

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1900. Heft 28.

Ueber einige Eigenschaften des verflüssigten Chlors.

Von A. Lange, Nieder-Schöneweide.

Nach den früher von mir veröffentlichten¹⁾ für Ammoniak und schweflige Säure benutzten Methoden, habe ich nun auch das specifische Gewicht des verflüssigten Chlors bestimmt. Diese Bestimmungen waren von besonderem Interesse, weil Knietsch²⁾ über denselben Gegenstand eingehend gearbeitet und eine Tabelle der specifischen Gewichte des Chlors von -80° bis $+80^{\circ}$ aufgestellt hat, welche als Controle für die Genauigkeit meiner Arbeitsweise herangezogen werden konnte.

Während Knietsch die specifischen Gewichte unter 36° in der üblichen Weise dadurch bestimmte, dass er die verschiedenen Höhen, welche die gleiche Flüssigkeitsmenge bei verschiedenen Temperaturen in einem calibrierten Rohre einnahm — unter Berücksichtigung des gasförmigen Restes — genau beobachtete, schloss er zur Bestimmung der specifischen Gewichte bei Temperaturen über 40° das verflüssigte Chlor in ein weites Glasrohr zugleich mit einem genauen Aräometer ein und las nun direct die specifischen Gewichte ab. Obgleich für die annähernde Genauigkeit der nach der letzteren Methode gefundenen Werthe der Umstand spricht, dass die Form verändernden Kräfte sich gegenseitig aufheben — denn der Vergrößerung des Volumens des Aräometers durch Temperatursteigerung steht eine Verminderung durch den Druck gegenüber — dürfte sich nach Knietsch die Genauigkeit nicht weiter als bis auf die zweite Decimale erstrecken, während die nach der anderen Methode ausgeführten Bestimmungen bis auf die dritte Decimale genau sein sollen.

Des besseren Verständnisses wegen wiederhole ich kurz das Princip meiner Bestimmungsmethoden. Wenn ein Gefäß, dessen Inhalt genau bekannt ist, mit einer ebenfalls bekannten Gewichtsmenge verflüssigten Gases gefüllt ist, so wird beim Erwärmen desselben die Flüssigkeit sich all-

mählich ausdehnen und schliesslich den ganzen Raum ausfüllen. Ist dieser Punkt erreicht, so wird bei weiterem Erwärmen die bisher beobachtete langsame Drucksteigerung in eine erheblich schnellere übergehen. Durch Unterbrechung der Erwärmung bei Eintritt der rascheren Drucksteigerung stellt man also für die jedesmalige Füllung die Temperatur fest, bei welcher das Gefäß vollständig mit Flüssigkeit angefüllt war und kann aus dem bekannten Gewicht und Volumen das jener Temperatur zukommende specifische Gewicht des verflüssigten Gases berechnen. Für niedere Temperaturen ist die weniger genaue Bestimmung gewählt, dass aus dem bei sehr niedrig liegender Temperatur gefüllten Gefäß durch allmähliches Erwärmen bis auf die Versuchstemperatur die überschüssige Flüssigkeit in ein damit verbundenes, unter etwas höherem Druck stehendes Gefäß übergedrückt wurde. Bezüglich der Ausführung der Bestimmungen verweise ich auf die vorher angegebenen Arbeiten über Ammoniak und schweflige Säure. Bemerken will ich nur, dass sich bei den Bestimmungen des specifischen Gewichtes von flüssigem Chlor, für welche die raschere Drucksteigerung benutzt wurde, trotzdem die Luft aus dem Manometerrohre durch Eintropfen von flüssigem Chlor nach Möglichkeit entfernt war, stets etwa 1° unter der beobachteten Endtemperatur ein Hin- und Herschwanke des Manometers um etwa 0,5 Atm. zeigte, dass dieses Schwanken aber allmählich wieder aufhörte, der Manometerzeiger scheinbar ruhig stand und eine genaue Ablesung der durch den Flüssigkeitsdruck bedingten Drucksteigerung stets möglich war. In der folgenden Tabelle 1 habe ich die erhaltenen Resultate wie früher zusammengestellt. Die für die Versuchsreihen 1, 2 und 4 benutzte Bombe hatte bei 15° einen Inhalt von 1,1764 l, die für die dritte Reihe benutzte 1,1801 l. In der Tabelle ist der für die Temperatur und den Druck jedesmal berechnete Inhalt angegeben.

Aus den direct gefundenen specifischen Gewichten habe ich dieselben für Temperaturunterschiede von 5° zwischen -50° und $+100^{\circ}$ berechnet. Dabei ist der für $7,5^{\circ}$ gefundene Werth als richtig angenommen worden und die übrigen sind nach der stetig

¹⁾ Zeitschr. für die ges. Kälteindustrie 1898, 39; Chem. Ind. 1898, 191; Zeitschr. f. angew. Chemie 1899.

²⁾ Liebig's Annal. der Chemie, 259, 100.

steigenden Curve der Ausdehnungscoefficienten corrigirt worden. Die Correction, aus der Summe der Quadrate berechnet, betrug für die erste Versuchsreihe $\pm 0,0012$, für die zweite $\pm 0,0008$, für die dritte $\pm 0,0009$ und für die vierte $\pm 0,0022$. Aus den specifischen Gewichten ist die Volumenänderung der Flüssigkeit für die einzelnen Temperaturen berechnet, ausgehend von dem Volumen bei 0° als Einheit. Die Ausdehnungscoefficienten sind bezogen auf die Volumina beim Anfange der Temperatursteigerungen.

Tabelle 1.

Temperatur $^\circ$	Überdruck Atm.	Füllung der Bombe kg Cl ₂	Inhalt der Bombe l	specifisches Gewicht
16,6	9,8—10,4	1,6703	1,1769	1,4192
26,2	7,6—9	1,6363	1,1772	1,3900
35,6	10—11	1,6029	1,1777	1,3610
44,2	12,5—13,5	1,5695	1,1782	1,3321
52,7	15,4—16	1,5358	1,1787	1,3029
62,5	19,2—19,6	1,4964	1,1793	1,2689
69,6	23—23,5	1,4656	1,1798	1,2422
74,0	25—26	1,4470	1,1801	1,2262
77,8	27,5—28	1,4288	1,1803	1,2105
81,7	30—30,5	1,4100	1,1806	1,1943
85,4	32—32,5	1,3919	1,1808	1,1788
90,9	36—37	1,3644	1,1813	1,1550
94,2	38—39	1,3465	1,1815	1,1396
22,7	6,8—7,4	1,6491	1,1770	1,4011
32,4	9—10	1,6156	1,1776	1,3719
41,3	11,5—12	1,5819	1,1780	1,3429
49,9	14,4—14,7	1,5477	1,1786	1,3132
58,3	17,2—17,6	1,5152	1,1790	1,2851
7,5		1,7078	1,1800	1,4473
21,4	6,8—7,4	1,6598	1,1807	1,4058
31,2	9,4—10	1,6256	1,1812	1,3762
40,2	11,6—12	1,5919	1,1817	1,3474
47,1	13,4—14,4	1,5664	1,1821	1,3251
55,4	16,4—17,2	1,5325	1,1826	1,2959
63,5	19,6—20	1,4994	1,1831	1,2673
66,2	22,7—23,5	1,4884	1,1833	1,2578
70,3	24—24,5	1,4686	1,1836	1,2408
76,5	26,7—27,2	1,4399	1,1839	1,2162
83,4	30,5—31	1,4079	1,1844	1,1887
87,2	33—33,5	1,3885	1,1847	1,1720
92,5	37—38	1,3621	1,1851	1,1493
96,2	43—44	1,3441	1,1856	1,1337
+ 6,6		1,7015	1,1762	1,4466
+ 0,7		1,7199	1,1759	1,4626
— 5,2		1,7403	1,1757	1,4802
— 10,5		1,7583	1,1753	1,4960
— 12		1,7608	1,1752	1,4980
— 16,8		1,7777	1,1750	1,5129
— 22		1,7957	1,1748	1,5285
— 30		1,8166	1,1744	1,5468
— 42		1,8536	1,1739	1,5790
— 44,5		1,8571	1,1738	1,5821
— 44,8		1,8572	1,1738	1,5822
— 45,8		1,8616	1,1738	1,5859

Aus der Tabelle 2 ist ersichtlich, dass der Ausdehnungscoefficient des verflüssigten Chlors ebenso wie derjenige der schwefligen Säure zwar stetig, aber nur langsam wächst,

dass also nicht, wie beim Ammoniak, von einer Beobachtungstemperatur anfangend, ein auffallend schnelleres Steigen desselben bemerkbar ist. Etwa bei 90° ist die Ausdehnung des verflüssigten Chlors so gross geworden wie die der Gase. Während flüssige Kohlensäure und Stickoxydul sich schon bei 0° stärker ausdehnen als Gase, zeigt Ammoniak diese Eigenschaft erst bei etwa 65° , Chlor bei 90° und schweflige Säure bei 95° .

Tabelle 2.

Temperatur $^\circ$	specifisches Gewicht	Volumen- änderung $v_0 = 1$	mittlerer Ausdehnungs- coefficient	specifisches Gewicht nach Knietzsch
— 50	1,5950	0,9207		1,5945
— 45	1,5829	0,9277	0,00151	1,5830
— 40	1,5709	0,9348	0,00153	1,5720
— 35	1,5589	0,9420	0,00155	1,5589
— 30	1,5468	0,9494	0,00158	1,5485
— 25	1,5342	0,9572	0,00162	1,5358
— 20	1,5216	0,9651	0,00165	1,5230
— 15	1,5088	0,9733	0,00169	1,5100
— 10	1,4957	0,9818	0,00175	1,4965
— 5	1,4823	0,9907	0,00181	1,4830
0	1,4685	1,0000	0,00187	1,4690
5	1,4545	1,0096	0,00192	1,4548
10	1,4402	1,0196	0,00199	1,4405
15	1,4257	1,0300	0,00205	1,4273
20	1,4108	1,0409	0,00212	1,4118
25	1,3955	1,0523	0,00219	1,3984
30	1,3799	1,0642	0,00226	1,3815
35	1,3640	1,0766	0,00234	1,3683
40	1,3477	1,0896	0,00242	1,3510
45	1,3311	1,1032	0,00250	
50	1,3141	1,1175	0,00259	1,3170
55	1,2967	1,1325	0,00268	
60	1,2789	1,1482	0,00278	1,2830
65	1,2607	1,1648	0,00289	
70	1,2421	1,1823	0,00301	1,2430
75	1,2228	1,2009	0,00314	
80	1,2028	1,2209	0,00333	1,2000
85	1,1821	1,2423	0,00351	
90	1,1602	1,2657	0,00376	
95	1,1374	1,2911	0,00402	
100	1,1134	1,3189	0,00430	

In die Tabelle habe ich die von Knietzsch berechneten specifischen Gewichte mit aufgenommen, um zu zeigen, dass meine Resultate mit denen von Knietzsch recht gut übereinstimmen. Etwas grössere Unterschiede finden sich nur zwischen 35 und 60° , aber selbst für diese Temperaturen dürfte die Genauigkeit der Knietzsch'schen Untersuchungen mindestens so weit gehen, wie er angiebt.

Erhitzt man die mit flüssigem Chlor gefüllte Bombe über den für die Bestimmung des specifischen Gewichtes benutzten Punkt, bei dem sie ganz mit Flüssigkeit angefüllt war, so tritt zwar ein rascheres Wachsen des Druckes als vorher ein, wo lediglich der Druck des gesättigten Gases angezeigt

wurde, er steigt aber auch nicht gefährdend schnell, weil nur der Quotient aus der Ausdehnung und Zusammendrückung der Flüssigkeit zur Erscheinung kommt. Wenn also der Ausdehnungscoefficient des flüssigen Chlors für die Beobachtungstemperatur bekannt ist, muss man aus der für einen nicht zu kleinen Temperaturunterschied beobachteten Drucksteigerung den Zusammendrückbarkeitscoefficienten berechnen können unter Berücksichtigung des der Temperaturerhöhung entsprechenden höheren Druckes des gesättigten Chlorgases. Die folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der Beobachtungen und Berechnungen.

Tabelle 3.

Temperatur	Beobachteter Druck	Drucksteigerung für 1° C.	Berechneter Druck	Zusammendrückbarkeits-Coefficient
°	Atm.	Atm.	Atm.	
33,5	12			
34,0	16		17,3	
34,5	21		22,7	
35,0	26		28	
35,5	31		33,4	
36,0	36,5		38,7	
36,5	42		44,1	
37,0	47,5		49,4	
37,5	53		54,8	
37,9	59		59,1	
37,3	52,5	10,7	52,7	0,000 225
62,9	21,7			
63,4	24,3		25,8	
63,9	28,5		30,0	
64,4	32,5		34,1	
64,9	36,5		38,3	
65,4	40,5		42,4	
65,9	44,5		46,6	
66,4	49,2		50,7	
66,9	55	8,3	54,9	0,000 366
89,6	37			
90,0	39,5		39,7	
90,5	43		43,1	
91,0	46,5		46,5	
91,5	50,2		49,9	
92,0	52,5		53,3	
92,5	55,5		56,7	
93,0	58		60,1	
93,3	62	6,8	62,1	0,000 637

Eine Zusammenstellung der bisher für schweflige Säure, Ammoniak und Chlor erhaltenen Resultate dürfte nicht uninteressant sein.

Schweflige Säure		Ammoniak		Chlor	
Temperatur °	Zusammendrückbarkeits-Coefficient	Temperatur °	Zusammendrückbarkeits-Coefficient	Temperatur °	Zusammendrückbarkeits-Coefficient
14,4	0,000 132	14,6	0,000 130		
		36,8	0,000 183	35,4	0,000 225
66,8	0,000 271	65,7	0,000 317	64,9	0,000 366
90,0	0,000 467			91,4	0,000 637

Bei der Beobachtung der Drucksteigerungen sind keine Anomalien, wie bei den Versuchen mit schwefliger Säure, beobachtet worden. Selbst bei den höchsten Versuchstemperaturen waren die beobachteten Drucksteigerungen, wie aus Tabelle 3 ersichtlich, durchweg so hoch, wie aus der durchschnittlichen Druckerhöhung erwartet werden musste. Es war also anzunehmen, dass eine chemische Einwirkung des Chlors auf das Eisen der Bombe nicht stattgefunden habe. Als aber nach Beendigung einer bis 94° geführten Versuchsreihe die Bombe aufrecht stehend durch Öffnen des Ventiles entleert und längere Zeit auf 15° im Wasserbade erwärmt worden war, wog dieselbe unter der Berücksichtigung, dass sie jetzt noch mit 3,7 g Chlorgas angefüllt sein musste, 3,3 g mehr als zu Anfang der Versuche. Beim Auspülen der Bombe mit Wasser wurde zunächst Eisenchloridlösung, die natürlich durch Berührung mit den metallischen Wänden der Bombe stark oxydulhaltig geworden war und einen grünlich-gelben Niederschlag absetzte und zuletzt eine von ausgeschiedenem Eisenoxyd roth gefärbte Flüssigkeit erhalten. Das Metallventil zeigte sich nicht angegriffen. Kupfer konnte auch in der ausgespülten Flüssigkeit nicht nachgewiesen werden. Das Gewicht der vollkommen gereinigten Bombe war um 30 g geringer geworden, als zu Anfang der Versuchsreihe.

Es hatte also ein Angriff des Chlors auf Eisen stattgefunden und es war von Wichtigkeit, die Temperatur festzustellen, bei welcher derselbe etwa beginnt. Zu dem Zwecke wurde die mit Chlor gefüllte Bombe durch Öffnen des Ventiles aufrecht stehend entleert, längere Zeit im Wasserbade bei einer Temperatur von 15° erhalten und nach dem Schliessen des Ventils und sorgfältigem Trocknen gewogen. Dieselben Operationen wurden wiederholt, nachdem die bei der Endtemperatur stets mit flüssigem Chlor ganz angefüllte Bombe auf 40,2°—63,5°—83,4°—96,2° erhitzt worden war. Das Gewicht der 1,1801 l fassenden Bombe war für den luftleeren Raum auf 3,1966 kg festgestellt worden. Mit Chlorgas gefüllt wog dieselbe bei 15° 3,2004 g. Nachdem die Bombe mit flüssigem Chlor gefüllt worden war und die für die Bestimmung des spec. Gewichtes benutzten Drucksteigerungen bis 40,2° beobachtet worden waren, wurde der Inhalt durch Öffnen des Ventiles abgelassen und festgestellt, dass die mit Chlorgas von 15° gefüllte Bombe 3,2003 kg wog, dass also keine Gewichtszunahme eingetreten, also auch kein Angriff auf das Eisen stattgefunden habe. Die Bombe wurde von

neuem mit flüssigem Chlor gefüllt und bis auf 63,5° erwärmt. Nach dem Abblasen des Chlors ergab sich das Gewicht der mit Chlorgas von 15° gefüllten Bombe wiederum zu 3,2003 kg; es hatte also auch jetzt noch kein Angriff stattgefunden.

Auch nachdem die wieder mit flüssigem Chlor gefüllte Bombe bis auf 83,4° erhitzt worden war, war noch kein Angriff zu bemerken; die mit Chlorgas von 15° gefüllte Bombe wog 3,2004 kg. Als dann aber die von neuem mit flüssigem Chlor beschickte Bombe bis auf 96,2° erhitzt worden war, wog sie nach der Entleerung unter den früheren Bedingungen 3,2035 kg. Sie hatte also 3,1 g zugenommen. Aus den Beobachtungen ist demnach zu schliessen, dass Chlor bei Temperaturen von 90° und darüber auf Eisen einwirkt, wobei es, wie bei der schwefligen Säure, wahrscheinlich sein dürfte, dass der Angriff durch einen minimalen Wassergehalt bedingt ist.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass Knietsch gelegentlich seiner im Anfang erwähnten Untersuchungen eine ähnliche Beobachtung¹⁾ gemacht hat. Er bestimmte den Druck des flüssigen Chlors bei Temperaturen über 40° in einem eisernen U-förmigen Rohr, dessen einer Schenkel, auf den das mit Petrol bez. Toluol gefüllte Manometer aufgesetzt war, mit concentrirter Schwefelsäure, dessen anderer zum Theil mit reinem flüssigen Chlor gefüllt war. „Die Drucke über 100°,“ sagt Knietsch, „sind wahrscheinlich mit einem kleinen Fehler behaftet, weil bei diesen Temperaturen das Chlor unter dem Einflusse des Eisens mit dem Wasserstoff der Schwefelsäure geringe Mengen Salzsäure entwickelt, wodurch die Drucke etwas zu hoch gefunden werden. Man sieht nämlich bei längerem Verweilen des Apparates namentlich beim kritischen Punkte (146°), dass der Druck, wenn auch sehr langsam, sich steigert. Geht man nun auf 100° zurück, so findet man auch bei dieser Temperatur einen höheren Druck, als vorher. Lüftet man jedoch die Verschraubung und lässt etwas Gas entweichen, so ist Salzsäure erkennbar und der Druck geht bei 100° wieder auf den richtigen Werth zurück.“ Es hat also auch bei diesen Versuchen offenbar ein Angriff des Chlors auf das eiserne Rohr stattgefunden und die gleichzeitig vorhandene Schwefelsäure hat das entstandene Chlorid unter Bildung von Sulfat und Entbindung von Chlorwasserstoff zersetzt.

¹⁾ Lieb. Ann. d. Chem. 259, 111.

Zum Schluss noch einige Worte über die Transportsicherheit des flüssigen Chlors. Nach den Bestimmungen des § 50 des Reichsgesetzblattes, Anlage B, Ziffer XLVI der Verkehrsordnung vom 15. November 1892 darf flüssiges Chlor nur in Behältern aus Schweisseisen, Flusseisen oder Gussstahl zur Beförderung mittels Eisenbahn aufgeliefert werden. Diese Behälter müssen nach amtlicher Prüfung einen inneren Druck von 50 Atm. ohne bleibende Veränderung ihrer Form und ohne Undichtheit zu zeigen aushalten; alljährlich muss diese Prüfung wiederholt werden. Die höchste zulässige Füllung beträgt 1 kg flüssiges Chlor auf 0,9 l Fassungsraum des Behälters. Aus der letzten Bestimmung ergibt sich, dass flüssiges Chlor vom spec. Gewicht $\frac{1}{0,9} = 1,11$ das Gefäss vollständig erfüllen würde. Dieses Gewicht hat flüssiges Chlor aber erst über 100°. Da nun der Prüfungsdruck der Behälter nach den eben citirten Bestimmungen 50 Atm. beträgt und die Grenze, bis zu welcher ein vorschriftsmässig gefüllter Behälter ohne jede Gefahr erwärmt werden darf, nach allgemein üblicher Sicherheitsannahme zu $\frac{2}{3}$ des Probedruckes, d. h. zu 33 Atm. angenommen werden kann, so kann die Temperatur des flüssigen Chlors bis auf etwa 90° steigen, ehe diese Grenze erreicht wird. Während nach meinen früheren Untersuchungen die erlassenen Transportvorschriften bezüglich Füllung und Probedruck die gleiche Sicherheit für Ammoniak und schweflige Säure ergaben — beide können, wenn das Material der Behälter den vorgeschriebenen Probedruck aushält, ohne jede Gefahr auf ca. 65° erwärmt werden — sind die Bestimmungen für flüssiges Chlor noch weitergehend. Eine Explosionsgefahr kann, einwandfreie Metallcylinder vorausgesetzt, erst eintreten, wenn die mit der vorschriftsmässigen Maximalfüllung geladenen Behälter über 90° erhitzt werden.

Ueber die Abspaltung bez. den Ersatz der Sulfogruppen in Naphtalinderivaten durch nascirendes Chlor.

Von Wilhelm Vaubel.

Wie ich in meinen Arbeiten über das Verhalten von Benzolderivaten gegen nascirendes Brom¹⁾ theils durch eigene Versuche, theils mit Hülfe solcher von anderen Forschern nachgewiesen hatte, lässt

¹⁾ W. Vaubel. Journ. pr. Chem. 48, 75, 315; 49, 540; 50, 347, 367; 52, 417.