

146. S. Tanatar: Das Verhalten der Halogensauerstoffsäuren dem Wasserstoffhyperoxyd gegenüber.

(Eingegangen am 22. März.)

Halogenen, Ozon und manchen Sauerstoffverbindungen gegenüber, besonders solchen, die lose gebundenen Sauerstoff enthalten, ist Wasserstoffsuperoxyd, wie bekannt, ein energisches Reductionsmittel. In dieser Gruppe von Reactionen des Wasserstoffsuperoxyds werden gewöhnlich die beiden zusammen wirkenden Körper reducirt. Ein solches Verhalten ist dem Wasserstoffsuperoxyd eigenthümlich. Nur die Zersetzung der unterchlorigen Säure durch Oxyde des Kobalts und einiger anderer Metalle ist einigermaassen der Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf dieselben Oxyde analog. Zur Erklärung dieser Reactionen des Wasserstoffsuperoxyds sind Hypothesen aufgestellt worden von Schönbein¹⁾, Traube²⁾, Bayley³⁾ und Berthelot⁴⁾. Die zuletzt genannten beiden Forscher erklären die reducirende Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds durch die Annahme, dass bei der Einwirkung dieses kräftigen Oxydationsmittels die höchsten unbeständigen Oxyde entstehen, die sich dann unter Sauerstoffabgabe zersetzen. Wenn das entstandene sauerstoffärmere Product wieder durch Wasserstoffsuperoxyd oxydirt werden kann, so werden kleine Mengen der Substanz viel Wasserstoffsuperoxyd zersetzen. So erklärt sich in manchen Fällen die anscheinend katalytische Wirkung mancher Körper auf Wasserstoffsuperoxyd.

Mit Rücksicht auf diese Erklärung ist es von Interesse, die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Halogensauerstoffsäuren und ihre Salze zu untersuchen, um der Frage näher zu treten, ob der Sauerstoffabspaltung immer die Bildung höherer Oxyde vorangeht. Unterchlorige Säure und ihre Salze, sowie die entsprechenden Verbindungen des Broms und Jods, reagiren mit Wasserstoffsuperoxyd wie Ozonide, das heisst: es entwickelt sich stürmisch Sauerstoff, und die beiden auf einander wirkenden Körper werden reducirt⁵⁾. Man muss annehmen, dass eins der Agentien zur höchsten, sehr unbeständigen Oxydationsstufe oxydirt wird, die sich unter der Versuchsbedingung zersetzt. Die höchste bekannte Oxydationsstufe des Chlors ist nun die Ueberchlorsäure. Diese Säure ist aber in wässriger

¹⁾ Ozonide und Autozonide; vergl. auch Richarz, diese Berichte 21, 1675.

²⁾ Diese Berichte, mehrere Abhandlungen.

³⁾ Philosoph. magaz. 5, 7—126.

⁴⁾ Ann. chim. phys. [5] 21, 146; Compt. rend. 90, 572.

⁵⁾ Lunge, diese Berichte 1886.

Lösung sehr beständig. Sollte vielleicht ein noch höheres Oxyd entstehen (HClO_5), das sich in Chlorwasserstoff und Sauerstoff zersetzt?

Auf reines Kaliumperchlorat wirkt 3-procentiges Wasserstoffsuperoxyd in der Kälte und beim Erwärmen garnicht ein. Bei wochenlangem Stehen in der Kälte bemerkt man nur eine langsame Zersetzung des Superoxyds. Beim Erwärmen mit Kaliumperchlorat zersetzt sich Wasserstoffsuperoxyd nicht merklich schneller, als für sich allein; das Perchlorat wird dabei nicht reducirt: es bildet sich keine Spur von Salzen der Chlorsäure, unterchloriger Säure und Salzsäure. In alkalischer Lösung, in Gegenwart von Pottasche oder Aetzkali, wird nur das Wasserstoffsuperoxyd rasch zersetzt, aber das Kaliumperchlorat bleibt unverändert. Auf freie Ueberchlorsäure in wässriger Lösung wirkt Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls nicht¹⁾; sogar bei längerem Kochen bildet sich kein Chlorwasserstoff. Auch konnte ich eine weitere Oxydation der Ueberchlorsäure in keinem Falle bemerken.

Es war zu erwarten, dass Kaliumchlorat leicht durch Wasserstoffsuperoxyd in Perchlorat übergeführt wird, da diese Oxydation ein exothermischer Process ist, der durch den elektrolytischen Sauerstoff leicht ausgeführt wird²⁾. Thatsächlich wirkt das Superoxyd auf Kaliumchlorat weder in der Kälte noch beim Erwärmen ein: es erfolgt weder Oxydation noch Reduction. Zusatz von Alkali ändert daran nichts, ausser dass das Superoxyd sich rasch zersetzt.

Zur Erklärung der Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf unterchlorige Säure und ihre Salze kann man also nicht annehmen, dass letztere sich oxydirt, denn die ihr folgenden Oxydationsstufen sind dem Superoxyd gegenüber sehr beständig. Es bleibt die Annahme übrig, dass Wasserstoffsuperoxyd unter Reduction der unterchlorigen Säure oxydirt wird und die entstehende, sehr zersetzliche Verbindung Sauerstoff abspaltet. Es ist bekannt, dass die Entfärbung des Chämäleons durch Wasserstoffsuperoxyd bei -12° ohne Gasentwicklung stattfindet. Berthelot erklärt diese Thatsache, indem er annimmt, dass eine sauerstoffreiche Verbindung des Wasserstoffs entsteht. Brühl³⁾ vermuthet auch die Existenz eines solchen Oxyds, das bei seinen Experimenten einmal eine fürchterliche Explosion verursacht hat. Nimmt man die Bildung dieses Wasserstoffoxyds an, so ist das verschiedene Verhalten der Ueberchlorsäure und chlorsauren Salze im Vergleich mit dem Verhalten der unterchlorigen Säure dem Wasserstoffsuperoxyd gegenüber verständlich. Die letztere Säure wirkt energischer oxydirend und kann also Wasserstoffsuperoxyd eher oxydiren.

¹⁾ Vergl. Fairley, Jahresber. 1874, 210.

²⁾ Stadion. Dammer, Handb. 1, 514. ³⁾ Diese Berichte 28, 2857.

Ueberjodsäure und ihre Salze verhalten sich zum Wasserstoffsuperoxyd ganz anders als HClO_4 . Ueberjodsäure giebt ein Atom Sauerstoff ab und geht in Jodsäure über. Jodsäure ist dem Wasserstoffsuperoxyd gegenüber beständig. Ich habe das schwerlösliche Natriumsalz der Ueberjodsäure ($\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}_9$) genommen. Behandelt man dieses Salz mit Wasserstoffsuperoxyd, so findet sogleich in der Kälte stürmische Entwicklung von Sauerstoff statt. Es entsteht aber kein Jodkalium. Man könnte glauben, dass nur das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt wird, weil das Salz $\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}_9$ stark alkalisch reagirt. Aber in mit Schwefelsäure stark angesäuerter Lösung verläuft die Reaction ebenso, und es entstehen dieselben Producte. Die Bildung der Jodsäure ist dadurch bewiesen, dass ich das schwerlösliche Baryumsalz — $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$ — bekommen und analysirt habe:

$\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$. Ber. Ba 28.18. Gef Ba 28.15, 28.03.

In saurer wie alkalischer Lösung geht also Ueberjodsäure bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd in Jodsäure über. Daraus ist zu schliessen, dass Jodsäure durch Wasserstoffsuperoxyd nicht verändert wird. Directe Versuche haben das bestätigt; aber es hat sich ergeben, dass das Superoxyd dabei sich rasch unter stürmischer Entwicklung von Sauerstoff zersetzt. Sowohl freie Jodsäure wie ihr Natriumsalz bewirken die Zersetzung des Superoxyds. Um die Zersetzung in diesem Falle zu erklären, ist es nöthig anzunehmen, dass die Jodsäure zuerst theilweise oxydirt und in Ueberjodsäure übergeführt wird; dann oxydirt sich Wasserstoffsuperoxyd auf Kosten der Ueberjodsäure unter Rückbildung von Jodsäure. Man kann nicht sagen, dass diese Erklärung befriedigend ist. Es ist noch zu bemerken, dass nach thermochemischen Daten¹⁾ Ueberjodsäure viel schwächer oxydirend wirken soll, als chlorsaures Kalium.

Auf Bromsäure wirkt Wasserstoffsuperoxyd reducirend; unter Sauerstoffentwicklung entsteht Bromwasserstoff und etwas Brom, da Wasserstoffsuperoxyd Bromwasserstoff oxydirt.

Odessa, $\frac{22. \text{ März}}{3. \text{ April}}$, 1899.

¹⁾ Ostwald, Allgem. Ch. 2, 105—117.