

Registerheftes) und des »Chemischen Centralblattes« an die innerhalb Deutschlands wohnenden Mitglieder versuchsweise durch das Postzeitungsamt erfolgen soll.

21. Im Anschluss an einen Bericht vom 7. Januar ds. J., welcher von dem »Organisations-Comité des V. internationalen Congresses für angewandte Chemie in Berlin« eingegangen ist, bewilligt der Vorstand für den Congress einen Beitrag von *M* 2000.

Die in diesem Berichte gestellte Frage, ob der Congress im Jahre 1902 oder erst 1903 abgehalten werden soll, beantwortet der Vorstand einstimmig dahin, dass ihm das Jahr 1903 als geeigneter erscheint.

Der Vorsitzende:
J. H. van't Hoff.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

101. C. Graebe: Ueber Darstellung von Chlor aus Natriumchlorat und über Gewinnung von Phosphortrichlorid.

(Eingegangen am 27. April 1901.)

Die vielen Vorschläge für die Darstellung des Chlors im Kleinen beweisen, dass noch keine vollkommen befriedigende Methode aufgefunden ist. Die von den verschiedensten Seiten empfohlene Anwendung von Chlorkalk leidet an dem Uebelstand, dass derselbe, auch wenn man ihn im comprimierten Zustand anwendet, ein grosses Volum einnimmt, wenig angenehm in die constanten Apparate einzufüllen ist, und dass bei seiner pulverförmigen Beschaffenheit nach dem Schliessen des Entwicklungshahns eine Nachwirkung kaum zu vermeiden ist.

Gooch und Kreider¹⁾ haben nun vor einigen Jahren vorgeschlagen, Salzsäure auf geschmolzenes, chloresaures Kalium in einem kleinen, constanten Apparat, der im Wasserbad erwärmt wird, einwirken zu lassen. Da nun hierbei die Chlorwasserstoffsäure auf festes, also überschüssiges Chlorat wirkt und auch die Temperatur 80° nicht übersteigt, so enthält nach den Angaben der genannten Chemiker das entwickelte Gas nur 82—84 pCt. Chlor, der Rest besteht

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 7, 17; Auszug diese Berichte 27, Ref. 717 [1894].

aus Chlordioxyd. Beim Durchleiten dieses Gemisches durch eine heisse Lösung von Manganchlorür in concentrirter Salzsäure stieg der Chlorgehalt, je nach der Geschwindigkeit des Gasstroms auf 87—98 pCt., doch wird hierdurch das Verfahren complicirter. Schacherl¹⁾ hatte nun früher gezeigt, dass das aus Kaliumchlorat und Salzsäure entwickelte Gas um so reicher an Chlor wird, je höher die Temperatur der Säure ist. Beim Einfließen einer Lösung von chloresurem Kalium in bis zum Sieden erhitzte Salzsäure betrug der Chlorgehalt 95 pCt. Wegen der Schwerlöslichkeit des Kaliumchlorats lässt sich nun dieses Verfahren nicht zur Chlordarstellung benutzen. Da nun jetzt das chloresure Natrium in grosser Reinheit technisch dargestellt wird und da es in Wasser ausserordentlich löslich ist, so habe ich Versuche darüber angestellt, ob es zweckmässig zur Chlorgewinnung zu benutzen ist. Eine grössere Zahl von Versuchen hat mich zu der Ansicht geführt, dass im Laboratorium sowohl für analytische Arbeiten, wie für Präparate die Anwendung des Natriumchlorats zur Chlorbereitung die bequemste und billigste ist. Nur in ganz vereinzelt Fällen dürfte sie sich vielleicht als ungeeignet erweisen.

Das durch Einwirkung von Salzsäure auf Natriumchlorat dargestellte Gas enthält, in Uebereinstimmung mit den Versuchen von Schacherl über chloresures Kalium, um so weniger Chlordioxyd, je höher die Einwirkungstemperatur ist. Zur Bestimmung der Menge des Chlordioxyds wurde das aus dem unten beschriebenen Apparat durch Einfließen einer Natriumchloratlösung von 1.3 spec. Gewicht in Salzsäure von 1.12 spec. Gewicht entwickelte Chlor direct ohne Einschalten einer Waschflasche durch eine zum Glühen erhitzte Glasröhre und dann in eine Winkler'sche Gasbürette geleitet. Darauf wurde das Gas durch Natronlauge absorhirt. Als die Salzsäure bis zum Sieden erhitzt wurde, blieben 4½—5 ccm unabsorbirt zurück, welche aus Sauerstoff bestanden. Zweitens wurde die Salzsäure bis 80° erwärmt und nach Wegnahme der Flamme die Natriumchloratlösung zugetropft. Am Ende des Versuchs hatte sich die Salzsäure bis auf 65° abgekühlt, und die unabsorbirte Sauerstoffmenge betrug 8 ccm. Bei einer Anfangstemperatur von 60° und einer Endtemperatur von 48° blieben 10 ccm Gas ungelöst. Der Versuch wurde dann bei 15° wiederholt. Hierbei erfolgte die Chlorentwicklung erst nach einiger Zeit und die Flüssigkeit nahm in Folge des Chlordioxyds eine intensiv gelbe Farbe an. Anfangs ist das Chlor ziemlich rein; sowie aber die Flüssigkeit mit Dioxyd gesättigt ist, nimmt der Chlorgehalt rasch ab. Es enthielt dann das durch eine glühende Röhre geleitete Gas 20—28 pCt. Sauerstoff. Als bei derselben Temperatur Salzsäure von 1.19 spec. Gewicht benutzt wurde, trat die Gasentwicklung

¹⁾ Ann. d. Chem. 182, 197 [1876].

schneller ein, sonst war das Resultat dasselbe. Die Analysen gaben ganz zu Anfang 6 pCt. und zu Ende 24 und 28 pCt. Sauerstoff. Bei keinem dieser Versuche traten beim Erhitzen des Gases Explosionserscheinungen auf; nur beim Entwickeln in der Kälte zeigten Schwankungen des Wasserniveaus in der Sicherheitsröhre, dass doch zuletzt im Inneren der erhitzten Röhre schwache explosionsartige Zersetzungen vorhanden waren. Das aus Natriumchlorat bei diffusum Licht entwickelte und nicht durch eine glühende Röhre geleitete Gas wird durch Natronlauge bis auf einige Zehntel pCt. absorbiert. Wird aber der Entwicklungsapparat in den directen Sonnenschein gestellt, so ist dem Chlor an Stelle von Chlordioxyd Sauerstoff beigemischt. Ob das Chlor Chlordioxyd enthält oder nicht, ist leicht dadurch zu erkennen, dass man es in concentrirte Schwefelsäure leitet. Diese wird durch die geringsten Mengen des Dioxyds gelb gefärbt, während reines Chlor keine Färbung hervorbringt. Das im Sonnenlicht bei 100—110° aus Natriumchloratlösung und Salzsäure entwickelte Chlor färbt concentrirte Schwefelsäure nicht, enthält aber $4\frac{1}{2}$ —5 Volumprocente Sauerstoff. Stellt man Cylinder mit Chlordioxyd enthaltendem Chlor in das Sonnenlicht, so wird die Färbung heller, und es treten Nebel auf, welche bei gut getrocknetem Gas ganz schwach sind.

Fügt man dann Wasser hinzu, oder war der Cylinder etwas feucht, so ist die Nebelbildung intensiver. Dieselbe Erscheinung beobachtet man beim Durchleiten des Chlors aus Natriumchlorat durch eine glühende Röhre. Wenn man die Waschflaschen, die man bei der Darstellung benutzt hat, in das Sonnenlicht stellt, tritt ebenfalls Entfärbung und Nebelbildung auf. Da nun schon von Popper Ueberchlorsäure unter den Zersetzungsproducten des Chlordioxyds bei Lichteinwirkung aufgefunden wurde, so glaube ich, dass diese ganze Erscheinung sich am besten durch die Annahme erklärt, dass beim Zerfallen des Chlordioxyds durch Licht oder Hitze Spuren von Ueberchlorsäureanhydrid auftreten. Es stimmt dies ganz gut mit den Eigenschaften des kürzlich von Michael und Conn entdeckten Ueberchlorsäureanhydrids überein.

Ich habe verschiedene Versuche angestellt, um durch Zusätze zur Salzsäure womöglich das Auftreten von Chlordioxyd ganz zu vermeiden. Hinzufügen von Chlormangan sowie von grossen Mengen Chlorcalcium bewirkt eine Verminderung des Gehalts an Chlordioxyd; doch war dieselbe zu unbedeutend, um einen derartigen Zusatz zweckmässig zu machen.

Ich blieb daher dabei stehen, das Natriumchlorat in eine über 100° erhitzte Salzsäure einfließen zu lassen. Für die meisten Verwendungen ist die Beimengung von 5 Volumprocent Chlordioxyd nicht schädlich. Will man die Gegenwart dieses Gases vermeiden, so leitet

man das Chlor, nach dem Vorschlag von Gooch und Kreider, am besten durch eine schwach glühende Röhre; es enthält dann freilich die entsprechende Menge von Sauerstoff. Bei der Verwendung kleiner Mengen von Chlor kann man es auch durch Waschen mit Wasser vollständig von Chlordioxyd befreien. Enthält die Waschflasche 50 ccm Wasser, so ist den ersten 3 g Chlor, die sich entwickeln, kein Chlordioxyd beigemengt. Erst beim Durchleiten grösserer Mengen macht sich die Gegenwart desselben durch Gelbfärbung concentrirter Schwefelsäure bemerklich. Zu vielen analytischen Arbeiten, wie Aufschliessen von Fahlerz, Umwandeln von Bromsilber in Chlorsilber, erreicht die nothwendige Chlormenge höchstens 3 g.

Zur Darstellung des Chlors benutze ich, wenn es sich um geringe Mengen handelt, eine Salzsäure von 1.10 spec. Gew. und wenn grössere Mengen Chlor darzustellen sind, eine Säure von 1.12; dieselben können ausgenutzt werden, bis der Chlorwasserstoffgehalt auf 5 oder 6 pCt. gefallen ist. Auch als der Gehalt an Salzsäure bis etwas unter 5 pCt. sank, enthielt das Chlor nicht mehr als 5.5—6 Volumprocente Chlordioxyd. Mit 100 ccm der Salzsäure von 1.1 spec. Gewicht kann man also bis 16 g und mit 100 ccm der Säure von 1.12 bis zu 20 g Chlor entwickeln. Die Natriumchloratlösung wurde durch Auflösen von 100 g Salz in 120—150 ccm heissem Wasser und nachheriges Verdünnen bis auf 200 ccm dargestellt, sodass jeder Cubikcentimeter 0.5 g ClO_3Na enthält. Das specifische Gewicht dieser Lösung ist 1.315.

Bei einer Löslichkeitsbestimmung fand ich in ziemlich guter Uebereinstimmung mit älteren Angaben, dass bei 15° 100 g Wasser 91 g reines Natriumchlorat lösen; die gesättigte Lösung hat das spec. Gew. 1.4024. Als ich aus 100 g technischem Natriumchlorat eine Lösung von 200 ccm darstellte, schieden sich aber beim Abkühlen Krystalle aus; dieselben bestanden aus Kaliumchlorat und ihr Gewicht betrug 3—3.5 g. Einer Kaliumbestimmung nach enthielt dieses Salz 11 pCt. ClO_3K . In Folge dieser Beimengung lieferte 1 g desselben nur 1.96 g statt 2 g Chlor, welche reinem Natriumchlorat entsprechen.

Die zur Entwicklung des Chlors benutzte Vorrichtung entspricht der Figur 1. Zur Darstellung geringer Mengen, und zwar bis zu 10 g, genügt ein ganz kleiner Apparat. Derselbe besteht aus einem Entwicklungskölbchen, dessen Kugel einem Volum von 70—75 ccm entspricht und das mit 50—55 ccm Salzsäure gefüllt wird. Die Röhre a dient zum Fortleiten des Chlors, während b in einen mit Wasser oder Kochsalzlösung gefüllten Cylinder taucht und als Sicherheitsröhre functionirt. Selbstverständlich kann man jede andere Form von Sicherheitsröhren anwenden. Bringt man den Apparat,

den Cylinder, sowie die Waschflasche ein für alle Mal auf einem Gestell an, und hat man die Lösungen vorrätig, so kann der Apparat rasch gefüllt und in kürzester Zeit in Thätigkeit gesetzt werden. Man erwärmt die Salzsäure von 1.10 bis zum beginnenden Sieden und diejenige von 1.12, bis die Temperatur 100° erreicht hat, und dreht darauf die Flamme so klein, dass die Salzsäure immer bis zum beginnenden Sieden erwärmt bleibt; dann lässt man das Natriumchlorat zutropfen. Hierzu wendet man am besten einen Tropftrichter nach Bulk an, da die mit Glashahn versehenen keine so feine und sichere Einstellung ermöglichen.

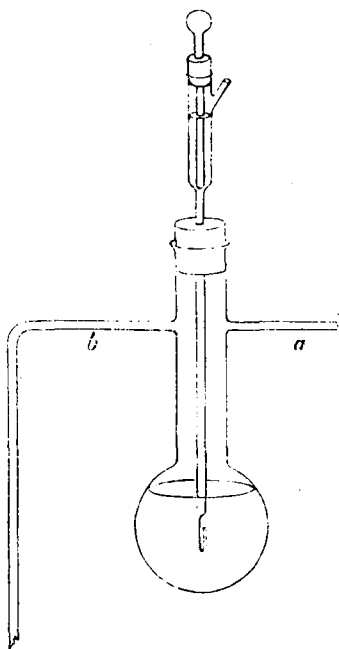


Fig. 1.

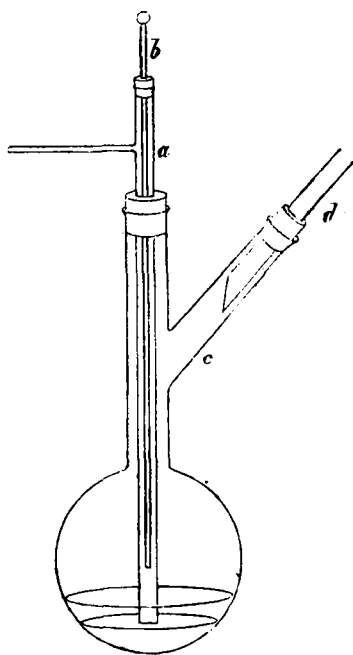


Fig. 2.

Man kann die kugelförmigen, im Handel befindlichen Bulk'schen Tropftrichter anwenden, indem man die Spitze fein auszieht und das Ende nach oben umbiegt; es ist dies des grossen specifischen Gewichts der Natriumchloratlösung wegen nothwendig. Bei dieser Anordnung lässt sich der Chlorstrom aufs genaueste reguliren. Um bei diesem kleinen Apparat jeder Zeit leicht beurtheilen zu können, wie viel Natriumchlorat zugegeben ist, habe ich dem Tropftrichter nach Bulk, wie in der Zeichnung, eine cylindrische Form gegeben und auf der Röhre eine Theilung angebracht. Für Versuche mit grösseren Mengen habe ich Entwicklungskolben derselben Form angewandt,

deren Kugeln 200 oder 500 ccm Inhalt entsprechen. Um 190—200 g Chlor zu entwickeln, wie bei der unten beschriebenen Darstellung von Phosphortrichlorid, benutze ich einen $1\frac{1}{2}$ Liter-Kolben (Inhalt der Kugel 1400 ccm). Derselbe ist mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen, welcher einen Bulk'schen Tropftrichter, dessen Ende ausgezogen und umgebogen ist und ein T-Rohr enthält. Das eine Ende des Letzteren wird mit der Waschflasche und das andere mit einer nach unten gebogenen Röhre von 40—45 ccm Länge verbunden; diese dient als Sicherheitsröhre. Bei Darstellungen wie die von Chlorphosphor hat diese Form der Sicherheitsröhre die Annehmlichkeit, dass man auch in einem Abzug leicht jede Druckzunahme im Apparat bequem beobachten kann. Will man alles Chlor gut ausnutzen, so muss man, nachdem alles Natriumchlorat zugegeben ist, noch kurze Zeit bis zum schwachen Sieden erwärmen.

Um nun zu ermitteln, ob diese Chlorgewinnung zu präparativen Arbeiten sich eignet und wie weit hierbei eine Ausnutzung der theoretisch möglichen Chlormenge erfolgt, habe ich eine Reihe Darstellungen von Phosphortrichlorid ausgeführt und zwar mit Mengen von 20 und 50 g Phosphor, also entsprechend den Uebungsbeispielen in chemischen Laboratorien. 50 g Phosphor erfordern zur Umwandlung in Trichlorid 171.6 g Chlor. Bei quantitativer Ausnutzung des Chlors, welches sich aus Natriumchlorat entwickeln kann, wären für diese Chlormenge 85.8 g ClO_3Na und von dem von mir benutzten Salz 87.7 g nothwendig. Aus den verschiedenen Versuchen hat sich ergeben, dass von Letzterem ungefähr 98 g erforderlich sind, sodass eine Ausnutzung von 89 pCt. des Natriumchlorats erreicht ist.

Zur Darstellung des Phosphortrichlorids halte ich es für am bequemsten, den Phosphor mit einer genügenden Menge Phosphortrichlorid zu übergiessen und in dieses das Chlor einzuleiten. Es setzt dies aber voraus, dass der Chlorstrom ein sehr regelmässiger ist. Bei der Anwendung von Natriumchlorat lässt sich dies durch gut geregeltes Zufließen der Salzlösung sehr leicht bewirken.

Diese Methode macht es möglich, ebenso gut rothen wie gelben Phosphor zu benutzen. In Unterrichtslaboratorien ist sicherlich die Anwendung von rothem Phosphor vorzuziehen. Ueber Darstellung von Phosphortrichlorid aus demselben habe ich in den Lehr- und Hand-Büchern nichts aufgefunden. Für 50 g Phosphor genügt ein Kolben von 250 ccm Inhalt; Fig. 2 entspricht dem von mir benutzten. Die Röhre a, welche zum Einleiten des Chlors dient, darf nicht zu eng sein, nicht weniger als 9 mm Durchmesser haben. Um eine Verstopfung durch Pentachlorid in derselben beseitigen zu können, kann man sie durch einen Stopfen verschliessen, der mit einem Glasstab b versehen ist. Es ist unbedingt anzurathen, denselben nur so lang zu nehmen, dass er gerade bis an das Ende des Einleitungs-

rohres reicht und nicht bis an die Wandung des Ballons hinuntergestossen werden kann. Bei Anwendung von gelbem Phosphor habe ich ihn aber nie zu benutzen gebraucht. Die Röhre c ist mit einem aufsteigenden Kühler d verbunden.

Will man rasch arbeiten, so muss man einen intensiv wirkenden Kühler und zwar am besten einen Kugelkühler anwenden. Unbedingt nöthig ist es, dass er, wie in Figur 2, unten schräg abgeschnitten ist, damit das condensirte Phosphorchlorid leicht zurückfliesst. Die Zuleitungsröhre muss gut in das ursprünglich zugegebene Trichlorid eintauchen. Berührt sie nur die Oberfläche oder taucht sie anfangs nur wenig ein, so bildet das in Folge der Reactionswärme verdampfte Trichlorid in dem oberen Theil leicht zu grosse Mengen Phosphorpentachlorid. Es ist deshalb gut, nicht zu wenig Trichlorid in den Kolben zuzugeben; für 50 g gelben Phosphor genügen aber 50 ccm Phosphortrichlorid. Um die Röhre gut in den Kolben einsetzen zu können, habe ich den gelben Phosphor nach dem Zufügen des Trichlorids durch Eintauchen des Kolbens in warmes Wasser geschmolzen. Etwas Pentachlorid bildet sich jedoch anfangs immer, doch wird dies im Verlauf der Reaction durch das condensirte Trichlorid heruntergespült. In $1\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ Stunden lässt sich die Umwandlung von 50 g gelbem Phosphor in Chlorür leicht bewirken, wenn man dafür sorgt, dass der Chlorstrom fortwährend ein sehr rascher ist und zwar so rasch, als es die Leistungsfähigkeit des Kühlers gestattet. Die Ausbeute an Trichlorid ist quantitativ. Zum Beleg führe ich eine Darstellung an, bei der das Augenmerk auf ein möglichst rasches Arbeiten gerichtet war. Das Kölbchen enthielt 51 g gelben Phosphor und 85 g Phosphortrichlorid; zur Chlorentwicklung wurden 1000 ccm Salzsäure von 1.12 spec. Gewicht und 200 g Natriumchlorat benutzt. Das Eintropfen der Chloratlösung dauerte genau eine Stunde, dann wurde noch während zehn Minuten der Entwicklungskolben stärker erwärmt. Da alsdann die Chlorentwicklung nachliess und in der Zuleitungsröhre sich Phosphorpentachlorid auszuschcheiden begann, wurde das Einleiten unterbrochen. Die geringe Menge Phosphorpentachlorid hatte sich nach kurzer Zeit mit dem noch gelösten Phosphor in Trichlorid umgewandelt. Die Gewichtszunahme des Kölbchens betrug 174.5 g; 51 g Phosphor erfordern zur Ueberführung in Trichlorid 175 g Chlor. Das Phosphortrichlorid wurde direct aus dem Kölbchen im Wasserbade abdestillirt; die Menge desselben betrug nach Abzug des ursprünglich hinzugefügten Trichlorids 220 g. Zum Trocknen des Chlors war nur eine Flasche mit concentrirter Schwefelsäure benutzt worden.

Bei Anwendung von 50 g rothen Phosphors genügt es, 40 ccm Phosphortrichlorid zuzufügen, da die Reaction weniger energisch ist; auch kann man den Chlorstrom noch etwas schneller gehen lassen. Bei rothem Phosphor bildet sich anfangs in den oberen Theilen des

Kölbchens gleichfalls etwas Pentachlorid. Da ein Theil des rothen Phosphors in dem Trichlorid herumschwimmt, so bemerkt man häufig in der Zuleitungsröhre ganz schwache Lichterscheinungen. In Folge der langsameren Einwirkung des rothen Phosphors auf Pentachlorid tritt gegen Ende der Darstellung leicht Verstopfung der Röhre ein. Sowie die Sicherheitsröhre eine Druckzunahme anzeigt, kann man dann mit Hilfe des Glasstabes das Pentachlorid herunterstossen. Man kann aber auch die Darstellung unterbrechen, da dieses Verstopfen erst beginnt, wenn nur noch wenig Phosphor vorhanden ist. Auch ist es zweckmässig für dieselbe Natriumchloratmenge von vornherein etwas mehr rothen Phosphor als beim Arbeiten mit gelbem zu nehmen; der unangegriffene Theil kann nach dem Abdestilliren zurückgewonnen werden. 50 g rother Phosphor, 75 g Phosphorchlorür und 95 g Natriumchlorat lieferten eine Gewichtszunahme von 163 g. Die Ausbeute von überdestillirtem Phosphortrichlorid betrug, nach Abzug des anfangs zugesetzten, 205 g; 1.5 g rother Phosphor wurden zurückgewonnen. Das auf diese Weise dargestellte Trichlorid hat auch den Vortheil, vollkommen phosphorfrei zu sein.

Sowohl bei den Darstellungen aus gelbem wie aus rothem Phosphor brauchen die Kolben, in denen die Chlorirung erfolgt, nicht erhitzt zu werden, man kann sie deshalb in eine Schale oder in ein Glasgefäss stellen. Doch ist bisher bei keiner Darstellung des Phosphortrichlorids ein Kolben gesprungen. Da dem Chlor etwa 5 pCt. Chlordioxyd beigemengt sind, so war die Möglichkeit gegeben, dass sich Phosphoroxychlorid bilde. Es ist dies aber keinesfalls in grösserem Maassstabe der Fall als es durch Einwirkung von etwas Feuchtigkeit auf das anfangs gebildete Pentachlorid entstehen kann. Das aus dem Wasserbade abdestillirte Phosphortrichlorid ging beim Fractioniren vollständig unter 80° über. Der Rückstand im Chlorirungskolben war immer sehr unbedeutend.

Auch zu Vorlesungsversuchen wurde die Chlordarstellung aus Natriumchlorat mit Vortheil benutzt; es lassen sich rasch die zu Verbrennungerscheinungen benutzten Cylinder mit Chlor füllen. Dieses ist freilich etwas intensiver gefärbt als reines Chlor, doch dürfte dies in einem grösseren Auditorium kein Fehler sein. Uebelstände bei den Vorlesungsversuchen sind nicht bemerkbar geworden.

Für eine Reihe von Darstellungen, wie z. B. diejenige des Chloranils aus Phenylendiamin, ist es ebenfalls vortheilhaft, das chloresäure Kalium durch das leichtlösliche Natriumchlorat zu ersetzen.

Genf, Universitätslaboratorium.