

Ähnlich liegen auch die Verhältnisse bei weinsäurehaltigen Rohmaterialien.

Ich bin mir wohl bewußt, daß man hinsichtlich der im vorstehenden behandelten Fragen nicht alle Punkte und alle vielleicht einmal vorkommenden Fälle im voraus genau regeln kann, immerhin dürfte durch Aufstellung allgemeiner Prinzipien und Anerkennung derselben durch den internationalen Kongreß die Möglichkeit geschaffen werden, für viele Fälle, in denen zurzeit Meinungsverschiedenheiten herrschen, die durch solche geschaffenen Schwierigkeiten zu vermeiden.

Die Reinheit des aus Kaliumpermanganat und Salzsäure dargestellten Chlors.

Von S. JUDD LEWIS und E. WEDEKIND.

(Mitgeteilt von E. Wedekind.)

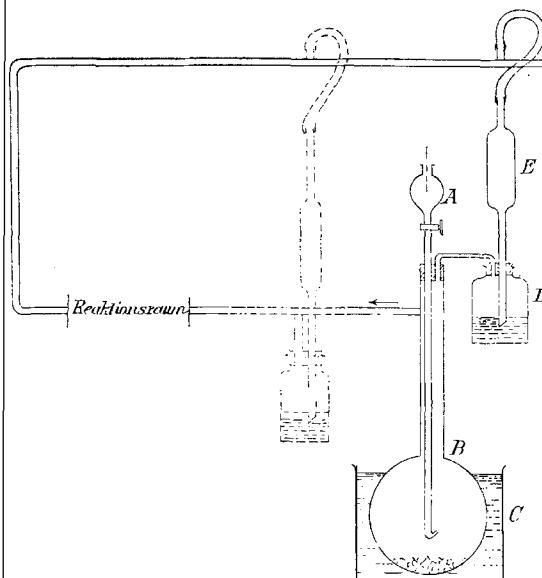
Eingeg. 9.2. 1909.

Gelegentlich einer analytischen Untersuchung von Zirkoniummetall, über welche demnächst berichtet werden soll, ergab sich die Notwendigkeit, über einen ganz konstanten Strom von reinem Chlor zu verfügen; im besonderen war es unerlässlich, Luft, Kohlendioxyd und andere sauerstoffhaltige Gase auszuschließen. Da die von uns für die angedeutete Untersuchung gewählte Versuchsanordnung an sich gestattete, die Bestandteile der Luft völlig fern zu halten, so erübrigte nur noch eine Prüfung des Chlorgases, das nach den verschiedenen üblichen Methoden gewonnen wird. Die gewöhnliche Methode, welche auf dem Erhitzen von Salzsäure mit Braunstein beruht, schien nicht in Frage zu kommen, da es bekanntlich schwierig ist, damit einen gleichmäßigen und regulierbaren Gasstrom zu erzielen. Dagegen erschien uns für unsere Zwecke die von C. Graebe¹⁾ angegebene Bereitungsweise sehr aussichtsvoll; dieselbe besteht in der Einwirkung von starker Salzsäure auf krystallisiertes Kaliumpermanganat. Die Methode hat den Vorzug, einen regelmäßigen Gasstrom zu liefern; auch gibt Graebe an, daß das so gewonnene Chlor frei von Chloroxyden sei. Da sich indessen aus der Mitteilung des genannten Forschers nicht entnehmen läßt, ob das aus Permanganat dargestellte Chlor auch frei von Spuren von Sauerstoff und Oxyden des Chlors ist, so erschien es angezeigt, in eine Prüfung nach dieser Richtung einzutreten, bevor das nach Graebe dargestellte Chlor zur Untersuchung des Zirkoniummetalls verwendet wurde.

Bevor wir die Methode unserer Prüfung und ihre Ergebnisse mitteilen, sei in Kürze die von uns für die Chlorbereitung gewählte Versuchsanordnung angegeben, welche im wesentlichen aus nachstehender Figur zu ersehen ist.

Salzsäure vom spez. Gew. 1,16 läßt man aus dem Tropftrichter A auf Permanganatkristalle tropfen, welche sich in der Flasche B befinden, die

ihrerseits in der Schale C durch kaltes Wasser gekühlt wird. Die mit konz. Schwefelsäure beschickte Ventilflasche D wird durch Heben oder Senken der Pipette E betätigt. Beim Heben derselben entweicht das Gas durch die Pipette in die freie Luft, so daß der Gasstrom nicht mehr durch das eigentliche Ableitungsrohr fließt, vorausgesetzt, daß in demselben oder in dem sich anschließenden Reaktionsraum ein gewisser Widerstand vorhanden ist; beim Senken der Pipette in die Flüssigkeit kann das Gas nicht durch die Ventilflasche²⁾ hindurchgehen, aber wenn man sorgfältig die Höhe einstellt, wird jedes größere Anwachsen des Drucks in dem Ableitungsrohr bzw. im Reaktionsraum vermieden, da der Überschuß des Gases durch die Pipette entweicht. Auf diese Weise steht der Gasstrom unter volliger Kontrolle. Beim Schließen des Hahnes am Tropftrichter A hört die Entwicklung des Chlors ziemlich bald auf, aber niemals ganz, solange die Säure nicht völlig verzehrt ist. Wie bald das geschieht, hängt von dem Stande



der Reaktion und von der Substanzmenge ab, die zur Zeit des Abstellens des Säurezuflusses noch vorhanden war. Die für gewöhnliche Versuchszwecke geeigneten Mengen per Stunde sind 10—15 g Permanganat und so viel Salzsäure, als die gewünschte Geschwindigkeit des Gasstromes erfordert (40—80 ccm). Auf diese Weise kann ein konstanter Chlorstrom ohne jede Unterbrechung erhalten werden, und zwar stets in der wünschenswerten Geschwindigkeit.

Die Reinheit des Chlors aus Permanganat konnte folgendermaßen nachgewiesen werden:

1. Wenn Chlorperoxyd, ClO_2 , in dem Gas vorhanden gewesen wäre, hätte die zum Trocknen des Chlors verwendete Schwefelsäure eine mehr oder weniger rötliche Farbe annehmen müssen; aber obwohl die reinste farblose Säure verwendet wurde, ließ sich in keinem Falle eine derartige Färbung,

²⁾ Die Ventilflasche kann auch — was ebenso bequem ist — mit Hilfe eines T-Rohres an das Ende des Gasentbindungsrohres angeschlossen werden, wie aus dem punktierten Teile der Figur zu ersehen ist. —

¹⁾ Berl. Berichte 35, 43—45 (1902).

abgesehen von der charakteristischen Farbe des Chlors selbst, beobachten.

2. Die Bildung von Chlormonoxyd, Cl_2O , kann als ausgeschlossen gelten, da dasselbe in Gegenwart von Salzsäure nicht beständig ist.

3. Die Abwesenheit von freiem Sauerstoff ließ sich folgendermaßen zeigen: 2,11 g metallisches Zinn wurden zunächst während einer Stunde im Wasserstoffstrom auf dunkle Rotglut erhitzt, um das Metall möglichst von Oxyden zu befreien; bei der nachfolgenden Einwirkung von Chlor hinterließ dann die genannte Metallmenge nur einen ganz minimalen Rückstand (0,7 mg), welcher zum Teil aus einem weißlichen Pulver bestand.

4. Die vollständige Absorption des Gases durch Quecksilber. Das mittels Permanganat dargestellte Chlor wurde in drei Röhren aufgefangen, und zwar waren zwei derselben gefüllt mit einem Gase, das während einer Stunde durch verschließbare U-Röhren von 22 bzw. 27 ccm Inhalt geströmt war. In die Röhren gebrachtes Quecksilber brachte das Gas zur vollständigen Absorption, woraus die Abwesenheit fremder Gase hervorgeht. Ein drittes Rohr von 1 mm Durchmesser war in der Mitte zu einer Kugel von etwa 50 ccm Inhalt aufgeblasen; nachdem das Gas eine halbe Stunde hindurchgeströmt war, wurde das Rohr an beiden Seiten abgeschmolzen, worauf das eine Ende unter Quecksilber abgebrochen wurde: nur 1,5 mm der Rohrlänge, etwa 1,5 cmm entsprechend, blieben unausgefüllt vom Quecksilber.³⁾

5. Die Abwesenheit irgend einer nachweisbaren Menge fremden Gases in dem von uns dargestellten Chlor ergab sich schließlich noch aus folgendem analytischen Beweis:

Unter der Annahme, daß das aus chemisch reinem Mangandioxyd und Salzsäure dargestellte Chlor frei von Chloroxyden und anderen Gasen ist, wurde das nach Graebe gewonnene Chlor mit ersterem⁴⁾ auf titrimetrischem Wege verglichen. Zu dem Zweck ließen wir die getrockneten Gase zwei Stunden lang durch ein mit Glashähnen versehenes U-Rohr von 185 ccm Inhalt strömen. Dann wurde ein Gefäß, das 15 g Jodkalium — gelöst in Wasser — enthielt, an das U-Rohr angeschlossen und die Verbindung durch Öffnen des Hahns hergestellt: die Lösung wurde sofort eingesaugt und das Gas absorbiert; bei den meisten Versuchen hinterblieb nur ein winziges Bläschen von höchstens $\frac{1}{100}$ ccm. Das ausgeschiedene Jod wurde dann mit Natriumthiosulfat titriert. Nach Anbringung der notwendigen Korrekturen für Druck, Temperatur usw. wurden folgende Zahlen ermittelt:

Chlor aus $\text{MnO}_2 + \text{HCl}$	Chlor aus $\text{KMnO}_4 + \text{HCl}$
1) 168,27 ccm	1) 168,11 ccm
2) 168,94 „	2) 168,20 „
3) 168,70 „	3) 169,55 „
4) 168,62 „	4) 168,95 „
5) 168,75 „	5) 168,22 „
6) 168,74 „	6) 168,21 „

Mittel: 168,67 ccm Mittel: 168,54 ccm

³⁾ Vgl. auch die Darstellung von reinem Chlor nach J. W. Mellor und E. J. Russell, J. chem. Soc. 1902, 1272.

⁴⁾ Das Chlor aus Mangandioxyd und Salzsäure wurde ebenfalls in dem oben beschriebenen Apparate entwickelt, nur war die Schale G mit heißem Wasser gefüllt.

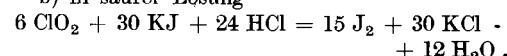
Es sei bemerkt, daß das Gas bei allen Versuchen nicht mit Wasser gewaschen war, so daß ein Verlust an Chloroxyden mit Rücksicht auf ihre Löslichkeit in Wasser nicht eintreten konnte. Die nach beendeter Titration erhaltene Flüssigkeit reagierte bei allen Versuchen neutral; eine merkliche Menge Salzsäuregas kann also in dem untersuchten Chlorgas nicht enthalten gewesen sein.

Schließlich haben wir dann noch auf Anregung eines Fachgenossen⁵⁾ eine Probe gemacht, die gegebenenfalls die geringsten Mengen von Chloroxyden hätte anzeigen müssen. Zu dem Zweck wurde die nach der Titration mit Thiosulfat erhaltene neutrale Flüssigkeit angesetzt; bei Anwesenheit von Chloroxyden hätte noch einmal Jod in Freiheit gesetzt werden müssen, wie z. B. aus den für Chlorperoxyd gültigen Gleichungen zu ersehen ist:

a) in neutraler Lösung



b) in saurer Lösung



Die erforderliche Menge Thiosulfat ist demnach in saurer Lösung fünfmal so groß, als in neutraler Lösung. Bei Anwesenheit von Chlormonoxyd Cl_2O machen 3 Mole des letzteren in neutraler Lösung 3 Mole Jod frei, in saurer Lösung hingegen 6 Mole.

Diese Mengenverhältnisse haben sich bei Versuchen mit den reinen Oxyden bestätigt. Die Anwendung auf unseren Fall ergab, daß in saurer Lösung nicht mehr Jod in Freiheit gesetzt wird, als in neutraler Solution. Diese einwandfreie Probe bestätigte also die vollkommene Abwesenheit von Chloroxyden in dem von uns untersuchten Gase.

Aus den verschiedenen mitgeteilten Beobachtungen ergibt sich, daß das aus Kaliumpermanganat⁶⁾ und Salzsäure dargestellte Chlor rein ist und bei allen Versuchen verwendet werden kann, bei denen es wünschenswert ist, über ein Chlorgas zu verfügen, das sicher frei von Luft und anderen Gasen ist.

Der Vorzug der Graebe'schen Methode besteht im übrigen in dem unmittelbaren Eintritt der Reaktion beim Zusammentreffen der Reagenzien, der ein Erwärmen ebenso überflüssig macht, wie ein regelmäßiges Zutropfenlassen der Salzsäure. Der Gasstrom ist ferner durchaus gleichmäßig und konstant, solange in dem Entwicklungsgefäß ein Überschuß von Permanganat vorhanden ist. Das schließlich als Reaktionsprodukt hinterbleibende Mangandioxyd kann durch Erwärmen des Gefäßes zu weiterer Entwicklung von Chlor benutzt werden.

London, S. E., und Tübingen, Universität,
im Januar 1909. (A. 30.)

⁵⁾ Diskussionsbemerkung des Herrn Dr. A. Scott-London auf der Versammlung der „Chemical Society London“ im Anschluß an den Vortrag des Herrn S. J. Lewis über den hier ausführlich behandelten Gegenstand. Herr Scott gedenkt, die Einzelheiten über die Reaktion zwischen Chloroxyden und Jodkalium demnächst selbst zu veröffentlichen. (Vgl. Proc. Chem. Soc. 25, 59 [1909].)

⁶⁾ Voraussetzung hierbei ist natürlich, daß das Permanganat frei von Chlorat ist, mit dem es mitunter verunreinigt ist; ein derartiges Permanganat entwickelt mit Salzsäure chloroxydhaltiges Chlor