

### 8. C. Graebe: Ueber Darstellung von Chlor mittels übermangansauren Salze.

(Eingegangen am 7. December 1901).

Da jetzt ein leicht lösliches übermangansaures Salz, das Calciumpermanganat, billig zu beziehen ist, so habe ich im Anschluss an meine Mittheilung über Chlorgewinnung aus Natriumchlorat<sup>1)</sup> Versuche mit übermangansauren Salzen angestellt. In den Lehr- und Hand-Büchern habe ich keine Angaben über Chlordarstellung mit Hilfe von Permanganaten aufgefunden. Nur in den »Arbeitsmethoden« von Lassar-Cohn ist ganz kurz angegeben, dass man, um eine genau berechnete Menge Chlor einzuführen, dieses aus Salzsäure und Kaliumbichromat oder Kaliumpermanganat entwickeln kann. Hr. Dr. Kehrman hat im hiesigen Laboratorium wiederholt bei quantitativen Versuchen mit Chlor, dieses durch Eintropfen einer Lösung von übermangansaurem Kalium in Salzsäure dargestellt. Wegen der Schwerlöslichkeit dieses Salzes sind aber bei diesem sonst sehr zweckmässigen Verfahren relativ grosse Flüssigkeitsmengen erforderlich. Dieser Uebelstand lässt sich durch Anwendung des sehr leicht löslichen Calciumpermanganats vermeiden. Hr. Dr. E. Knecht hat mir vor einiger Zeit mitgetheilt, dass er schon seit mehreren Jahren Chlor nach einer ihm von C. F. Cross mitgetheilten Methode durch Zutropfen von concentrirter Salzsäure zu festem Permanganat darstelle.

Ich habe nun Versuche sowohl mit concentrirten Lösungen von Calciumpermanganat als mit festen übermangansauren Salzen gemacht und bin zu dem Resultat gelangt, dass Letztere vorzuziehen sind. Bei den jetzigen Preisen ist die Anwendung von krystallisirtem Kaliumpermanganat vortheilhafter als die des Calciumsalzes. Im Handel kommt ein sehr billiges, sogenanntes technisches, übermangansaures Kalium vor, dasselbe ist aber zur Darstellung von Chlor ganz ungeeignet; es liefert nur 15—16 pCt. von der Chlormenge, welche aus krystallisirtem Salz erhalten wird. Das mit Hilfe von Permanganat gewonnene Chlor hat vor dem mittels Natriumchlorat dargestellten den Vortheil, dass es frei von Chlordioxyd ist, doch ist der Herstellungspreis doppelt so hoch. Die Anwendung von Natriumchlorat hat in vielen Fällen die Annehmlichkeit, dass die zutropfte Salzmenge immer sofort ausgenutzt wird und beim Unterbrechen der Reaction die Entwicklung sogleich aufhört. Die Grösse der Apparate ist für gleiche Chlormengen in beiden Fällen genau dieselbe. Je nach der Art der Anwendung ist daher die eine oder die andere Methode zweckmässiger. Bei Versuchen im Kleinen, bei denen es

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 645 [1901].

darauf ankommt, genau berechnete Chlormengen zu entwickeln, oder bei denen die Gegenwart von Chlorperoxyd schädlich oder nicht erwünscht ist, ist die Anwendung von Kaliumpermanganat ausserordentlich bequem. Bei etwas grösseren Darstellungen aber und zwar soweit die Anwendung von flüssigem Chlor noch nicht lohnt, sowie bei den meisten analytischen Anwendungen des Chlors dürfte die Natriumchloratmethode den Vorzug verdienen. Sie wurde auch im hiesigen Laboratorium mit gutem Erfolg zur Darstellung von Chloraluminium aus Metall benutzt; hierbei trat kein Nachtheil durch die Beimengung von Chlordioxyd ein.

Zur Gewinnung von Chlor mit Hilfe von Kaliumpermanganat lässt sich derselbe Apparat benutzen, den ich für Natriumchlorat beschrieben habe. Man bringt das feste Salz in den Kolben und lässt concentrirte Salzsäure aus einem Tropftrichter zutropfen. Um mit Sicherheit einen gleichmässigen Druck zu erzielen, ist es ebenfalls zweckmässig, die Röhre des Tropftrichters unten umzubiegen. Bei Darstellungen von Substanzen wie Phosphorchlorür, die bei unregelmässiger Entwicklung leicht zurücksteigen, ist dies unbedingt anzurathen. Die Chlorbildung erfolgt anfangs in der Kälte; es scheidet sich hierbei Mangandioxyd aus, und die zutropfte Flüssigkeit erwärmt sich etwas. Nachher muss man die Entwicklung durch Erhitzen zu Ende führen. Damit keine Unterbrechung des Gasstroms eintritt, ist es zweckmässig, mit dem Erwärmen zu beginnen, sowie die Hälfte der erforderlichen Salzsäure zugegeben ist. Ein Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure ist nothwendig, um alles Chlor zu entwickeln; als zweckmässig ergab sich die Anwendung von reichlich zehn Molekülen der Säure für ein Molekül Permanganat statt der acht, welche der Reaction entsprechen. Für je 10 g übermangansaures Kalium sind dann 60 — 65 ccm Salzsäure von 1.17 spec. Gewicht erforderlich; dieselben können 11.2 g Chlor liefern. Benutzt man zum Zutropfen die hierzu sehr zweckmässigen Bulk'schen Tropftrichter, so lassen sich auch sehr bequem die letzten Mengen Chlor durch Kohlensäureanhydrid verdrängen, indem man den Kohlensäureapparat mit dem Tubulus des Tropftrichters verbindet.

Zum Vergleich mit den früher veröffentlichten Versuchen mit Natriumchlorat habe ich auch mit Chlor aus Salzsäure und Kaliumpermanganat einige Mal Phosphortrichlorid in der gleichen Weise<sup>1)</sup> dargestellt. Bei einiger Aufmerksamkeit lässt sich gleichfalls eine ununterbrochene Chlorentwicklung, welche in diesem Falle durchaus nöthig ist, erzielen. Bei Anwendung von 50 g krystallisirtem Kalium-

<sup>1)</sup> Ich mache auch hier darauf aufmerksam, dass bei der Beschreibung der Phosphorchlorürdarstellung aus gelbem Phosphor (diese Berichte 34, 651, Zeile 17 von unten) 100 g Natriumchlorat an Stelle von 200 g zu setzen ist.

permanganat nahm das mit Phosphor und Phosphortrichlorid gefüllte Kölbchen 54 g an Gewicht zu; die theoretische Chlorzunahme hätte 56 g betragen können. Da es nun nicht zu vermeiden ist, dass sich geringe Mengen Trichlorid verflüchtigen, so kann man die Chlorausbeute als eine fast theoretische ansehen.

Ich habe noch constatirt, dass bei diesen Darstellungen sowohl durch concentrirte Salzsäure wie durch solche von 18 — 20 pCt. aus Permanganat neben Chlor kein Sauerstoff entwickelt wird.

Genf, Universitätslaboratorium.

### 9. Eug. Bamberger und Ernst Rüst: Zur Umlagerung der Nitroparaffine.

(Eingegangen am 4. November 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Michael<sup>1)</sup> war der Erste, welcher erklärt hat, dass in den Salzen der Nitroparaffine das Metallatom nicht mit dem Kohlenstoff, sondern mit dem Sauerstoff-Atom verbunden ist, dass also beispielsweise die V. Meyer'sche Formel des Nitromethannatriums,  $\text{CH}_3\text{Na} \cdot \text{NO}_2$ , durch das Symbol  $\text{CH}_2\text{:NOONa}$  ersetzt werden muss. Nef<sup>2)</sup> schloss sich dieser Ansicht an (ohne übrigens die Priorität Michael's gebührend hervorzuheben) und behauptete auf Grund eigener Beschäftigung mit den Nitroparaffinen und ihren Salzen, dass die Constitution der Letzteren zweifellos verschieden sei von derjenigen der freien Nitrokörper; diese seien *an und für sich* neutrale Stoffe und lagern sich erst bei der Berührung mit Alkalien in Säuren um:



Michael und besonders Nef gebührt daher das Verdienst, den einige Jahre später von Hantzsch<sup>3)</sup> als »Pseudo«-Acidität bezeichneten und viel benutzten Begriff in unsere Wissenschaft eingeführt zu haben.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 37, 507 [1888]; siehe auch diese Berichte 29, 1796 [1896]. Von Michael ist in der gleichen Journalabhandlung vom Jahre 1888 das Abnorme gewisser »Substitutionsprocesse« auf vorangehende Additionsreactionen zurückgeführt worden — eine Erklärung, welche später von Nef und vielen Anderen übernommen wurde. Vgl. dazu Claisen, Ann. d. Chem. 291, 44 [1896].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 280, 263 [1894].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 577 [1899].