Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium in Graz.

Ueber die Zersetzung des Chlorwassers im Sonnenlichte;

von *Alfred Popper*.

(Eingelaufen den 17. October 1885.)

Die von mir kürzlich*) veröffentlichte Untersuchung über die Zersetzung wässeriger Lösungen von Chlor und von Unterchlorsäure hat die bisher geltende Ansicht, in einer wässerigen Chlorklösung entstehe im Sonnenlicht nur Sauerstoff und Salzsäure, als unrichtig erwiesen, da das Salz, welches durch Neutralisiren einer durch Sonnenlicht entfärbten Chlorklösung erhalten worden war, neben Chlorkalium beträchtliche Mengen von chlorsaurem Kalium enthielt. Ob die Chlorsäure schon in dem zersetzten Chlorwasser enthalten war, oder ob deren Kalisalz erst durch Zersetzung von unterchlorigsaurem Kalium beim Eindampfen der Lösung gebildet wurde, konnte auf Grund dieser Versuche nicht entschieden werden. Der Umstand, daß das entfärbte Chlorwasser wie Chlorkalk riecht und in einer Jodkaliumlösung Jod abscheidet, läßt sogar letzteren Vorgang vermuthen. Zur Beantwortung dieser Frage und zur Ermittlung, ob die gefundenen Zersetzungsproducte in einem constanten Verhältnisse, unabhängig von der Concentration der Chlorklösung, von der Intensität und Dauer der Belichtung auftreten, wurde die Untersuchung durch folgende Versuche ergänzt.

Chlorwasser von einer und derselben Concentration, von Mitte Januar bis Mitte April dieses Jahres in mehreren zugeschmolzenen Röhren der Einwirkung des Sonnenlichtes aus-

*) Diese Annalen 227, 161.

gesetzt, war vollständig farblos geworden. Die Fällung der Röhren sowie die Analyse des nach der Belichtung im Rohre befindlichen Gasmisches wurde genau nach der früher beschriebenen Methode bewerkstelligt, nur mit der Abänderung, daß zwischen der zu evacuierenden Röhre und der Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe ein Röhrchen, gefüllt mit Glasstücken, welche mit Kalilauge befeuchtet waren, eingeschaltet wurde zu dem Zweck, die im Gasmische enthaltene Chlorverbindung zurückzuhalten. Ohne diese Vorsicht wurde durch die Bildung von Quecksilberchlorür die Quecksilberluftpumpe und das Mefsgefäß derart verunreinigt, daß eine genaue Ablesung des Volumens nicht möglich war. Der Inhalt des Röhrchens wurde dann herausgespült und bei dem Neutralisiren der Lösung mit Kalilauge mit verwendet.

Die neutralisirte Lösung wurde eingedampft und weiter nach dem a. a. O. beschriebenen Verfahren behandelt.

Zur Bestimmung der in der entfärbten Chlorlösung neben Chlorsäure enthaltenen, das Jodkalium zersetzenden Substanz (wahrscheinlich unterchlorige Säure) konnte unbedenklich das jodometrische Verfahren von Bunsen in Anwendung gebracht werden; denn weder in einer Lösung von Chlorsäure vermischt mit Salzsäure, noch von chlorsaurem Kali vermischt mit Schwefelsäure und Salzsäure, Lösungen, welche die Säuren ungefähr in dem Grade der Verdünnung enthielten, wie in dem zersetzten Chlorwasser, wurde durch Jodkalium innerhalb der zur Titrirung erforderlichen Zeit eine bemerkliche Menge von Jod abgeschieden.

Das zu den nachfolgenden Versuchen verwendete Chlorwasser enthielt in 1 cbcm 0,0077 Cl.

I.

Volumen der Chlorlösung in der Röhre 184 cbcm.

Chlorgehalt darin 1,4168 g.

Analyse des gasförmigen Inhalts nach der Entfärbung.

	cbcm	Druck in Metern	Temp.	cbcm bei 0° und 0,76 M. Druck
Gesamtvolumen (feucht) . .	97	0,7180	14,7°	85,44.

Gas im Eudiometer.

	Vol.	Druck in Metern	Temp.	Vol. bei 0° und 1 M. Druck
Anfängliches Volumen (feucht)	142,96	0,3287	15,7°	42,64
Nach Zulassung von H . .	834,89	0,5216	15,7°	160,97
1. Nach der Explosion . . .	180,25	0,3161	15,0°	37,46
42,64 Vol. enthalten N . .	1,47			
1,47 „ N entspr. atm. Luft	1,86			
42,64 „ enthalten reinen O	40,78			

	Vol.	Druck in Metern	Temp.	Vol. bei 0° und 1 M. Druck
Anfängliches Volumen (feucht)	115,86	0,8010	13,9°	31,88
Nach Zulassung von H . .	278,0	0,4644	14,8°	119,16
2. Nach der Explosion . . .	103,10	0,2927	14,7°	27,42
31,88 Vol. enthalten N . .	1,30			
1,30 „ N entspr. atm. Luft	1,64			
31,88 „ enthalten reinen O	30,24			
85,44 Vol. d. ursprünglich. } 1.	81,71			
Gases enthalten reinen O } 2.	81,05			
Mittel	81,38			

81,38 cbcm Sauerstoff von 0° und 0,76 M. Druck wiegen 0,1164 g.

Analyse des Salzgemenges, erhalten durch Neutralisiren der entfärbten Lösung mit KHO.

Gewicht der ganzen Salzmenge (getrocknet bei 110°) 3,1820 g.

	cbcm	Druck in Metern	Temp.	cbcm bei 0° und 0,76 M. Druck
0,9255 g entwickelten beim Glühen				
O (feucht)	44,95	0,7283	15,6°	40,01.
0,4816 g mit salpetersaurem Silber titirt (1 cbcm der Lösung entsprechend 0,005006 g Chlor) erforderten davon				38,7 cbcm.
0,5973 g wurden geglüht und dann mit Silberlösung titirt, davon verbraucht				53,8 „

Ein Theil des Salzgemisches, mit Salzsäure (zur Entfernung des KClO_3) wiederholt eingedampft, gab, nach dem Trocknen erhitzt, keinen Sauerstoff, weshalb das Vorhandensein von überchlorsaurem Kalium in dem Salzgemenge ausgeschlossen ist.

Für 100 Th. des Salzgemenges berechnet ergeben sich aus obigen Zahlen :

	Gefunden	Berechnet nach der Gleichung $10 \text{ Cl} + 5 \text{ H}_2\text{O} = \text{HClO}_3 + 9 \text{ HCl} + 2 \text{ O}$
In der ursprünglichen		
Lösung Cl . . .	44,58	44,58
Freier O	3,65	4,00
Im Salzgemenge ge-		
bundener O . . .	6,19	6,02
Cl in KCl	40,23	40,08
Gesamntes Cl im Salz-		
gemische	45,09	—

Die Gesamtmenge des Chlors vermindert um den Chlorgehalt der Salzsäure giebt 4,30 Th. Cl; somit enthält das sauerstoffhaltige Kalisalz nach der Proportion :

$$\frac{4,30}{\text{Cl}} : \frac{6,19}{\text{O}} = 1 : 3,18$$

Chlor und Sauerstoff fast genau in dem Verhältnifs von 1 zu 3 Atomen.

Die Menge des gesammten Sauerstoffs (freier und gebundener) steht zur Menge des gesammten Chlors in dem Verhältnifs von 1 : 2,03 Atomen (berechnet 1 : 2).

Berechnet man aus obigen Zahlen die Mengen der entsprechenden Kalisalze, so erhält man in dem Salzgemisch :

KClO_3	15,80
KCl	84,42
	<hr/> 100,22

und daraus die Säuremengen :

HClO_3	10,90
HCl	40,79.

Dieselben stehen in dem Verhältnifs von nahezu 1 zu 9 Molekeln :

$$\frac{10,90}{\text{HClO}_2} : \frac{40,79}{\text{HCl}} = 1 : 8,66.$$

Zur Controle wurde der entfärbte Inhalt mehrerer Röhren zusammen mit KHO neutralisirt und das Salzgemenge analysirt.

	cbcm	Druck in Metern	Temp.	cbcm bei 0° und 0,76 M. Druck
1. 0,5858 g entwickelten beim Glühen O (feucht) . . .	26,25	0,7819	15,3°	23,52
2. 0,6063 g entwickelten beim Glühen O (feucht) . . .	29,10	0,7825	19,4°	25,65.
1. 0,4372 g mit salpetersaurer Silberlösung titirt (1 cbcm = 0,005006 g Cl) erforderten davon				35,10 cbcm.
2. 0,5728 g mit salpetersaurer Silberlösung titirt (1 cbcm = 0,005006 g Cl) erforderten davon				46,20 „
1. 0,5567 g wurden geglüht und dann mit Silberlösung titirt, davon verbraucht				49,80 „
2. 0,4390 g wurden geglüht und dann mit Silberlösung titirt, davon verbraucht				39,50 „

Für 100 Th. des Salzgemenges berechnet ergeben sich aus obigen Zahlen :

		Mittel
Im Salzgemenge gebundener O	{ 1. 6,27 2. 6,05	6,16
Cl in KCl	{ 1. 40,19 2. 40,37	40,28
Gesammtes Chlor	{ 1. 44,28 2. 45,06	44,91.

Nach Abzug des Chlorgehalts der Salzsäure von der Gesamtmenge des Chlors bleiben 4,62 Th., somit ergeben sich auch hieraus :

$$\frac{4,62}{\text{Cl}} : \frac{6,16}{\text{O}} = 1 : 2,96$$

Chlor und Sauerstoff in dem Verhältnifs von nahe 1 zu 3

Atomen. Die Mengen der Kalisalze aus obigen Zahlen berechnet sind :

KCl		84,63
KClO ₃		15,72
		<hr/> 100,35,

die Säuremengen :

HCl		41,41
HClO ₈		10,84.

Das Verhältniß der Zahlen ihrer Molekeln ist wieder nahe an 1 zu 9, da :

$$\frac{10,84}{\text{HClO}_3} : \frac{41,41}{\text{HCl}} = 1 : 8,84.$$

II.

Titrierung des zersetzten Chlorwassers mit Jodlösung.

(1 ccm derselben enthält 0,0065 g J.)

1.	40	ebcm der Flüssigkeit entsprachen	2,70	ebcm der Jodlösung.
2.	40	" " " "	2,85	" " "
Mittel			2,77	" " "

100 ccm entsprechen 6,93 ccm der Jodlösung, also 0,04505 g Jod.

Wäre freies Chlor die Veranlassung zur Abscheidung von Jod, so hätte davon die Flüssigkeit in 100 ccm 0,01263 g enthalten. Sollte aber unterchlorige Säure die Ursache der Zersetzung sein, so wäre die Menge derselben 0,009346 g. Aus dieser Gewichtsmenge unterchloriger Säure können vermöge der Gleichung $3\text{HClO} = \text{HClO}_3 + 2\text{HCl}$ nur 0,008321 g chlorsaures Kalium gebildet werden. 100 ccm der Flüssigkeit enthielten aber nach den oberen Bestimmungen 0,2733 g chlorsaures Kalium.

Aus diesem Grunde kann die Gesamtmenge der Chlorsäure beziehungsweise deren Kalisalz sich nicht beim Eindampfen der Lösung gebildet haben, sondern der größte Theil derselben mußte schon in dem entfärbten Chlorwasser enthalten gewesen sein.

Wie eingangs erwähnt, war hier das Chlorwasser in verschlossenen Röhren dem Einflufs der träge wirkenden Wintersonne und zwar bei so niedriger Temperatur ausgesetzt, dafs dasselbe öfters gefror. Trotzdem, dafs bei dem im vorigen Jahre angestellten Versuch das Chlorwasser unter dem Einflusse des intensiven Lichtes der Julisonne in weit kürzerer Zeit zersetzt und dabei in einem offenen Gefäfs der Diffusion gegen Luft unterworfen war, fanden sich die Mengen der Zersetzungsproducte nahezu im gleichen Verhältnifs.

Zersetzung im Winter :

I. Auf 1 Mol. HClO_2 8,66 Mol. HCl .

II. " 1 " " 8,84 " "

Zersetzung im Sommer :

I. Auf 1 Mol. HClO_2 8,60 Mol. HCl .

II. " 1 " " 8,90 " "

Aus diesen Versuchen folgt, dafs die Zersetzung des Chlorwassers selbst unter verschiedenen Umständen annähernd nach der Gleichung :

erfolgt.

Zu der Bestimmung der unterchlorigen Säure bei Anwesenheit der Chlorsäure kann das jodometrische Verfahren eingeschlagen werden, wenn die Concentration der Lösung passend gewählt ist. Versuchen zufolge fand eine Zersetzung der Jodkaliumlösung nicht statt, wenn in 100 cbcm der Flüssigkeit 0,20 g HClO_2 neben 0,80 g HCl enthalten waren, ebenso bei einem Gehalt von 0,30 g KClO_3 , 0,15 g H_2SO_4 und 0,80 g HCl in 100 cbcm Flüssigkeit.