

50. Peter Klason: Ueber die Darstellung von Chlorgas in den chemischen Laboratorien.

(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ohne Zweifel ist wenigstens für gewisse Fälle durch die Einführung des Chlorkalkes bei der Chlorbereitung eine bedeutende Erleichterung geschehen, aber Chlorkalk kann doch schwerlich ganz und gar Braunstein ersetzen. Nachfolgender Aufsatz hat den Zweck, einige weitere Verbesserungen besonders bei der Darstellung von Chlor mittelst Braunstein zu Wege zu bringen.

I. Darstellung von Chlorgas mittelst Braunstein und Salzsäure.

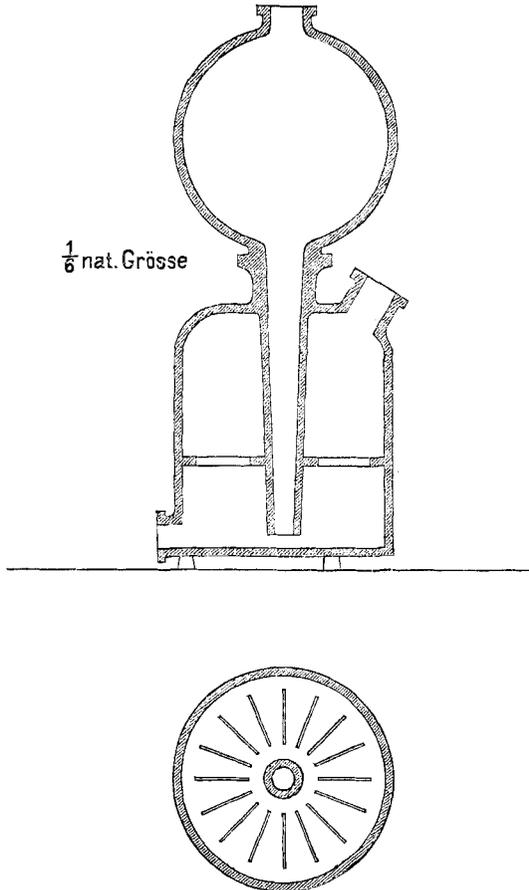
Mit Kenntniss von der Zusammensetzung des Braunsteins kann man freilich die Menge Salzsäure, die man zur Zersetzung gebraucht, berechnen, ebenso wie die Menge Chlor, welche dabei erhalten werden muss. Da indessen Braunstein weder von der Salzsäure vollständig zersetzt, noch die Säure ganz und gar verbraucht wird, so habe ich einige Bestimmungen gemacht, um den Grad der Vollständigkeit zu erfahren, bis zu welchem diese Zersetzung in Wirklichkeit geht. Unter Voraussetzung hinreichender Menge Salzsäure erhält man natürlich bei den verschiedenen Braunsteinen einen etwas variablen Procentgehalt der berechneten Menge Chlor. Von den Braunsteinsorten, die ich in berührter Hinsicht untersuchte, habe ich 75—85 pCt. von der berechneten Menge Chlor erhalten. Sogar bei der Anwendung von ziemlich fein pulverisirtem Braunstein hat die erhaltene Menge Chlor nicht die letzte Zahl überstiegen. Der Mangel rührt jedenfalls zum grössten Theil von nicht zersetztem Braunstein her.

Die Menge Salzsäure, welche gebraucht wird, um den Braunstein zu zersetzen, ist für die verschiedenen Braunsteinsorten ziemlich dieselbe, nämlich 4 L 36procentiger Salzsäure auf 1 kg Braunstein.

Der niedrigste Gehalt von Chlorwasserstoff, welcher von der Salzsäure gefordert wird, um mit pulverisirtem Braunstein in der Wärme eine minimale Entwicklung von Chlorgas hervorzurufen, ist 8 pCt. Bei Anwendung von 36procentiger Salzsäure gehen also 16 pCt. des Chlorwasserstoffes verloren, und die höchste Menge Chlor, welche man von 1 L solcher Salzsäure erhalten kann, ist folglich 174 g. Gewöhnlich erhält man aber mit 90procentigem Braunstein nur 125—140 g Chlor pro Liter Salzsäure.

Um die Regulirung des Chlorstromes ohne Verlust von Chlor möglich zu machen, eine Sache, welche in vielen Fällen wünschens-

werth ist, habe ich einen Apparat aus gebranntem Thon anfertigen lassen, dessen Construction aus den nebenstehenden Figuren ohne weiteres verständlich ist.



Der untere Tubulus wird mittelst eines gewöhnlichen Korkes, welcher mit Vaseline überzogen ist, verschlossen. In dem mittleren Tubulus habe ich einen Gummipropfen mit Glashahn angewendet. Wird der Gummipropfen mit Vaseline eingerieben, so widersteht er sehr lange der Einwirkung des Chlors und behält sogar seine Weichheit. Diese auffällige Eigenschaft des Vaseline's scheint davon herzurühren, dass durch die Einwirkung von Chlor auf Vaseline ein glasurartiger Ueberzug auf dem Kautschuk gebildet wird, welcher gänzlich die weitere Einwirkung des Chlors ausschliesst.

Da der Apparat am besten im Wasserbad erwärmt wird, so ruht er auf kleinen Füßen, um den nöthigen Kochraum zwischen dem Apparat und dem Boden des Wasserbades zu erhalten. Als Wasserbad wende

ich einen eisernen Topf, 20 cm hoch und 25 cm im Durchmesser, an, welcher auf einem daran befestigten Ringe mit 17 cm langen Füßen ruht, an welchen ein Brenner festgesetzt ist. Auf diese Weise macht der Apparat incl. Wasserbad und Brenner ein Ganzes.

Der mittlere Raum des Apparates wird mit Braunstein in Stücken (ca. 3 kg) gänzlich gefüllt, worauf 2 L Salzsäure, aber nicht mehr, eingegossen werden. Nachdem die Säure durch das Wasserbad die nöthige Wärme bekommen hat, kann man den Chlorstrom beliebig reguliren. Sobald die Chlorentwicklung zu Ende ist, wird die Manganlösung durch den unteren Tubulus entleert, worauf neue 2 L Salzsäure eingegossen werden. Der Apparat mit Braunstein gefüllt verbraucht ca. 12 L Salzsäure.

Die durch die Erwärmung hervorgerufene Strömung in der Säure bewirkt, dass diese im Apparate in eben so hohem Grade verbraucht wird, als wenn diese Säure zusammen mit dem Braunstein in einem Kolben erwärmt würde. Für jede Füllung des Apparates mit dem Braunstein erhält man also ca. 1.5 kg Chlor und für jede Füllung mit Salzsäure ca. 250 g Chlor¹⁾.

Da bei der Schliessung des Apparates die Säure in das obere Gefäss hinaufgedrückt wird, so entwickelt sich natürlich mehr oder weniger Chlor aus dem oberen Tubulus. Wenn daher der Apparat im freien Zimmer aufgestellt ist, müssen die aus diesem Tubulus entwickelten Gase beseitigt werden. Am einfachsten geschieht dieses dadurch, dass der Tubulus durch einen Trichter von etwa 300 ccm verschlossen wird, welcher mit irgend einem festen alkalischen Absorptionsmittel, z. B. grob gepulverter Krystallsoda, gefüllt ist. Die Soda absorbirt vollständig sowohl das Chlor wie den Chlorwasserstoff. In den Stiel des Trichters wird zweckmässig ein Glasröhrchen eingesetzt, welches wohl verhindert, dass etwa flüssige Producte aus dem Trichter herunterlaufen, aber zugleich den aus dem Apparat entwickelten Gasen freien Durchgang gestattet.

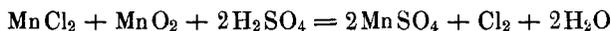
II. Entwicklung von Chlorgas mittelst Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure.

Diese Methode zur Darstellung von Chlorgas findet jetzt wohl seltener Anwendung. Trotzdem sie früher in der Praxis ohne Zweifel viel angewendet worden war, scheint es, als ob von Anfang an keine diesbezüglichen genaueren Untersuchungen angestellt waren. Nach der Entdeckung der constanten Proportionen ist man von a priori aufgestellten Reactionsformeln ausgegangen. Da man dabei aber von zum Theil unrichtigen Voraussetzungen ausgegangen ist, wie ich hier

¹⁾ Solche Apparate werden von den Thonwaarenfabriken zu Höganäs in Schweden zu einem Preise von 11 Mark pro Stück verfertigt.

zu zeigen suchen will, so ist es gekommen, dass sowohl die Reaktionsformeln wie die angegebenen Verhältnisse zwischen den Ingredienzien unrichtig angegeben sind.

Es ist allgemein angenommen worden, dass unter Voraussetzung von hinreichender Menge Braunstein und Schwefelsäure der ganze Gehalt des Chlors im Kochsalze in der freien Form erhalten werden kann. Inwiefern diese Annahme richtig ist, kann leicht experimentell festgestellt werden mittelst Bestimmung der Menge Chlor, welche laut der Formel:



entwickelt werden kann.

Zur Verwendung kamen 396 g krystallisirtes Manganchlorür ($\text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$), 240 g 90procentiger Braunstein (anstatt die berechnete Menge von 174 g reines Superoxyd) als feines Pulver und 392 g Schwefelsäurehydrat. Drei Versuche sind angestellt worden.

Versuch 1. Die Schwefelsäure wurde mit soviel Wasser (615 g) verdünnt, als erforderlich ist, wenn sich das gebildete Mangansulfat bei 100° vollständig aufgelöst halten soll. 47 g Chlor wurden entwickelt anstatt der berechneten 142 g Chlor. Da jedoch, wie oben angegeben ist, erst eine 8procentige Salzsäure den Braunstein anzugreifen anfängt, so kann niemals alles Chlor entwickelt werden. Es kann wohl nicht genau berechnet werden, wie viel Chlorwasserstoff sich in dem Reaktionsgemisch nach der Chlorentwicklung als freie Salzsäure vorfand. Es lässt sich aber berechnen, dass es nicht über 40 g Chlorwasserstoff sein können. Folglich wurden höchstens 61 pCt. von dem Manganchlorür von der Schwefelsäure zersetzt.

Versuch 2. Hier wurde die Schwefelsäure mit nur 360 g Wasser verdünnt, wobei also ein Theil von dem bei der Reaction gebildeten Mangansulfat sich in fester Form abscheiden musste. Es wurden 87 g Chlor erhalten. Hier waren also ca. 70 pCt. von dem Manganchlorür durch die Schwefelsäure zersetzt.

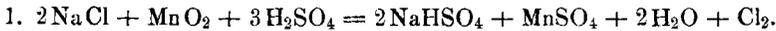
Versuch 3. Die Schwefelsäure wurde mit nur 120 g Wasser verdünnt. 115 g Chlor wurden erhalten und somit ca. 80 pCt. von dem Manganchlorür durch die Schwefelsäure zersetzt.

Die vollständige Umsetzung von Manganchlorür und Schwefelsäure zu Mangansulfat und Chlorwasserstoff tritt somit deutlich erst ein bei vollständiger Abwesenheit von Wasser.

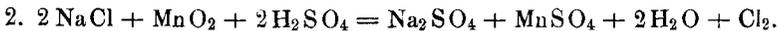
Wir gehen nun zur Reaction zwischen Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure über. Die Menge Wasser, womit die Säure verdünnt werden muss, wird von verschiedenen Verfassern ungleich angegeben. Auf Grund dessen, was zuvor angeführt ist, erhält man mehr Chlor, je weniger Wasser bei der Reaction gegenwärtig ist. Bei den hier unten besprochenen Versuchen ist die Schwefelsäure mit ihrem gleichen

Volumen Wasser verdünnt worden. Dergleichen Säure ist 62procentig und enthält beinahe 1 kg Säurehydrat auf 1 L.

Für diese Art der Chlorbereitung werden von den Verfassern zwei verschiedene Reactionsformeln angegeben:



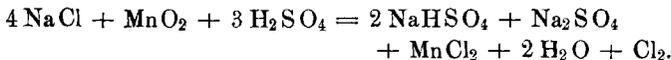
Laut dieser Formel ist das berechnete Verhältniss in runden Zahlen: 3 Theile Kochsalz, 3 Theile Braunstein und 8 Theile Schwefelsäure. Dieselben Versuche zeigten an, dass dabei 71 pCt. von der Chlormenge frei erhalten wird. Dieses Resultat steht in vollständiger Uebereinstimmung mit dem oben erwähnten Versuch I. Das dritte Molekül Schwefelsäure setzt höchstens 60 pCt. von dem gebildeten Manganchlorür zu Mangansulfat um, dessen Löslichkeit in Wasser bei der Gegenwart von Natriumsulfat so gross ist, dass nichts davon ausfällt. Von den so erhaltenen 30 pCt. Chlorwasserstoff in freier Form werden 21 pCt. von dem Braunstein zersetzt, während der Rest in dem Reactionsgemisch als freie Salzsäure bleibt.



Das nach dieser Formel berechnete Verhältniss ist in runden Zahlen: 10 Theile Braunstein, 12 Theile Kochsalz und 20 Theile Schwefelsäure. Dieselben Versuche ergaben, dass dabei 55 pCt. des Chlorgehaltes in freier Form erhalten wird.

Keine der angeführten Formeln drückt also den wirklichen Reactionsverlauf bei der Einwirkung von Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure aufeinander in der Gegenwart von Wasser aus.

Dieses ist dagegen der Fall bei der folgenden Formel:



Das Verhältniss zwischen dem Braunstein und der Schwefelsäure ist dasselbe wie in der Formel I, die Kochsalzmenge ist aber hier doppelt so gross. Dafür erhält man circa 30 pCt. mehr Chlor.

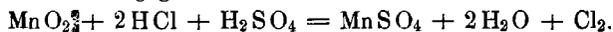
Bei Anwendung von 90procentigem Braunstein ist das Verhältniss zwischen den Ingredienzien folgendes: 5 Theile Braunstein, 11 Theile Kochsalz und 14 Theile concentrirter Schwefelsäure mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt. Man erhält 95 pCt. von der berechneten Menge Chlor. Das angegebene Mischungsverhältniss ist auch das ökonomisch vortheilhafteste von allen.

Mehrere Verfasser geben eine ganz andere Erklärung über den chemischen Verlauf bei der Darstellung von Chlor nach dieser Methode, nämlich dass die Schwefelsäure mit einem Male das Kochsalz und den Braunstein angreifen soll, den letzteren unter Bildung von Mangansulfat und Sauerstoff. Der Sauerstoff schliesslich oxydirt in statu nascendi den gebildeten Chlorwasserstoff zu Wasser und freiem Chlor. Beobachtet man aber das Factum, welches aus den obenstehenden Unter-

suchungen deutlich hervorgeht, nämlich dass in einem Gemisch von Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure, in der Hauptreaction immer 4 Mol. Natriumchlorid auf 1 Mol. Mangansuperoxyd zur Wirkung kommen, ebenso wie, was aus dem Folgenden hervorgeht, dass in einem Gemische von Schwefelsäure, Salzsäure und Braunstein 1 Mol. Schwefelsäure bei weitem nicht 2 Moleküle Chlorwasserstoff ersetzen kann, so folgt deutlich daraus, dass die Freimachung des Chlors hier genau auf demselben chemischen Process beruht, als wenn nur Braunstein und Salzsäure auf einander einwirken.

III. Darstellung von Chlorgas mittelst Braunstein, Salzsäure und Schwefelsäure.

Die hierfür angegebene Formel ist:



Das Mischungsverhältniss¹⁾ wird so angegeben: 1 Theil Braunstein, 2 Theile Salzsäure von 1.14 spec. Gewicht (laut der Formel sollte die Säure ein specifisches Gewicht von 1.18 haben. Solche Säure wurde auch bei der folgenden Controllbestimmung angewendet) und 1 Theil Schwefelsäure mit seinem gleichen Gewicht Wasser verdünnt.

Wie aus dem Vorangehenden leicht einzusehen ist, ist diese Methode sowohl theoretisch unrichtig, wie ökonomisch unzweckmässig. Höchstens 80 pCt. von dem Chlorgehalt in der Salzsäure kann in freier Form erhalten werden, und diese Menge wird im vorliegenden Fall durch die Gegenwart des Wassers bedeutend herabgedrückt. Bei directen Versuchen erhielt ich 65 pCt. des Chlorgehaltes in freier Form.

IV. Darstellung von Chlorgas mittelst Chlorkalk und Salzsäure.

Diese Methode wurde, wie bekannt, durch Winkler²⁾ eingeführt. Er formte den Chlorkalk zusammen mit Gyps in Würfeln, welche in einen Kipp'schen Apparat eingelegt, mit schwefelsäurefreier Salzsäure Chlor entwickeln.

Die Unbequemlichkeiten in dieser Methode liegen darin, dass der Chlorkalk auf obengenannte Weise präparirt sich rasch verschlimmert³⁾, und dass der Gyps bisweilen den Apparat verstopft. Aus diesem Grunde hat neulich J. Tiede⁴⁾ angegeben, dass der Chlorkalk ebenso

¹⁾ Neues Handwörterbuch der Chemie, 2. Theil, S. 184.

²⁾ Diese Berichte XX, 184.

³⁾ Ein gekauftes Präparat enthielt bei der Ankunft 11.5 pCt. Chlor. Nach Verlauf von einem Jahre gab das Präparat mit Salzsäure nur Spuren von Chlor.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 253.

leicht ohne Zusatz von Gyps in Kuchen gepresst werden kann, wodurch die erwähnten Ungelegenheiten vermieden werden können.

Ich habe auch einige Versuche mit Chlorkalk und Salzsäure angestellt und bin dabei zu dem Resultate gekommen, dass es ganz überflüssig ist, den Chlorkalk erst zu formen. Man füllt ganz einfach einen Kipp'schen Apparat mit pulverförmigem Chlorkalk an. Der Chlorkalk fällt nur spurenweise in den unteren Raum nieder, wenn auch die Oeffnung zwischen den Abtheilungen ziemlich gross ist. Eine etwaige Verstopfung im Apparat, welche dessen Function hindern könnte, tritt niemals ein, doch ist es vortheilhaft wegen der dann gleichmässigen Abnutzung des Chlorkalkes, dass man mit einem Glasstabe ein Loch nach unten zu durch den Chlorkalk macht. Auch wenn dieses Loch theilweise einfällt, geht doch der entwickelte Chlorstrom dadurch, anstatt sich, wie sonst eintreten kann, mehrere Bahnen durchzubrechen.

Winkler¹⁾ hat neulich die Aufmerksamkeit auf die Selbstverbrauchung gerichtet, welche der Chlorkalk allmählig erleidet, aus dem Grunde, dass das Chlorgas in dem Maasse, in welchem es sich entwickelt, von der Säure verschluckt wird.

Dieses von Winkler besprochene Verhalten, dass die Salzsäure den Chlorkalk zu lösen fortfährt, auch wenn der Apparat geschlossen ist, findet aber nur so lange statt, bis ungefähr ein Drittel des Chlorkalkes gelöst ist, aber nicht länger. Wenn der Apparat in Ruhe steht, ist die Säure nachher immer von dem Chlorkalk geschieden. Die Menge Chlorkalk, welche auf diese Weise gelöst wird, scheint indessen zu gross zu sein, als dass die Ursache ausschliesslich in der Absorption der Salzsäure durch Chlor liegen kann. Das angeführte Verhältniss scheint vielmehr zum grössten Theil seinen Grund darin zu haben, dass der Chlorkalk anfangs mit Chlor nicht vollständig gesättigt ist. Das von Winkler empfohlene Einblasen von Luft in den Apparat nach jeder Benutzung scheint daher wenig zu nutzen, wenigstens wenn ungeformter Chlorkalk zur Verwendung kommt. Ein gefüllter Apparat wurde, nachdem circa $\frac{1}{4}$ des Chlorkalkes gelöst war, 3 Monate sich selbst überlassen. Während der ganzen Zeit war das Niveau der Säure einige Centimeter unter dem Chlorkalk.

Mittlerweile unterliegt der Chlorkalk in dem Apparat mehr oder weniger langsam derselben Veränderung wie an und für sich. Das Hypochlorit setzt sich um in Chlorid und Chlorat, wobei zugleich kleine Mengen Sauerstoff freigemacht werden.

Die Vortheile dieser Methode für die Herstellung des Chlorgases in kleineren Mengen und wo die absolute Reinheit des Gases nicht nöthig ist, sind offenbar. Anstatt einen in den Kipp'schen Apparat ein-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1076.

geschliffenen Glashahn zu verwenden, ist es viel zweckmässiger, einen Kautschukstopfen mit Glashahn zu benutzen. Der Stopfen wird, wie erwähnt, mit einem schützenden Ueberzug von Vaseline überzogen. Das untere Gefäss wird zweckmässig durch einen gewöhnlichen Kork, auch mit Vaseline überzogen, verschlossen.

Gilt es aber, Chlorgas in grösseren Mengen zu gewinnen, so ist es viel vortheilhafter, das Chlor mittelst Braunstein und Salzsäure in dem hier vorher beschriebenen Thonapparat zu entwickeln. Man erhält das Chlorgas auf diese Weise billiger und in grösseren Mengen für jeden Satz, ebenso ist die Mühe für jede neue Füllung des Apparates bedeutend kleiner.

Lund, den 3. Februar 1890.

**51. Albert Hafner: Ueber einige Derivate
des *p*-Nitrobenzylchlorids.**

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCLXXXI.]

(Eingegangen am 4. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

Für die nachstehenden Untersuchungen, die bereits vor zwei Jahren ausgeführt worden sind, diente als Ausgangsmaterial *p*-Nitrobenzylchlorid, welches mir in grösserer Quantität von Hrn. Prof. A. W. von Hofmann gütigst zur Verfügung gestellt wurde.

Schon vor mehreren Jahren hat Julius Strakosch¹⁾ das secundäre und das tertiäre Amin aus diesem Chlorid dargestellt, vermochte jedoch nicht auf irgend eine Weise das primäre zu gewinnen. Ich stellte mir deshalb zunächst die Aufgabe, zu diesem nach der bekannten Gabriel'schen Methode²⁾ mittelst Phtalimidkalium zu gelangen und hierauf einige Derivate der Base darzustellen. Da nun diese inzwischen nach derselben Methode auch von H. Salkowski³⁾ zum Zwecke der Ueberführung in das entsprechende Amidobenzylamin bereitet worden ist und die hierüber vorliegenden Beobachtungen mit den meinigen völlig übereinstimmen, so möchte ich nur noch ergänzend erwähnen, dass das

¹⁾ Diese Berichte VI, 1056.

²⁾ Diese Berichte XX, 2224.

³⁾ Diese Berichte XXII, 2142.