

### Zusammenfassung.

1. Holzzuckerwürze, hergestellt nach dem Verfahren von Scholler-Tornesch, muß vor einer Anwendung als Nährsubstrat der Citronensäurebildung durch *Citromyces* besonders gereinigt werden. Insbesondere müssen die gärungshemmenden Stoffe wie Furfurol und andere Aldehyde durch Wasserdampfdestillation oder Behandlung mit aktiver Kohle bzw. andere geeignete Methoden entfernt werden.

2. Auf solche Weise vorbereitete Holzzuckerlösungen können als Nährsubstrate der Citronensäuregärung verwandt werden. Die Säurebildung kann durch starke Oberflächenvergrößerung bis zu einer Höhe von etwa 20% des angewandten reduzierenden Zuckers gesteigert werden. Im Durchschnitt der Versuche ist sie jedoch geringer, und die Ausbeuten betragen vorläufig nur einen Teil der bei Anwendung von reinem Zucker möglichen Ausbeute von 50% Citronensäure. [A. 160.]

## Über Reaktionen mit flüssigem Chlor.

Von Prof. Dr. JULIUS MEYER und Dr. WILLI AULICH,

Anorganische Abteilung des Chemischen Institutes der Universität Breslau.

(Eingeg. 20. November 1930.)

Schon wiederholt ist die Reaktionsfähigkeit des flüssigen Chlors auf Metalle und Nichtmetalle untersucht worden, aber fast immer nur beim Siedepunkte des Chlors unter Atmosphärendruck oder bei noch tieferen Temperaturen<sup>1)</sup>. Aus technischen Interessen hat A. Lange<sup>2)</sup> das Verhalten des flüssigen Chlors gegen Eisen auch bei etwas höheren Temperaturen untersucht und festgestellt, daß bei Abwesenheit von Wasser keine Einwirkung stattfindet. Gegenüber Metallen hatte sich bei der Siedetemperatur des Chlors von  $-35^{\circ}$  keine besondere Reaktionsfreudigkeit ergeben, selbst unedlen Metallen wie Zink, Magnesium und Aluminium gegenüber. Da wir Vanadintetrachlorid und andere, umständlich zu gewinnende Metallchloride in größeren Mengen benötigten, so haben wir versucht, flüssiges Chlor bei Zimmertemperatur und auch bei höheren Temperaturen auf Metalle einwirken zu lassen.

Bei den Versuchen oberhalb der Siedetemperatur des Chlors erwiesen sich die üblichen Einschmelzrohre von 16 mm Dmr. und 2 mm Wandstärke als nicht genügend widerstandsfähig. Da sich im flüssigen Chlor schon bei mäßigen Temperaturen stark exotherme Umsetzungen abspielen, bei denen sogar Glüherscheinungen auftreten können, so kann nur ein ganz besonders widerstandsfähiges Glas verwendet werden. Sehr geeignet erwies sich das Jenenser Felsenglas von 8 mm Dmr. und 2,5 mm Wandstärke, das sich im Sauerstoffgebläse gut bearbeiten und zuschmelzen läßt. Auch das Öffnen geschieht am besten im Sauerstoffgebläse. Derartige Röhren aus Jenenser Felsenglas wurden unten abgeschmolzen, erhielten dann bei einer Länge von etwa 25 cm einige Zentimeter unterhalb der oberen Öffnung eine Einschnürung, um das Zuschmelzen zu erleichtern, und wurden dann in ein Weinhold-Gefäß mit festem Kohlendioxyd und etwas Aceton gestellt. Mittels einer Capillare wurde dann aus einer Chlorbombe getrocknetes Chlor in dieses abgekühlte Rohr geleitet, wo es sich rasch verflüsigte. Die Höhe der Säule aus flüssigem Chlor gab, da der Durchmesser bekannt war, das Volumen an. In diese Menge flüssigen Chlors, das gegebenenfalls mit Zusätzen versehen wurde, kam dann die abgewogene Menge des zu untersuchenden Metalls, worauf das Rohr oben im Sauerstoffgebläse abgeschmolzen und in ein eisernes Bombenrohr gelegt wurde. Nach Bedarf kam das Rohr dann noch in den Bombenofen, wo es auf die erforderlichen Temperaturen erhitzt

wurde. Vor dem Öffnen wurde das Glasrohr wieder in festem Kohlendioxyd-Aceton abgekühlt und erst dann geöffnet.

Zur Probe wurden derartige mit flüssigem Chlor gefüllte Rohre aus Jenenser Felsenglas auf etwa  $140^{\circ}$ , also bis zur kritischen Temperatur des Chlors, erhitzt, ohne daß sie zersprangen. Damit hatten sie eine Druckfestigkeit von 80 bis 90 at erwiesen, und es war möglich, selbst bei höheren Temperaturen auf die Metalle flüssiges Chlor in ungewöhnlich hohen Konzentrationen einwirken zu lassen. Entsprechend der hohen Chlorkonzentration sollte man die Bildung von chlorreichen Produkten, also z. B. von Vanadintetrachlorid, von Bleitetrachlorid usw. erwarten. Überraschenderweise zeigten die Ergebnisse aber häufig ein anderes Bild, wie im folgenden dargelegt werden soll.

1. **Vanadin.** Das metallische Vanadin wurde im Anschluß an Jul. Meyer und R. Backa<sup>3)</sup> nach dem Thermitverfahren gewonnen. Zweckmäßig benutzt man die Schutzschicht aus Flußspat, in der das Gemisch aus Vanadinpentoxyd und Aluminium abgebrannt wird, mehrere Male, indem man das Thermitgemisch in dem festgebrannten Krater recht feststampft. Dadurch wird das erhaltene Produkt merklich reiner und schließt weniger Schlacke ein. Gegenüber der Meyer-Backaschen Vorschrift haben wir jetzt ein Gemisch aus 100 g  $V_2O_5$ , 49,5 g Al und 20 g  $CaF_2$  niedergeschmolzen, wodurch zwar die Ausbeute etwas geringer, die Reinheit mit 93,5% V aber etwas größer war.

Von diesem feingepulverten Vanadin wurden mehrere Gramm mit flüssigem Chlor überschichtet und in der Kältemischung stehen gelassen, bis nach zwei Tagen das Chlor verdampft war. Eine Einwirkung hatte nicht stattgefunden. Zusätze von Spuren Wasser und von Jod hatten keinen Erfolg. Bis zur Siedetemperatur des Chlors tritt also keine Umsetzung ein.

Bei den Versuchen im zugeschmolzenen Rohr zeigte es sich, daß die mit 0,5 bis 1,0 g feingepulvertem Vanadin und 2 bis 3 cm<sup>3</sup> flüssigem Chlor gefüllten Röhren nach dem Herausnehmen aus der Kohlendioxyd-Aceton-Kältemischung beim Erwärmen auf ungefähr  $0^{\circ}$  explodierten, einerlei, ob sie mit oder ohne Spuren von Wasser und Jod angesetzt waren. Bei genauerer Beobachtung zeigte es sich nun, daß etwa 10 min nach dem Herausnehmen aus der Kältemischung im Rohr plötzlich eine Leuchterscheinung auftrat, die sich durch das ganze Rohr verbreitete und mit heftiger Explosion endete. Nur ein Rohr aus Jenenser Verbrennungsglas

<sup>1)</sup> Gautier u. Charpy, Compt. rend. Acad. Sciences 113, 597 [1891]; Thomas u. Dupuis, ebenda, 143, 597 [1906]; E. Böckmann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 51, 99 [1906].

<sup>2)</sup> A. Lange, Ztschr. angew. Chem. 13, 686 [1900].

<sup>3)</sup> Jul. Meyer u. R. Backa, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 135, 177 [1924].

von 3 mm Dmr. und 7 mm Wandstärke, das mit 0,5 g Vanadin und 2 cm<sup>3</sup> flüssigem Chlor beschickt war, hatte die Leuchterscheinung ausgehalten. Nach dem Öffnen des Rohrs zeigte sich ein sehr fest zusammengebackenes, violettes Pulver, das auf Vanadintrichlorid VCl<sub>3</sub> hindeutete. Wir mußten also schließen, daß bei ungefähr 0° doch unter großer Wärmeentwicklung und Aufglühen die Reaktion zwischen metallischem Vanadin und flüssigem Chlor eintritt. Der plötzlichen großen Wärmeentwicklung und dem dadurch bedingten großen Drucke kann natürlich ein Glasrohr nur ausnahmsweise widerstehen. Um zu verhindern, daß die Vanadin-Chlor-Mischung sich bis zur Glut erhitzte, haben wir die Reaktionsmischung durch Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff usw. verdünnt, haben ferner gröberes Vanadin angewendet und haben schließlich die Reaktionsmischung recht langsam von -80° auf höchstens 0° erwärmt. Ein Reaktionsgemisch aus 0,5 g V, 2 cm<sup>3</sup> flüssigem Cl<sub>2</sub> und 2 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub>, in einem Rohr aus Jenenser Felsenglas eingeschlossen, trat beim Erwärmen auf Zimmertemperatur allmählich in Umsetzung ein und zeigte nach 12 h eine Temperatur von 35 bis 40°. Nach weiteren 12 h war der Inhalt umgesetzt. Nach dem Abkühlen in festem Kohlendioxyd und Öffnen zeigte sich ein schwach violettes Pulver, das an der Luft rote Dämpfe ausstieß und einen charakteristischen Geruch besaß. Beim Übergießen einer Probe dieses Pulvers mit Ammoniak färbte sich dieses schwarz und wurde schmierig. Mit Salzsäure entstand eine hellgrüne Lösung, wobei einige Flocken zurückblieben. Auch mit Wasser entstand eine grüne Lösung. Das Produkt ist hygroskopisch und wird an der Luft nach einigen Stunden zu einer grünen Schmiere. Das alles deutet auf ein Vanadisalz hin.

Eine ganze Reihe derartiger Versuche, bei denen das flüssige Chlor mit mehr oder weniger Tetrachlorkohlenstoff verdünnt wurde, ergab Reaktionsprodukte, die auf Vanadichlorid VCl<sub>3</sub> hindeuteten. Daß es sich tatsächlich um das Trichlorid und nicht um das gesuchte Tetrachlorid des Vanadins handelt, ergibt sich aus der Analyse des Produktes, das aus der zufällig gelungenen Umsetzung zwischen 1,0 g V und 5 cm<sup>3</sup> flüssigem Chlor erhalten wurde. Der rotbraune, feuchte Rückstand wurde nach dem Öffnen und Verdampfen des überschüssigen Chlors fest und löste sich in verdünnter Schwefelsäure mit der für Vanadiverbindungen typischen grünen Farbe auf. Ein geringer unlöslicher Rückstand hierbei wurde zurückgewogen. Da unser Vanadin etwas Aluminium enthielt, mußte dieses bei der Analyse in Rechnung gestellt werden. Daß das Vanadin in der dreiwertigen Oxydationsstufe vorlag, ergab die Titration gegen Permanganat mit nachfolgender Reduktion des entstandenen fünfwertigen Vanadins durch schweflige Säure zur vierwertigen Stufe und erneuter Titration. Es ergaben sich so 21,77 und 21,55% V, ferner durch Fällung mit Silbernitrat 70,91 und 70,90% Cl, sowie 6,49 und 6,61% Al. Es kommen also auf 21,77% V 45,42% Cl und auf 21,55% V 44,96% Cl, die jedesmal im atomaren Verhältnis 1:3 stehen. Das Vanadin war durch das hochkonzentrierte Chlor nicht in das Tetrachlorid, sondern nur in das Trichlorid VCl<sub>3</sub> übergeführt worden. Bei andern Versuchen, bei denen die Röhren mehrere Stunden auf 100° erhitzt worden waren, wurde dasselbe Produkt erhalten. Bestätigt wurde die Bildung des Vanaditrichlorids auch noch dadurch, daß sich beim Übergießen des Reaktionsproduktes mit flüssigem Ammoniak das rötlichbraune Hexamminsalz

[(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>V]Cl<sub>3</sub> bildet\*), das an feuchter Luft allmählich in das grüne Hexaquoosalz [(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>V]Cl<sub>3</sub> übergeht.

Es war also auf keine Weise möglich gewesen, das Vanadin durch Behandeln mit flüssigem Chlor bei tieferen und höheren Temperaturen in Vanadintetrachlorid überzuführen, obwohl man diese Verbindung durch Einwirkung von gasförmigem Chlor bei Rotglut auf metallisches Vanadin erhält. Dieser Widerspruch, daß sich die chlorreichere Verbindung bei höheren Temperaturen, die chlorärmere aber bei niedrigen Temperaturen bildet, ist aber wohl nur scheinbar und mit den Beständigkeitsgrenzen beider Chloride zu erklären. Denn das Vanadintetrachlorid ist nur bei hohen Temperaturen beständig, spaltet aber bei Zimmertemperatur allmählich freies Chlor unter Bildung von Vanadintrichlorid ab. Die Abspaltung von Chlor aus Tetrachlorid bei Zimmertemperatur kann so weit gehen, daß Röhren mit eingeschmolzenem Vanadintetrachlorid im Laufe der Zeit unter dem Einflusse des großen Druckes des abgespaltenen Chlors zerspringen. Ein Einblick in die Abhängigkeit der Beständigkeitsgrenzen des Vanadintrichlorids und -tetrachlorids von der Temperatur ist bisher noch nicht möglich, da die thermischen Daten dieser Verbindungen noch nicht bekannt sind.

Es ergibt sich also, daß metallisches Vanadin mit flüssigem Chlor bis 0° nicht in Umsetzung eintritt, daß es aber bei etwas höherer Temperatur Trichlorid zu bilden beginnt, und daß die Temperatur durch die hierbei entwickelte Wärme sich explosionsartig bis zum Glühen steigern kann.

**2. Platin.** Kompaktes Platin wird von gasförmigem Chlor selbst bei sehr hohen Temperaturen nur wenig oder gar nicht angegriffen, während feinverteiltes Platin je nach den Umständen in Chlorür oder in Chlorid übergeführt wird. Wir haben Platinfolie mit flüssigem, überschüssigem Chlor eingeschmolzen und 4 h auf 90° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres zeigte sich an den Bruchstellen der Folie ein gelbbrauner Anflug, der sich in Wasser mit gelblicher Farbe löste und mit Salmiak eine geringe Fällung von Ammoniumplatinchlorid (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> lieferte. Die Platinfolie war also nur an einigen schwachen Stellen angegriffen worden. Bei anderen Versuchen, bei denen Platinblech mit überschüssigem flüssigem Chlor und einer Spur Wasser zusammen eingeschmolzen und dann bis zu 12 h auf 100° erhitzt worden war, zeigte sich keine Spur von Einwirkung.

Wir dürfen also wohl schließen, daß kompaktes Platin von flüssigem Chlor nur unmerklich angegriffen wird. Die Tatsache, daß Platin durch Königswasser viel stärker gelöst wird, muß demnach wohl auf die aggressivere Wirkung des naszierenden Chlors zurückgeführt werden, das sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Chlorwasserstoff atomar entwickelt. Ebenso dürfte die merkliche Angreifbarkeit von Platinanoden bei der Elektrolyse von Chloriden usw. auf die Wirkung des abgeschiedenen atomaren Chlors zu erklären sein.

**3. Gold.** Sowohl kompaktes als auch vor allem feinverteiltes Gold werden durch gasförmiges Chlor schon bei mäßigen Temperaturen in AuCl<sub>3</sub> übergeführt. Flüssiges Chlor hingegen wirkt nach Thomas und Dupuis nur sehr langsam darauf ein. Wir haben 0,35 g Goldpulver, das durch Eisenvitriol aus Goldchlor-

\*) Jul. Meyer u. R. Backa, Ztschr. anorg. allg. Chem. 135, 177 [1924].

wasserstoffsäure ausgefällt worden war, mit 2 cm<sup>3</sup> flüssigem Chlor im eingeschmolzenen Rohr auf 80° erwärmt, und nach dem Öffnen und Verdampfen des überschüssigen Chlors eine gelbbraune Substanz erhalten, die sich in salzsaurem Wasser leicht löste; aus der Luft zog sie Feuchtigkeit an und zerfloß. Es lag Goldtrichlorid vor.

Im Gegensatz zum Platin wird also Gold von flüssigem Chlor sehr viel leichter angegriffen und schon bei mäßiger Temperatur vollständig chloriert.

**4. Silber.** Im Gegensatz dazu zeigt sich Silberpulver auffallend beständig, wenn nur bei Zimmertemperatur gearbeitet wird. 0,2 g Silberpulver mit 2 cm<sup>3</sup> flüssigem Chlor eingeschmolzen, hatte nach zwei Tagen noch keine Einwirkung erkennen lassen. Nach sechsständigem Erwärmen auf 80° wurde das Reaktionsprodukt in Salpetersäure gelöst, wobei nur sehr wenig Silberchlorid zurückblieb. Der größte Teil des Silbers war also nicht angegriffen worden. Durch etwas Wasser wird die Chlorierung aber stark gefördert. Denn 0,5 g Silberpulver mit 2 cm<sup>3</sup> flüssigem Chlor und einer Spur Wasser ergaben nach sechsständigem Erwärmen auf 80° und nach abermaliger Wiederholung eine fast vollständige Umsetzung zu Silberchlorid.

Wahrscheinlich bildet das Silberchlorid, das sich auf der Oberfläche des Silbers gebildet hat, infolge seiner Schwerlöslichkeit einen merklichen Schutz gegen die weitere Chlorierung.

**5. Blei.** Auffallend widerständig zeigte sich auch Blei gegen flüssiges Chlor, wie schon Classen und Zahorski<sup>5)</sup> festgestellt hatten. 0,5 g Blei mit 2 cm<sup>3</sup> flüssigem Chlor zeigten bei Zimmertemperatur nur ein Grauwerden der Oberfläche. Der geringe Überzug löste sich in kochendem Wasser und erwies sich bei der Analyse als Bleidichlorid PbCl<sub>2</sub>. Ein Zusatz von etwas Kohlenstofftetrachlorid zum flüssigen Chlor ergab nichts anderes als ganz oberflächliche Chlorierung. Selbst wenn die Rohre mit flüssigem Chlor und mit Tetrachlorkohlenstoff und Chlor mehrere Stunden im Bombenofen auf 320° erhitzt wurden, zeigte sich kein anderes Chlorierungsergebnis.

Die Tatsache, daß sich hier nur Bleidichlorid, wenn auch nur in sehr geringen Mengen, gebildet hat, und trotz der sehr hohen Chlorkonzentration kein Tetrachlorid, erinnert an das Verhalten des Vanadins, bei dem auch nur das niedere Chlorid auftrat. Allerdings ist das Bleitetrachlorid im Gegensatz zum Vanadintetrachlorid bei höheren Temperaturen unbeständig. Aber da es sich aus Bleidichlorid unter starker Salzsäure bei tiefen Temperaturen durch Einleiten von Chlor zu bilden vermag, so war auch sein Auftreten unter den von uns gewählten Bedingungen zu erwarten gewesen. Daß es sich nicht aus flüssigem Chlor und Blei oder Bleidichlorid bei tieferen Temperaturen bildet, läßt den Schluß zu, daß es sich nur in Form der Bleichlorwasserstoffsäure H<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub> leichter bildet.

**6. Chrom.** 0,5 g aluminothermisch gewonnenes Chrom wurden mit 2 cm<sup>3</sup> flüssigem Chlor eingeschmolzen und vier Tage sich selbst überlassen. Eine Einwirkung war nicht erkennbar. Daher wurde 6 h auf 100° erhitzt. Auch jetzt war keine Reaktion eingetreten. Wöhler<sup>6)</sup> hatte beim Erhitzen von Chrom in gasförmigem Chlor ein langsames Verglimmen beobachtet.

Bei einem andern Versuche wurde die gleiche Chrommenge mit etwas Wasser angefeuchtet und dann

<sup>5)</sup> A. Classen u. Zahorski, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 4, 102 [1898].

<sup>6)</sup> Fr. Wöhler, Liebigs Ann. 111, 232 [1859].

wie oben mit flüssigem Chlor behandelt. Nach 24 h bei Zimmertemperatur war keine Veränderung eingetreten, weshalb auf 80° erwärmt wurde. Jetzt zeigte sich ein dunkelgrüner Bodensatz, der nach dem Verdampfen des Chlors als trockenes Pulver auftrat und sich mit grüner Farbe in Wasser auflöste. Eine Analyse der grünen wässerigen Lösung ergab 0,1245 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,7045 g AgCl, entsprechend 0,0852 g Cr und 0,1743 g Cl, woraus sich das Verhältnis Cr : Cl = 1 : 3 berechnet. Es hat sich also etwas wasserhaltiges Chromtrichlorid gebildet, aber eine Umsetzung zu wasserfreiem Chromtrichlorid scheint selbst bei 100° nicht merklich einzutreten.

**7. Mangan.** 0,5 g aluminothermisch gewonnenes Mangan wurde mit 2 cm<sup>3</sup> flüssigem Chlor eingeschmolzen. Da nach vier Tagen bei Zimmertemperatur noch keine Umsetzung stattgefunden hatte, wurde das Rohr 6 h auf 100° erhitzt; aber auch so war keine Reaktion zu bemerken. Ein anderer Versuch wurde deshalb mit Zusatz von etwas Wasser gemacht. Nach 12 h hatte bei Zimmertemperatur sich ein gelblichweißes Pulver gebildet. Nach Öffnung und Verdampfen bleibt ein gelbes Pulver zurück, das sich in Wasser ohne Farbe löst und das sich als Manganchlorür erweist.

In Übereinstimmung mit dem Verhalten des Vanadins und des Bleis wird also auch hier beim Mangan nur die chlorärmste Verbindung gebildet.

**8. Silicium.** Ungemein widerstandsfähig gegen flüssiges Chlor ist elementares Silicium, das sich trotz mehrfachen längeren Erhitzens auf 100° und selbst auf 140° nicht zu dem sonst sehr leicht zu bildenden Siliciumtetrachlorid umsetzte.

**9. Bor.** Ebenso bemerkenswert ist das Verhalten des kristallisierten Bors gegen flüssiges Chlor, das weder trocken noch mit etwas Wasser und selbst nicht beim Erwärmen reagiert. Gasförmiges Chlor vermag Bor bei 400° unter Feuererscheinung zu chlorieren. Bor und Silicium verhalten sich also auch hier ganz ähnlich.

**10. Tellur.** Dieses Element erweist sich, wie schon Thomas und Dupuis gefunden haben, als sehr reaktionsfähig gegen flüssiges Chlor. Wir stellten fest, daß schon bei -80° eine energische Umsetzung stattfindet, die vollständig bis zum Tellurtetrachlorid führt. Auch wenn das flüssige Chlor mit Kohlenstofftetrachlorid verdünnt wird, findet bei dieser Temperatur vollständige Chlorierung zu TeCl<sub>4</sub> statt.

**11. Selen.** Ebenso wie das Tellur tritt auch Selen mit flüssigem Chlor bei -80° in Umsetzung ein, und zwar bildet sich auch hier das Tetrachlorid, das sich in Wasser klar auflöst.

Im Gegensatz zu Vanadin, Blei, Mangan und Silicium vermögen also Tellur und Selen mit flüssigem Chlor mit Leichtigkeit die Tetrachloride zu bilden.

**Zusammenfassung.** Flüssiges Chlor reagiert unterhalb seines Siedepunktes kaum merklich mit Metallen, wohl aber mit Tellur und Selen. Durch Gegenwart von Wasser wird die Reaktion häufig etwas beschleunigt. Bei Zimmertemperatur tritt beim Vanadin eine plötzliche Chlorierung unter sehr starker Wärmeentwicklung ein. Platin wird selbst bei 100° kaum, Gold jedoch leicht und Silber in Gegenwart von Wasser chloriert.

Es bilden sich bei Vanadin, Mangan und Blei niemals die höchsten Chlorverbindungen, sondern Tri- und Dichloride, was mit der Unbeständigkeit der Tetrachloride bei tieferen Temperaturen zusammenhängt.