

Photo-Oxydation von Chloroform im tropischen Sonnenlicht

Von K. P. CHATTERJI und N. R. DHAR¹⁾

Es ist bekannt, daß Chloroform sich beim Aufbewahren in gewöhnlichen Glasflaschen zersetzt. Zu dem frisch destillierten Chloroform ($d = 1,498$) muß als Konservierungsmittel so viel absoluter Alkohol zugesetzt werden, daß die Dichte auf 1,485 bis 1,487 herabgeht. Man tut dies, weil Chloroform unter dem Einfluß des Lichtes eine langsame Oxydation durch Luft erleidet, wobei sich Chlor und das giftige Phosgen bilden, auf die manche Unglücksfälle zurückgeführt worden sind. In Gegenwart von 2% Alkohol hält sich Chloroform fast unoxydiert im diffusen Licht.

DHAR²⁾ hat gezeigt, daß Reduktionsmittel als negative Katalysatoren bei Oxydationsreaktionen wirken können und daher ist auch Äther an Stelle von Alkohol verwendbar.

Wir haben die Oxydation von reinem Chloroform durch Luft im tropischen Sonnenlicht untersucht.

Glasflaschen von 100 cm³ Inhalt mit Glasstopfen wurden mit einem seitlichen Rohr versehen. Ein gemessenes Volumen von Chloroform wurde in die Flasche gebracht, welche man dann gut verschloß und der Mittagssonne aussetzte. Vielfach wurde auch ein Blindversuch ausgeführt, indem man ein Gefäß ähnlicher Größe mit derselben Menge Chloroform, das aber durch schwarzes Papier lichtdicht abgeschlossen war, neben das Versuchsgefäß setzte.

Das Chloroform wurde hergestellt aus einem Gemisch von Chloralhydrat und reiner Natriumhydroxydlösung. Es wurde destilliert und in kleinen Flaschen mit Glasstopfen, die bis oben gefüllt waren, aufbewahrt. Die Flaschen waren in ein schwarzes Tuch gewickelt und standen im Dunkeln. Besondere Sorge wurde darauf verwendet, Verluste zu vermeiden und die Gleichförmigkeit der Bedingungen bei den verschiedenen Reihen aufrechtzuerhalten. Die Ergebnisse waren ziemlich reproduzierbar, besonders im Hinblick darauf, daß die Re-

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript übersetzt von J. KOPPEL-Berlin.

²⁾ N. R. DHAR, Proc. K. Akad. Wetensch. Amsterdam. **23** (1921), 1074; vgl. MOUREU, DUFRAISSE, Compt. rend. **175** (1922), 127.

aktion heterogen ist. Es sollen nun einige Versuche geschildert werden. Zwei Flaschen mit je 5 cm³ Chloroform, von denen die eine als Blindversuch diente, wurden im Juni der Mittagssonne ausgesetzt. Die Temperatur lag zwischen 40° und 45°. Nachdem die Flaschen bestimmte Zeiten belichtet waren, brachte man sie ins Zimmer, und führte durch Abkühlung durch die Seitenrohre eine Kaliumjodidlösung ein. Das freigemachte Jod wurde dann mit Natriumthiosulfat titriert. Dann wurde das Gemisch auf ein bestimmtes Volumen gebracht und die darin vorhandene Säure mit Natriumcarbonat titriert. Aus den Analysen wurden die Beträge an Chlor und Chlorwasserstoff berechnet. Die verschiedenen Reihen waren jedoch von verschiedenen Tagen. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse.

Reihe 1		
5 cm ³ Chloroform; Belichtung 1 Stunde		
	Gebildetes HCl	Gebildetes Chlor
Blindvers. (dunkel)	0,0003 g	0,0010 g
Im Licht (Mittel)	0,0885 g	0,0045 g
Reihe 2		
5 cm ³ Chloroform; Belichtung 3 Stunden 30 Min.		
Blindvers. (dunkel)	0,0000 g	0,0014 g
Im Licht (Mittel)	0,1025 g	0,0035 g
Reihe 3		
5 cm ³ Chloroform; Belichtung 3 Stunden 45 Min.		
Blindvers. (dunkel)	0,0002 g	0,0016 g
Im Licht	0,1165 g	0,0078 g
{ Nr. 1		
{ Nr. 2	0,1081 g	0,0064 g

Bei allen aufgeführten Versuchen zeigte sich, daß die neutralisierte Mischung wieder sauer wurde; die Titrationsen mußten so lange fortgeführt werden, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer war. In der Annahme, daß diese Erscheinung zurückzuführen wäre auf Carbonylchlorid, das sich langsam in Wasser zersetzte, wurde bei der nächsten Reihe überschüssiges Natriumhydroxyd in der üblichen Weise zugesetzt, wobei man aber diesmal kein Kaliumjodid anwandte. Der Überschuß an Natriumhydroxyd wurde zurücktitriert und der Verbrauch auf Kohlenwasserstoff berechnet.

Reihe 4	
5 cm ³ Chloroform; Belichtungsdauer 2 Stunden 40 Min.	
1. 0,146 g HCl	2. 0,143 g HCl

Die Ergebnisse sind ziemlich übereinstimmend. Es ist zu bemerken, daß dieser Wert nicht aussagt, daß das Natriumhydroxyd vollständig durch Chlorwasserstoffsäure aufgenommen wurde. Ein Teil davon ist verbraucht worden durch COCl₂ und ein weiterer durch Chlor; welche

Reaktionsprodukte aber auch auftreten mögen, ihr Gesamtäquivalent in den beiden Flaschen war das gleiche und deswegen lag kein Mangel an Gleichmäßigkeit der eingehaltenen Verhältnisse vor.

Bei den folgenden Versuchen wurde Kaliumjodid in der üblichen Weise zugesetzt und das freigemachte Jod zuerst titriert. Dann fügte man Natriumhydroxydlösung hinzu und titrierte den Überschuß in zwei aliquoten Teilen mit Salzsäure zurück, wobei man Phenolphthalein oder Methylorange getrennt benutzte.

Dies Verfahren verwendete man, um nicht nur die verbrauchte Menge NaOH festzustellen, sondern auch die Menge an Natriumcarbonat, die durch Einwirkung von COCl_2 entstanden war. Wenn mit der Natriumhydroxydlösung c Grammole NaOH und d Grammole Na_2CO_3 zugesetzt werden (nach vorläufiger Bestimmung), und wenn die gemischten Zersetzungsprodukte a Grammole COCl_2 und b Grammole HCl enthalten, so werden diese $4a + b$ Grammole Natriumhydroxyd aufnehmen, so daß $(c - 4a - b)$ Grammole NaOH und $a + d$ Grammole Na_2CO_3 zurückbleiben. Demnach können die Mengen von COCl_2 und HCl in den Zersetzungsprodukten berechnet werden.

Reihe 5
3 cm³ Chloroform; Belichtung 2 Stunden

	Chlor in g	COCl_2 in g	HCl in g
1.	0,0035	0,028	0,060
2.	0,0030	0,030	0,065

Man sieht, daß die Menge von Chlor in den Zersetzungsprodukten, nämlich COCl_2 , Cl_2 und HCl, in dieser Reihe ungefähr 0,083 g beträgt, was ungefähr 2% der gesamten Chlormenge in den angewandten 3 cm³ Chloroform entspricht. Dies Ergebnis ist bemerkenswert und wird weiterhin besprochen werden.

Reihe 6
3 cm³ Chloroform; Belichtung 2 Stunden

	Chlor in g	COCl_2 in g	HCl in g
1.	0,003	0,013	0,085
2.	0,002	0,016	0,090

Im folgenden sind die Ergebnisse in proportionalen Grammolekeln angegeben.

Reihe 7.
3 cm³ Chloroform; Belichtung 3 Stunden

	Cl_2	COCl_2	HCl
Original	5,6	3,05	12,2
Blindversuch	3,1	0	13,2
Nr. 1	0,3	7,9	86,5
Nr. 2	0	10,1	96,2

Reihe 8

Die Zersetzungsprodukte sind in proportionalen Grammmolekeln angegeben,
berechnet als Chlor und HCl

3 cm³ Chloroform; Belichtung 3 Stunden

	Chlor	Andere Produkte, ber. als HCl
Original	1	8
Dunkelversuch	0,7	14
Nr. 1	0,1	33
Nr. 2	0	34

Reihe 9

3 cm³ Chloroform; Belichtung 1 Stunde im Nachmittagslicht

Original	0,14	0,9
Dunkelversuch	0,15	0,85
Nr. 1	0,5	15,1
Nr. 2	0,5	13,9

Reihe 10

3 cm³ Chloroform; Belichtung 3 Stunden

	Chlor	Carbonyl- chlorid	Chlor- wasserstoffe
Nr. 1	0,36	17,7	18,9
Nr. 2	0,34	17,8	18,8
Nr. 3 (undicht)	0,6	7,5	13

Reihe 11

3 cm³ Chloroform; Belichtung 3 Stunden

Flasche 1 war kleiner als die übrigen

Nr. 1	0,05	3,65	5,3
Nr. 2	0,46	14,2	27,1
Nr. 3	0,38	13,8	28,2
Nr. 4	0,40	12,5	31,5

Die obigen Ergebnisse sind bemerkenswert und zeigen entscheidend den ausgesprochenen Einfluß des Sauerstoffs.

Der Mechanismus der Reaktion muß verwickelt sein; im Hinblick auf die mitgeteilten Resultate sei versuchsweise eine Hypothese vorgebracht:

Bei Belichtung findet die folgende Reaktion statt: $\text{CHCl}_3 + \text{O} = \text{COCl}_2 + \text{HCl}$. Es folgen dann sekundäre Reaktionen, wie z. B. die thermische Zersetzung von COCl_2 in CO und Cl_2 , sowie das Verschwinden eines großen Teiles von diesem Chlor bei seiner Einwirkung auf Chloroform und auf Feuchtigkeit, wobei wieder HCl erzeugt wird. Mit Hilfe dieser Reaktionen können alle angeführten Resultate erklärt werden. Es werden im allgemeinen nur kleine Mengen von Chlor, aber große Mengen von Chlorwasserstoff gebildet werden. In den

Reihen 1 bis 3 ist die Menge des gefundenen Chlors gering, während die Menge von HCl (primär und sekundär gebildet) ziemlich groß ist. Reihe 4 zeigt beiläufig die fast augenblickliche Zersetzung von COCl_2 bei Zusatz von NaOH. Aus den Reihen 5, 6 und 7 lassen sich ähnliche Schlüsse ziehen. Man sieht auch, daß die Reihen 5 und 6 in sich übereinstimmen, wenngleich sie miteinander nicht verträglich sind. Dies muß zurückgeführt werden auf verschiedene Bedingungen der Erwärmung und der Belichtung. Die Chlormenge war praktisch dieselbe, aber in einem Falle war weniger HCl und mehr COCl_2 vorhanden als im anderen Fall. Augenscheinlich hatte eine umfangreichere Zersetzung von COCl_2 bei Reihe 6 stattgefunden und das freigemachte Chlor hatte auf Feuchtigkeit und Chloroform unter Bildung größerer Mengen HCl eingewirkt. Reihe 7 zeigt, daß in der Hitze COCl_2 praktisch völlig zersetzt wird. Die Reihen 8 und 9 lassen wie andere eine geringe Menge Chlor und größere Mengen von HCl erkennen. Die Reihen 10 und 11 bestätigen diese Schlüsse. Reihe 9 zeigt weiterhin die Wirkung einer Undichtigkeit; wenngleich die Mengen der anderen Stoffe sich sehr stark ändern, wird die Menge des Chlors nicht sehr beeinflußt. Reihe 11 zeigt den Einfluß der Gefäßgröße, nämlich den der vorhandenen Sauerstoffmenge.

CLOVER¹⁾ hat festgestellt, daß die Verbindung Dichlorocarbo-peroxyd CO_2Cl_2 gebildet wird, wenn Chloroform in Gegenwart von Luft diffussem Licht ausgesetzt wird. Im tropischen Sonnenlicht haben wir keine Andeutung für die Bildung einer solchen Verbindung erhalten.

KAILAN²⁾ beobachtete die Bildung von Hexachloräthan und eines amorphen rotbraunen festen Stoffes, wenn Chloroform längere Zeit den Strahlen des Radiums oder des ultravioletten Lichtes ausgesetzt wurde. Diese Produkte konnten wir nicht beobachten, wenn Chloroform 2—3 Stunden im tropischen Sonnenlichte stand. Weiterhin ist es wichtig festzustellen, daß bei 2—3stündiger Belichtung im Glasgefäß durch tropisches Sonnenlicht 2% Zersetzung stattfindet, während nach 3jähriger Behandlung mit Radiumstrahlen nur 1% Zersetzung von KAILAN beobachtet wurde.

Zusammenfassung

1. Die Photo-Oxydation von Chloroform in einem geschlossenen Gefäß beträgt bei tropischem Sonnenlicht etwa 2% in 2—3 Stunden.

¹⁾ CLOVER, Journ. Amer. Chem. Soc. 45 (1923), 3133.

²⁾ KAILAN, Monatsh. 38 (1917), 537.

2. Die Hauptreaktion besteht in der Bildung von HCl und COCl_2 .
3. Das Carbonylchlorid wird thermisch zersetzt unter Bildung von CO und Cl_2 .
4. Die größte Menge des Chlors verschwindet durch Einwirkung auf Chloroform und Feuchtigkeit, indem sich HCl bildet.
5. Demnach ist die gefundene Menge HCl sehr groß im Vergleich zu den Mengen der anderen Stoffe.
6. Die Menge des zurückbleibenden Chlors bleibt in kleinen Grenzen, obwohl die Mengen der anderen Produkte unter verschiedenen Beleuchtungs- und Erwärmungsbedingungen stark wechseln.

Allahabad (Indien), *University of Allahabad Chemical Laboratories*.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. April 1930.
