

neuem mit flüssigem Chlor gefüllt und bis auf $63,5^{\circ}$ 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 $83,4^{\circ}$ 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 $96,2^{\circ}$ 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 schwefeligen Säure, wahrscheinlich sein dürfte, dass der Angriff durch einen minimalen Wasser gehalt 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 aus halten; 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 ergiebt 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, einwandsfreie Metallzylinder 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.

sich die Sulfogruppe bei diesen Körpern in der o- und p-Stellung zur orientirenden Hydroxyl- oder Amidogruppe durch nascirendes Brom ersetzen. Versuche, die in gleicher Richtung mit Naphtol- und Naphylaminsulfosäuren angestellt wurden, lieferten ein negatives Resultat. Immerhin lässt sich die Bromirung der Naphtol- und Naphylaminsulfosäuren²⁾ theilweise zur Gehaltsbestimmung benutzen. Demgemäß scheint die Sulfogruppe im Naphthalinkern schwieriger zugänglich zu sein als im Benzolkern.

Dagegen haben die Untersuchungen ergeben, dass bei einigen Sulfosäuren der Ersatz der Sulfogruppen durch Chlor theilweise oder vollständig gelingt. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass zu der wässerigen Lösung der betreffenden Naphtol- bez. Naphylaminsulfosäuren Salzsäure gegeben wurde, dann wurde zum Kochen erhitzt und reichlich concentrirte Chloratlösung in kleinen Portionen zugesetzt. Der Versuch wurde ca. $\frac{1}{2}$ Stunde im Gange gehalten. Natürlich entwich ein grosser Theil des Chlors, ohne in Reaction treten zu können. Doch war die Entwicklung so stark, dass eine Umsetzung, wenn sie überhaupt möglich war, eintreten musste.

Das Verhalten der verschiedenen Naphtol- und Naphylaminsulfosäuren ermöglicht es, sie in drei verschiedene Classen zu theilen.

Die I. Classe umfasst solche, bei denen sich eine Sulfogruppe in o- oder p-Stellung zur OH- oder NH₂-Gruppe befindet, und also aus diesem Grunde eine Abspaltung eintritt. Hierzu gehören folgende untersuchte Säuren:

NH ₂ SO ₃ H SO ₃ H			Abgespaltene SO ₃ H.
1	4	0	100 Proc.
OH SO ₃ H SO ₃ H			
1	4	0	0
2	3	6	75 -
2	3	7	50 -
2	3	6	55 -
			25 -

Wie die Resultate zeigen, findet bei diesen Säuren in der o- und p-Stellung eine fast völlige Abspaltung der Sulfogruppe statt. Sicherlich lässt sich bei länger dauernder Einwirkung des nascirenden Chlors auch die Sulfogruppe der α -Naphtolsulfosäure 1:4 vollständig abspalten, wie dies bei der Naphylaminsulfosäure 1:4 der Fall ist. Dagegen scheinen die Sulfogruppen, welche nicht in demselben Kerne substituirt sind, in dem sich die Hydroxyl- bez. Amidogruppe befindet, nicht durch nascirendes

Chlor unter den von mir eingehaltenen Versuchsbedingungen vertretbar zu sein.

Als II. Classe von Naphylamin- und Naphtolsulfosäuren haben wir solche, bei denen eine Abspaltung der Sulfogruppe in o- und p-Stellung stattfinden könnte, aber aus noch näher zu erforschenden Gründen nicht stattfindet. Es sind dies folgende Säuren:

NH ₂	SO ₃ H	SO ₃ H
1	4	8
1	2	7
OH	SO ₃ H	SO ₃ H
1		8

Zu bemerken ist, dass die beiden Naphylaminsulfosäuren eine Ausscheidung geben, wodurch dieselben der weiteren Einwirkung des Chlors theilweise entzogen werden können. Jedoch war von gebildeter Schwefelsäure nichts zu bemerken.

Eine III. Classe von Säuren lässt direct durch die Stellung der Sulfogruppe zum OH und NH₂ vermuten, dass keine Abspaltung eintritt, was auch durch den Versuch bestätigt wurde. Von den hierher gehörigen Säuren wurden folgende untersucht:

NH ₂	SO ₃ H	SO ₃ H
1	8	0
1	3	7
1	3	8
2	5	0
2	6	8
OH	SO ₃ H	SO ₃ H
2	6	0
2	6	8

Bei NH₂ 1.3.7, sowie NH₂ 2.6.8 wurde geringe Ausscheidung von Ba SO₄ bei der Prüfung auf Schwefelsäure erhalten. Es ist zu vermuten, dass dieselbe von Verunreinigungen des betreffenden Ausgangsmaterials mit anderen Sulfosäuren herrührt.

Das Ergebniss dieser Untersuchung ist also dies, dass nur bei einzelnen Säuren die volle Wirkung der Hydroxyl- bez. Amidogruppe zum Ausdruck kommt, indem die Sulfogruppe in o- und p-Stellung durch nascirendes Chlor abgespalten werden kann. Bei anderen verhindern jedoch gewisse Gruppierungen die Abspaltung. Jedenfalls lässt sich dieses Verhalten nur in wenigen bestimmten Fällen analytisch verwerthen, wenn Verunreinigungen der einen oder anderer Säure in Frage kommen. Immerhin scheint mir die Kenntniss dieser Reaction nicht uninteressant allein schon in stereochemischer Hinsicht zu sein.

Darmstadt, Technische Hochschule.

²⁾ W. Vaubel. Chem. Ztg. 1893, 17, 1265 und 1897.