gegenwart von Basen. Die Chlorochlorsäure unterscheidet sich durch das Verhältniß an gebildetem chlorsaurem Salz, welches doppelt so groß ist und die geringere Menge von chlorigsaurem Kali. Die Auflösungen der drei Verbindungen lassen sich nur durch die Analyse erkennen u. s. w.“

Da nach Millon's Ansicht die Reduction der Chlorsäure durch die salpetrige Säure erfolgt, so beruhen auch alle seine Methoden zur Darstellung der vermeintlichen chlorigen Säure darauf, die Salpetersäure bei Gegenwart von Kaliumchlorat mit reducirenden Agentien zu behandeln.

Diese Anschauung setzt voraus, daß die Salpetersäure hierbei stets regenerirt wird; demnach müßte eine verhältnißmäßig geringe Menge derselben genügen, um aus großen Mengen von Kaliumchlorat und einem der von ihm angewendeten Reducionsmittel, wie Arsentrionyd, die sogenannte chlorige Säure zu bilden.

Der Vorgang könnte übrigens einfacher so erklärt werden, daß die durch Salpetersäure freigewordene Chlorsäure durch die Reducionsmittel in chlorige Säure übergeführt wird.

Für diese Auffassung spricht wenigstens der Umstand, daß ein Gemisch von Kaliumchlorat, arseniger Säure und verdünnter Schwefelsäure dasselbe Gas entwickelt *).

Eine eingehende Untersuchung des vermeintlichen Chlor-

*) Brandau, a. a. O.

trioxyds ist erst sechs und zwanzig Jahre später *), durch Carius veranlaßt, von Brandau vorgenommen worden.

Das aus Kaliumchlorat, Benzolsulfosäure und verdünnter Schwefelsäure erhaltene Gas wurde durch starke Abkühlung condensirt. Die Eigenschaften des so von Brandau erhaltenen Körpers stimmen übrigens fast vollständig mit jenen der Unterchlorsäure überein.

Nach Brandau soll der Siedepunkt der frisch bereiteten Substanz „wenig über 0° C.“ liegen, nach mehrtägigem Aufbewahren jedoch auf 8 bis 9° C. ($b = 745$ mm) steigen.

Er erklärt sich diese Erscheinung durch die Annahme, daß der condensirten Substanz Unterchlorsäure beigemengt sei, „deren Menge anfangs offenbar nur sehr gering ist, aber beim Aufbewahren allmählig durch Zersetzung der chlorigen Säure vergrößert wird.“

Brandau nahm den Siedepunkt der Unterchlorsäure nach Millon's Angabe bei 20° C. an und schloß aus dem Siedepunkt seiner Substanz (8 bis 9° C.), „daß sie wohl der Hauptsache nach chlorige Säure war.“

Erst in neuerer Zeit **) wurde der Siedepunkt der Unterchlorsäure genauer bestimmt und bei 9,9° C. ($b = 730,9$) gefunden, also bei einer Temperatur, die nur sehr wenig verschieden ist von jener, welche Brandau als Siedetemperatur von einige Zeit aufbewahrter chloriger Säure angiebt.

Die Analyse der sogenannten chlorigen Säure führte Brandau in der Weise aus, daß er Lösungen von bekanntem Volumen nach Bunsen's Methode titrirte, andererseits den Chlorgehalt derselben nach erfolgter Reduction mittelst schwefliger oder salpetriger Säure durch Fällung bestimmte.

Brandau giebt an, daß die zur Analyse zu verwendende

*) Diese Annalen **151**, 340.

) Pöbel, diese Annalen **173, 1; Schacherl, daselbst **204**, 68.

Lösung durch Einleiten des aus frisch condensirter tropfbarer chloriger Säure bei 0 bis 8° C. entwickelten Gases in Wasser dargestellt und sofort untersucht werden müsse. Zur Reduction sei salpetrige Säure zu verwenden.

Bei Aufserachtlassung dieser Bedingungen erhalte man bei den Jodtitrungen stets gröfsere Zahlen für den Gehalt an chloriger Säure, als es jene sind, die aus den Chlorbestimmungen resultiren; der Sauerstoffgehalt würde also gröfser gefunden, als dem Verhältnifs $\text{Cl}_2 : \text{O}_3$ entspricht.

Bei zwei Analysen erhielt Brandau indefs Zahlen, die für die Formel Cl_2O_3 stimmen.

Abgesehen davon, dafs die Verflüssigung des Gases keine genügende Bürgschaft für die vollkommene Reinheit desselben bietet, da Chlor mit condensirt werden kann, so wäre auch die durch ihre Eleganz und vielseitige Anwendbarkeit ausgezeichnete Bunsen'sche Titrimethode in diesem speciellen Falle nicht anwendbar, wenn das Gas (wie ich vermuthete) ClO_2 war, denn Cohn *) hat durch eine sehr grofse Anzahl von Versuchen dargethan, dafs die Jodtitrirung sich für die Analyse dieser Substanz nicht eignet, indem dieselbe für den Sauerstoff im Verhältnifs zum Chlor zu kleine Zahlen liefert.

Die von Brandau vorgenommene indirecte Bestimmung des specifischen Gewichts seiner chlorigen Säure, die auf der Absorption eines gemessenen Volumens des Gases durch Jodkaliumlösung und Bestimmung des ausgeschiedenen Jods beruht, kann demnach ebenfalls nicht als beweisend für die Formel Cl_2O_3 angesehen werden.

Deshalb sollten in der weiteren Fortsetzung der von Professor v. Pebal (1875) wieder aufgenommenen Untersuchung der Oxyde des Chlors auch die Zusammensetzung

*) Journal für praktische Chemie 63, 53.

und die Eigenschaften des Chlortrioxyds einem erneuten Studium unterworfen werden.

Methode der Untersuchung.

Die nach Millon und nach Schiel*) dargestellte sogenannte chlorige Säure soll nach Brandau's Angaben durch verhältnißmäßsig bedeutende Mengen Chlor verunreinigt sein. Seine Untersuchungsmethode ist für solche Gase nicht anwendbar, da sie nicht zu entscheiden gestattet, wie viel von dem Chlor chemisch gebunden, wie viel beigemengt ist.

Bestimmt man dagegen in dem Gas nebst Chlor und Sauerstoff auch noch die Ausdehnung, welche dasselbe bei seiner Zersetzung erfährt, so sind alle Elemente gegeben, um die Zusammensetzung desselben ermitteln zu können.

Dieses schon von Anderen bei der Analyse des Chlormonoxyds und Chlordioxyds befolgte Princip war im vorliegenden Falle auch deshalb von großem Werth, weil die entwickelten Gase direct untersucht werden konnten und daher die immerhin lästige Condensation derselben entfiel. Ich befolgte bei der Untersuchung des fraglichen Gases mit einigen Abänderungen die von Professor v. Pebal in seinen „Untersuchungen über Unterchlorsäure und Euchlorin“**) angegebene Methode.

Das im Kolben *A*, Fig. 1 Tafel 1, entwickelte Gas gelangte durch den Waschapparat *a* und die Chlorcalciumröhre *b* in die in einem Bad befindliche *Explosionsröhre B*. Es ist dies ein an beiden Enden mit angeschmolzenen, sehr starken und gut eingeschliffenen Hähnen versehenes Glasrohr, dessen Wandstärke 2 bis 3 mm beträgt und das eine Capacität von etwa 40 ccm besitzt. Dasselbe ist mittelst eines paraffinirten Kautschukschlauchs mit der *Absorptionsröhre C* ver-

*) Diese Annalen **109**, 317.

) Daselbst **127, 1.

bunden. Um das Gas möglichst luftfrei zu erhalten, wurde es stets $2\frac{1}{2}$ bis 3 Stunden durch den Apparat geleitet.

Nach dem Schliessen der Hähne *c*, *d*, *e*, *f* wurde die Temperatur des Wassers in den Bädern *D* und *D*₁ und der Luftdruck bestimmt, die Explosionsröhre wurde sodann aus dem Wasserbad entfernt, gut abgetrocknet, in ein Drahtnetz eingewickelt und mit einer Gasflamme schwach erwärmt.

Die erfolgte Zersetzung giebt sich durch die Aenderung der Farbe des Gases kund.

Nach dem Erkalten der Explosionsröhre wird dieselbe in einen grossen mit Wasser gefüllten Cylinder gebracht, in den auch ein in eine Röhre von denselben Dimensionen eingeschlossenes Thermometer eingesenkt wird. Mittelt einer Rührvorrichtung wird das Wasser so lange bewegt, bis das Thermometer constante Temperatur anzeigt. Explosionsrohr und Thermometer werden nun zu gleicher Zeit aus dem Wasser entfernt *).

Das calibrierte Röhrenstück *i* des Explosionsrohres wird mit Kochsalzlösung gefüllt und nun mittelst eines kurzen Kautschuckschlauches mit dem ebenfalls calibrierten Endstück *h* der Messröhre *E*, die sich in einem hohen, mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllten Cylinder befindet, so verbunden, dass beide Glasröhrchen aneinanderstossen. *Fig. 2.*

Man öffnet zuerst den Hahn *g*, sodann *c*, hebt die Röhre einige Centimeter aus der Flüssigkeit heraus und lässt durch Oeffnen des Hahnes *d* einen Tropfen Wasser in die Röhre einfließen, senkt sodann die Messröhre in das Niveau, liest an der Theilung derselben das Gasvolum und an dem in der Nähe befindlichen Thermometer die Temperatur ab und schliesst nun den Hahn *c*.

*) Um Temperaturerhöhung zu vermeiden, darf das Explosionsrohr nur an den Enden angefasst werden.

Man läßt, nachdem die Mefsröhre abgezogen worden ist, mittelst einer Hahnpipette Jodkaliumlösung in die Röhre *B* eintreten, schüttelt dieselbe einigemal und verbindet nun das Ende *c* derselben mit der Druckröhre *G*, das andere Ende *d* mit einer aus einem Thermometerrohr verfertigten Gasleitungsröhre. *Fig. 3*. Durch successives Oeffnen der Hähne *K*, *c*, *d* kann der Sauerstoff in eine Mefsröhre geprefst werden. Ist dem Sauerstoff Kohlensäure beigeengt, so wird dieselbe durch Kalilauge entfernt, die Messung des Gases jedoch wieder über Wasser vorgenommen.

Der Inhalt der Explosionsröhre wird mit der beim Auf- fangen des Sauerstoffs verwendeten Wassermenge vereinigt und der Jodgehalt nach Bunsen's Methode bestimmt.

In die Absorptionsröhre läßt man ein Gemisch von gleichen Theilen Jodkaliumlösung und Kalilauge (1,2) eintreten, beschleunigt die Absorption durch kräftiges Schütteln und läßt durch einen der Hähne (dessen Endstück früher mit Wasser gefüllt werden muß) Wasser in die Röhre eindringen.

Das rückständige Gas wird in der schon angegebenen Weise in eine sehr enge, in Zehntel-Cubikcentimeter getheilte Mefsröhre übergeführt.

Versuchsergebnisse.

I. Gas dargestellt nach Schiel.

1) 100 g Kaliumchlorat, 40 g Zucker, 150 g Salpetersäure (1,33) und 150 g Wasser wurden in dem erwähnten Apparat im Wasserbad allmählig auf 50° erwärmt und diese Temperatur während der Dauer des Versuchs constant erhalten, da bei höherer Temperatur freier Sauerstoff auftritt.

Nach dreistündigem Durchleiten des Gases durch die Röhren wurden die Hähne geschlossen.

In den folgenden Tabellen bedeuten :

Up das nach der Messung der Ausdehnung im Explosionsrohr mit dem Sauerstoff zurückgebliebene unabsorbirbare Gas, U die Gesamtmenge des letzteren.

Direct konnten nur jene Sauerstoff- und Chlormengen bestimmt werden, welche im Explosionsrohr nach der Messung der Ausdehnung verblieben; mit Zuhülfenahme des bekannten Volumens der letzteren wurden die Gesamtmengen von Chlor und Sauerstoff berechnet.

Temperatur des Wassers beim Schliessen der Hähne des Explosionsrohrs : 15,7° C., des Absorptionsrohrs : 15,6° C.

	Volum.	Druck	Temp.	Volum. bei 0° u. 760 mm Druck
1. Anfangsvolumen (trocken) .	39,19	739,7	15,7°	36,07
2. Nach der Explosion (feucht) .	47,44	739,7	9,7	44,05
3. Volumen des nach der Messung der Ausdehnung im Explosionsrohr zurückgebliebenen O + Up (feucht) . . .	15,15	739,7	11,5	13,95
4. Nach der Messung der Ausdehnung im Explosionsrohr verbliebenes Cl = 0,026101 g	—	—	—	8,23
5. Gesamtmenge des freigewordenen O + U	—	—	—	16,51
6. Gesamtmenge des Chlors .	—	—	—	9,97

Absorptionsversuch.

7. Anfangsvolumen (trocken) .	36,12	739,7	15,6	33,26
8. U (feucht)	0,6	739,7	10,9	0,55
9. U in 36,07 ccm (red.) . . .	—	—	—	0,60

Ausdehnung : 7,98 ccm.

Volumen des Sauerstoffs aus 4 und 9 berechnet : 15,91 ccm.

Verhältniß der Ausdehnung zum Sauerstoffvolumen = 1 : 1,99.

2) Am folgenden Tag wurde dieselbe Mischung, welche zur Herstellung des im Versuche I. verwendeten Gases gedient hatte, wieder etwa 3 Stunden erwärmt und das hierbei entweichende Gas der Analyse unterworfen.

Temperatur des Wassers beim Schließen der Hähne des Explosionsrohrs : 15,1° C., des Absorptionsrohrs : 15,1° C.

	Volum.	Druck	Temp.	Volum. bei 0° u. 760 mm Druck
1. Anfangsvolumen (trocken)	39,19	740,3	15,1°	36,18
2. Nach der Explosion (feucht)	45,94	740,3	9,7	42,69
3. Nach der Messung der Ausdehnung im Explosionsrohr zurückgebliebener O + Up (feucht)	13,2	739,8	11,4	12,17
4. Nach der Messung der Ausdehnung im Explosionsrohr verbliebenes Cl = 0,028617 g	—	—	—	9,03
5. Gesamtmenge des freigewordenen O + U	—	—	—	14,26
6. Gesamtmenge des Chlors	—	—	—	10,58

Absorptionsversuch.

7. Anfangsvolumen trocken	36,12	740,3	15,1	33,84
8. U feucht	0,55	740,3	11,1	0,51
9. U in 36,18 ccm (red.)	—	—	—	0,56

Ausdehnung : 6,51 ccm.

Volumen des freigewordenen Sauerstoffs (aus 4 und 9)
13,70 ccm.

Verhältniß der Ausdehnung zum Sauerstoffvolumen = 1 : 2,10.

II. Gas dargestellt nach den Methoden von Millon.

a) Unter Anwendung von Weinsäure.

1) Die zur Entwicklung des Gases dienende Mischung bestand aus 100 g Kaliumchlorat, 25 g Weinsäure, 150 g Salpetersäure (1,33) und 200 g Wasser. Die Temperatur des Wasserbades war constant 50°.

Dauer der Gasentwicklung : 3½ Stunden.

Temperatur des Wassers beim Schließen der Hähne des Explosionsrohrs : 14,9° C., des Absorptionsrohrs : 14,0° C.

	Volum.	Druck	Temp.	Volum. bei 0° u. 760 mm Druck
1. Anfangsvolumen (trocken) .	39,19	728,6	14,9°	35,63
2. Nach der Explosion (feucht)	45,89	728,6	10,4	41,84
3. Nach der Messung der Aus- dehnung im Explosionsrohr zurückgebliebener O + Up (feucht)	12,4	729,4	11,2	11,28
4. Nach der Messung der Aus- dehnung im Explosionsrohr verbliebenes Cl = 0,01761 g	—	—	—	5,56
5. Gesamtmenge des freige- wordenen Sauerstoffs + U .	—	—	—	13,20
6. Gesamtmenge des Chlors .	—	—	—	6,51

Absorptionsversuch.

7. Anfangsvolumen (trocken) .	36,12	728,6	14,0	32,94
8. U (feucht)	0,5	728,6	11,2	0,46
9. U in 35,63 cem (reducirt) .	—	—	—	0,50

Ausdehnung 6,21 cem.

Volumen des freigewordenen Sauerstoffs (aus 4 und 9) 12,70 cem.

Verhältniß der Ausdehnung zum Sauerstoffvolumen = 1 : 2,05.

2) Das aus einer frisch hergestellten Mischung in derselben Weise entwickelte Gas wurde während drei Stunden durch die Röhren geleitet.

Temperatur des Wassers beim Schließen der Hähne des Explosionsrohrs 16,6° C., des Absorptionsrohrs 14,6° C.

	Volum.	Druck	Temp.	Volum. bei 0° u. 760 mm Druck
1. Anfangsvolumen (trocken) .	39,19	744,2	16,6°	36,17
2. Nach der Explosion (feucht)	45,39	744,2	9,9	42,37
3. Nach der Messung der Aus- dehnung im Explosionsrohr zurückgebliebener O + Up (feucht)	12,6	742,2	12,2	11,61
4. Nach der Messung der Aus- dehnung im Explosionsrohr zurückgebliebenes Cl = 0,018239 g	—	—	—	5,75

	Volum.	Druck	Temp.	Volum. bei 0° u. 760 mm Druck
5. Gesamtmenge des freigewordenen O + U	—	—	—	13,45
6. Gesamtmenge des Chlors	—	—	—	6,66

Absorptionsversuch.

7. Anfangsvolumen trocken	36,12	744,2	14,6°	33,57
8. U feucht	0,55	744,2	13,2	0,51
9. U in 36,17 ccm (reducirt)	—	—	—	0,55

Ausdehnung 6,20 ccm.

Freigewordener Sauerstoff (aus 4 und 9) = 12,90 ccm.

Verhältniß der Ausdehnung zum Sauerstoffvolumen = 1 : 2,08.*b) Unter Anwendung von arseniger Säure.*

1) Ein Gemisch von 60 g Arsentrioxyd, 80 g Kaliumchlorat, 240 g Salpetersäure (1,33) und 80 g Wasser wurde zur Entwicklung des Gases benutzt.

Da das entstandene Gas möglicherweise sehr explosiv sein konnte, wodurch die Röhre bei der Zersetzung gefährdet gewesen wäre, so wurde dasselbe mit Kohlensäure verdünnt. Zur Entwicklung der Kohlensäure wurde eine durch Auskochen von Luft befreite Lösung von Natriumcarbonat benutzt, die mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurde.

Als Entwicklungsgefäß diente eine etwa 2 l fassende, doppelhalsige Woulff'sche Flasche (Fig. IV). In den einen Hals derselben wurde ein Scheidetrichter eingepaßt, der am unteren Ende ausgezogen war und zum Einfließenlassen der Säure diente. Im anderen Hals wurde eine weite Glasröhre befestigt, die am oberen Ende mittelst eines Pfropfes verschlossen war, der einen kleinen Waschapparat eingefügt enthielt.

An diese weite Glasröhre ist seitlich eine engere Röhre angeschmolzen, die man in Wasser eintauchen läßt und welche dazu dient, überschäumende Flüssigkeit sowie über-

schüssiges Gas entweichen zu lassen. Die Kohlensäure wird in das Entwicklungsgefäß eingeletet.

Die Entwicklung der sogenannten chlorigen Säure beginnt bei etwa 25° C.; überschreitet man die Temperatur von 38° C., so finden in Folge der stürmischen Gasentwicklung mehr oder minder heftige Explosionen statt.

Dauer der Gasentwicklung zwei Stunden.

Temperatur des Wassers beim Schließsen der Hähne des Explosionsrohrs 13,6° C., des Absorptionsrohrs 13,0° C.

	Volum.	Druck	Temp.	Volum. bei 0° u. 760 mm Druck
1. Anfangsvolumen (trocken) .	39,19	730,8	13,6°	35,90
2. Nach der Explosion (feucht)	46,74	730,8	8,7	43,06
3. Nach der Messung der Ausdehnung im Explosionsrohr zurückgebliebener Sauerstoff + Up (feucht)	13,45	780,5	10	12,32
4. Nach der Messung der Ausdehnung im Explosionsrohr zurückgebliebenes Cl = 0,041510 g	—	—	—	13,10
5. Gesamtmengedes freigewordenen O + U	—	—	—	14,69
6. Gesamtmenge des Chlors .	—	—	—	15,62

Absorptionsversuch.

7. Anfangsvolumen (trocken) .	36,12	730,8	13,0	33,15
8. U feucht	0,4	730,8	10	0,36
9. U in 35,90 ccm (reducirt) .	—	—	—	0,40

Ausdehnung 7,16 ccm.

Volumen des freigewordenen Sauerstoffs (aus 4 und 9) 14,29 ccm.

Verhältniß der Ausdehnung zum Sauerstoffvolumen = 1 : 2,0.

2) Da aus der vorstehenden Analyse des Gases auf die Gegenwart einer bedeutenden Menge freien Chlors geschlossen werden mußte, so wurde bei diesem Versuche eine Verdünnung mit Kohlensäure unterlassen.

Temperatur des Wasserbades 36° C.

Dauer der Gasentwicklung 2½ Stunden.

Temperatur des Wassers beim Schließsen der Hähne des Explosionsrohrs 16,1° C., des Absorptionsrohrs 15,2° C.

	Volum.	Druck	Temp.	Volum. bei 0° u. 760 mm Druck
1. Anfangsvolumen (trocken) .	36,12	741,7	16,1°	33,29
2. Nach der Explosion (feucht)	43,77	741,7	7,9	41,08
3. Nach der Messung der Ausdehnung im Explosionsrohr zurückgebliebener O + Up (feucht)	14,2	741,7	9,4	13,24
4. Nach der Messung der Ausdehnung im Explosionsrohr verbliebenes Cl = 0,063837 g	—	—	—	20,14
5. Gesamtmenge des freigewordenen O + U	—	—	—	16,04
6. Gesamtmenge des Chlors .	—	—	—	24,85

Absorptionsversuch.

7. Anfangsvolumen trocken .	38,99	741,7	15,2	36,03
8. U (reducirt)	0,6	741,7	8,8	0,56
9. U in 33,29 ccm (reducirt) .	—	—	—	0,52

Ausdehnung 7,79 ccm.

Volumen des freigewordenen Sauerstoffs (aus 4 und 9 berechnet)
15,52 ccm.

Verhältniß der Ausdehnung zum Sauerstoffvolumen = 1 : 1,99.

III. Gas dargestellt nach Carius (Brandau).

Brandau giebt für die Darstellung der sogenannten chlorigen Säure folgende Vorschrift :

„Man löst in gelinder Wärme 10 Th. reines Benzol in 100 Th. Schwefelsäurehydrat, verdünnt mit 100 Th. Wasser und bringt hierzu nach dem Erkalten 12 Th. zerriebenes reines chlores saures Kalium.“

Bei Anwendung von 30 bis 40 g Kaliumchlorat und den entsprechenden Mengen von Benzol und Schwefelsäure dauerte die Gasentwicklung etwa 2½ bis 3 Stunden.

Bei stundenlangem Erwärmen auf 50° C. ist die Gasentwicklung so gering, daß in der Minute höchstens eine Gasblase den Waschapparat durchstreicht. Soll dieselbe regelmäßig und nicht allzu langsam stattfinden, so ist es nöthig, das Entwicklungsgefäß auf 65 bis 70° C. zu erwärmen.

Die Menge des unabsorbirbaren Gases ist in diesem und dem folgenden Versuche eine bedeutend größere als in den vorhergehenden, da in Folge der höheren Temperatur ein Theil der sogenannten chlorigen Säure zersetzt wird *).

Temperatur des Wassers beim Schließsen der Hähne des Explosionsrohrs 15,6° C., des Absorptionsrohrs 14,8° C.

	Volum.	Druck	Temp.	Volum. bei 0° u. 760 mm Druck
1. Anfangsvolumen (trocken) .	39,19	732,5	15,6°	35,73
2. Nach der Explosion (feucht)	45,54	732,5	9,9	41,83
3. Nach der Messung der Ausdehnung im Explosionsrohr zurückgebliebener O + Up	13,25	732,0	11	12,11
4. Nach der Messung der Ausdehnung im Explosionsrohr verbliebenes Cl = 0,019811 g	—	—	—	6,25
5. Gesamtmenge des freigewordenen O + U	—	—	—	14,08
6. Gesamtmenge des Chlors .	—	—	—	7,26

Absorptionsversuch.

7. Anfangsvolumen (trocken) .	36,12	732,5	14,8	33,02
8. U feucht	2,2	732,5	10,7	2,01
9. U in 35,73 cem (reducirt) .	—	—	—	2,18

Ausdehnung 6,10 cem.

Volumen des freigewordenen Sauerstoffs (aus 4 und 9) 11,90 cem.

Verhältniß der Ausdehnung zum Sauerstoffvolumen = 1 : 1,95.

2) Das bei 64 bis 66° entwickelte Gas wurde während zwei Stunden durch die Röhren geleitet.

*) Das unabsorbirbare Gas besaß die Eigenschaft, einen glimmenden Spahn zu entzünden, war also der Hauptmenge nach Sauerstoff.

Temperatur des Wassers beim Schließen der Hähne des Explosionsrohrs 14,7° C., des Absorptionsrohrs 13,8° C.

	Volum.	Druck	Temp.	Volum. bei 0° u. 760 mm Druck
1. Anfangsvolumen (trocken)	38,99	726,7	14,7°	35,38
2. Nach der Explosion (feucht)	46,99	726,7	2,6	44,17
3. Nach der Messung der Ausdehnung im Explosionsrohr zurückgebliebener Sauerstoff + Up (feucht)	16,55	725,9	3,8	15,46
4. Nach der Messung der Ausdehnung im Explosionsrohr verbliebenes Cl = 0,026415 g	—	—	—	8,33
5. Gesamtmenge des freigewordenen O + U	—	—	—	18,64
6. Gesamtmenge des Chlors .	—	—	—	10,41

Absorptionsversuch.

7. Anfangsvolumen (trocken) .	36,12	726,7	13,8	32,78
8. U (feucht)	1,3	725,9	3,8	1,49
9. U in 35,38 ccm (reducirt) .	—	—	—	1,60

Ausdehnung 8,79 ccm.

Volumen des freigewordenen Sauerstoffs (aus 4 und 9) 17.04 ccm.

Verhältniß der Ausdehnung zum Sauerstoffvolumen = 1 : 1,94.

In der nachfolgenden Tabelle sind die bei den angeführten Analysen erhaltenen Zahlen für das Verhältniß der Ausdehnung zum Sauerstoffvolumen zusammengestellt.

Gas dargestellt nach der Methode von	Versuchsnummer	Verhältniß der Ausdehnung zum Volumen des freigewordenen Sauerstoffs
I. Schiel	1	1 : 1,99
	2	1 : 2,10
II. Millon	a. 1	1 : 2,05
	a. 2	1 : 2,08
	b. 1	1 : 2,00
	b. 2	1 : 1,99
III. Carius (Brandau)	1	1 : 1,95
	2	1 : 1,94.

Das Chlortrioxyd müßte beim Zerfall eine Ausdehnung von 2 auf 5 Volumen erfahren, *das Verhältniß der Ausdehnung zum Volumen des freigewordenen Sauerstoffs demnach $3 : 3 = 1 : 1$ sein.*

Aus meinen Versuchsergebnissen ergeben sich jedoch Zahlen, die vom Verhältniß 1 : 2 nur sehr wenig abweichen; die gefundene Sauerstoffmenge ist also, die Ausdehnung = 1 gesetzt, doppelt so groß wie jene, die sich bei der Zersetzung des Chlortrioxys ergeben müßte.

Das aus meinen Versuchen hervorgehende Verhältniß der Ausdehnung zum Sauerstoffvolumen = 1 : 2 kommt unter den Sauerstoffverbindungen des Chlors nur der Unterchlorsäure zu, und es ist daher in allen von mir untersuchten, früher als Chlortrioxyd bezeichneten Gasen der Sauerstoff mit dem Chlor zur Unterchlorsäure verbunden vorhanden.

Mit Berücksichtigung dieser Thatsache läßt sich nun auch die Zusammensetzung der auf verschiedene Weise erhaltenen Gase berechnen.

In den folgenden Tabellen ist der Unterchlorsäuregehalt dem Volumen des Sauerstoffs gleich gesetzt, das freie Chlor aus der Differenz des Gesamtvolumens des Chlors und dem halben Volumen des Sauerstoffs, die Kohlensäure aus der Differenz des Gesamtvolumens des Gases und der Summe der darin bestimmten Volumina von Sauerstoff, von freiem Chlor und von unabsorbirbarem Gas berechnet.

I. Gas dargestellt nach Schiel.

Zusammensetzung	1.		2.	
	in 86,07 cem	in 100 Vol.	in 36,18 cem	in 100 Vol.
Unterchlorsäure . . .	15,91	44,11	13,71	37,89
Freies Chlor	2,02	5,60	3,73	10,31
Unabsorbirbares Gas .	0,60	1,66	0,55	1,52
Kohlensäure	17,54	48,63	18,19	50,28.

II. Gas dargestellt nach Millon.

	a.			
	1.		2.	
Zusammensetzung	in 35,63 ccm	in 100 Vol.	in 36,17 ccm	in 100 Vol.
Unterchlorsäure . . .	12,71	35,67	12,90	35,61
Freies Chlor	0,16	0,45	0,21	0,61
Unabsorbirbares Gas .	0,50	1,37	0,55	1,52
Kohlensäure	22,27	62,51	22,51	62,26.

	b.			
	1.		2.	
Zusammensetzung	in 35,90 ccm	in 100 Vol.	in 33,29 ccm	in 100 Vol.
Unterchlorsäure . . .	14,29	39,80	15,52	46,62
Freies Chlor	8,38	22,34	17,09	51,34
Unabsorbirbares Gas .	0,40	1,11	0,52	1,56
Zugeleitete Kohlensäure	12,83	35,75	—	—

III. Gas dargestellt nach Carius (Brandau).

	1.		2.	
Zusammensetzung	in 35,73 ccm	in 100 Vol.	in 35,38 ccm	in 100 Vol.
Unterchlorsäure . . .	11,90	33,31	17,04	48,16
Freies Chlor	1,31	3,70	1,89	5,34
Unabsorbirb. Gas (freier Sauerstoff)	2,18	6,10	1,60	4,52
Kohlensäure	20,34	56,89	14,85	41,98.

Das Verhältniß des Volumens der Unterchlorsäure zum Volumen des freien Chlors stellt sich in folgender Weise dar :

Versuch		ClO ₂ : Cl
I. Schiel	{ 1	100 : 12,7
	{ 2	100 : 27,2
II. Millon . . .	{ a. {	100 : 1,3
		100 : 1,6
	{ b. {	100 : 59,3
		100 : 110,1
III. Carius (Brandau)	{ 1	100 : 11,1
	{ 2	100 : 11,1.

Wie die letzte Tabelle zeigt, ist die Menge des freien Chlors eine sehr variable.

Das in Versuch II, a, 1 und 2 untersuchte Gas erwies sich als nahezu reine Unterchlorsäure (von der Kohlensäure abgesehen), während das in Versuch II, b, 2 analysirte Gas mehr Chlor als Unterchlorsäure enthielt.

Aus diesen Versuchen geht demnach hervor, daß die nach den Methoden von Millon, von Schiel und von Brandau erhaltenen und als Chlortrioxyd bezeichneten Gase Gemische von Unterchlorsäure mit wechselnden Mengen Chlor respective freiem Sauerstoff sind.

Mit der Zusammenstellung dieser Arbeit beschäftigt, wurde ich durch eine in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft **14**, 304 erschienene Abhandlung von Krutwig „über Einwirkung von Chlor auf anorganische Silbersalze“ auf eine vor einiger Zeit von Spring *) ausgeführte Untersuchung aufmerksam gemacht, die mir früher entgangen war.

Spring glaubt bei der Einwirkung von *Phosphorpentachlorid* auf *Perchlorsäure* (HClO_4) und bei der Zersetzung von Silberchlorat durch Chlor das Anhydrid der chlorigen Säure erhalten zu haben.

Die beim Erwärmen von Phosphorpentachlorid und Perchlorsäure auf 60°C . erhaltenen Gase fing er bei einem Versuch in Wasser, bei einem anderen in Kalilauge auf.

Die wässrige Lösung soll Chlor, chlorige Säure und unterchlorige Säure, letztere in vorwaltender Menge enthalten haben. Beim Einleiten des Gases in Kalilauge soll Chlorkalium, Kaliumhypochlorit, Kaliumchlorit und Kaliumchlorat entstanden sein.

*) Bulletin de l'académie royale de Belgique [2] **39** (Juni 1875).

Weder die eine noch die andere dieser Angaben ist durch analytische Belege unterstützt.

Chlorgas wirkt nach Spring schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Silberchlorat ein, wobei ein grünlichgelb gefärbtes Gas entsteht, das den Geruch des Chlortrioxys besitzen soll. Die wässrige Lösung desselben wurde erwärmt, das hierbei entweichende Gas erst über Calomel geleitet, um es vom beigemengten Chlor zu befreien und dann in einer gewogenen Menge Kalilauge aufgefangen.

Die hierbei entstandene Verbindung wurde mittelst schwefliger Säure reducirt und die gebildete Salzsäure bestimmt. Aus der Gewichtszunahme der Kalilauge und der Menge des gefundenen Chlors ergab sich für das absorbirte Gas die Zusammensetzung Cl_2O_3 .

Da Spring's Schlüsse auf der nicht ganz wahrscheinlichen Voraussetzung beruhen, daß dem Gasgemenge der Gesamtgehalt an freiem Chlor durch Calomel entzogen worden sei, da außerdem die von ihm gefundenen Zahlen auch einem Gemenge von Chlormonoxyd und Chlordioxyd ($\text{Cl}_2\text{O} + 4\text{ClO}_2 = 3\text{Cl}_2\text{O}_3$) entsprechen würden, so erscheint eine Untersuchung des von Spring dargestellten Gases nach den hier befolgten Methoden nothwendig und beabsichtige ich dieselbe demnächst auszuführen.

2) Ueber einige Salze der chlorigen Säure;

von K. Garzarolli-Thurnlackh und K. Freiherrn v. Hayn.

Nachdem der eine von uns erwiesen hatte, daß der bis jetzt für Cl_2O_3 gehaltene Körper ein Gemenge von Chlordioxyd und Chlor ist, war es von Interesse, Millon's Angaben über die Salze der chlorigen Säure zu prüfen.

Wird eine Lösung von Unterchlorsäure in Wasser mit einer genügenden Menge von Kalilauge versetzt, so färbt sich