

Der Inhalt des Rohres ist ein weißes, außerordentlich leichtes, lockeres Pulver. Die Ausbeute beträgt 80—85 %, auf das angewandte Borchlörür berechnet. Bei den gegebenen Versuchsdaten werden 20—22 g Bornitrid gewonnen. Die Dichte und die Beständigkeit des Präparates gegen Wasser hängen von der Endtemperatur des Versuches ab. Bei 800° und langer Versuchsdauer resultieren außerordentlich lockere Pulver, die nach einiger Zeit an der Luft nach Ammoniak zu riechen beginnen. Höher erhitzte Präparate zeigen erst nach langem Lagern einen schwachen Ammoniakgeruch.

Zur Analyse wurde die Substanz mit Salzsäure im Bombenrohr aufgeschlossen. Der Stickstoff wurde als Ammoniak bestimmt und das Bor als Borsäure nach Jones¹⁾ und Stock²⁾ titriert.

Analyse: Einwage 654.4 mg, gelöst zu 250 ccm.

Bor: Theorie 43.98 %.

Angewandt je 25 ccm Lösung.

I. 26.04 ccm $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)₂, 43.78 % B.

II. 26.02 » » 43.74 » »

Mittel 43.76 % B.

Stickstoff: Theorie 56.02 %.

Angewandt je 25 ccm Lösung.

I. 50 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl, 23.95 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH, 55.77 % N.

II. 50 » 24.03 » » 55.60 » »

Mittel 55.68 % N.

Summe 99.44 % BN.

67. Friedrich Meyer und H. G. Keßler: Notiz über die Darstellung von Chlor-heptoxyd.

(Eingegangen am 24. Dezember 1920.)

Das Anhydrid der Perchlorsäure ist im Jahre 1900 von Michael und Conn³⁾ zum ersten Male dargestellt worden. Es entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf die explosive wasserfreie Perchlorsäure. Die Autoren haben mit der reinen Substanz, die infolge ihrer ebenfalls hohen Explosionskraft nicht ungefährlich zu handhaben ist, unter großen Vorsichtsmaßregeln einige Versuche ausgeführt. Nach Michael und Conn wird das Chlorheptoxyd nur noch einmal in der Literatur erwähnt. Walden⁴⁾ bestimmte die Molekulargröße der Verbindung. Weitere Untersuchungen der Sub-

¹⁾ Jones, C. 1899, I 903. ²⁾ Stock, C. r. 130, 516 [1900].

³⁾ Michael und Conn, Am. 23, 444 [1900]; 24, 89 [1901].

⁴⁾ Z. a. Ch. 68, 307 [1910].

stanz sind bis heute unterblieben, trotzdem der Körper sicherlich zu vielerlei Umsetzungen fähig und in einer Lösung auch ungefährlich zu handhaben ist. Die mit der Darstellung der Verbindung verbundenen Gefahren haben wohl die meisten Forscher abgehalten, Versuche mit dem Körper anzustellen, da ja auch zur Darstellung seiner Lösung, intermediär wenigstens, einmal die Isolierung der stark explosiven, wasserfreien Perchlorsäure notwendig war, und andererseits die Umsetzung dieser Verbindung mit Phosphorpentoxyd nach der Beschreibung von Michael und Conn nicht gerade als gefahrlos bezeichnet werden kann.

Wir machten gelegentlich die Entdeckung, daß sich Kaliumperchlorat in Chlorsulfonsäure ziemlich leicht löst, und vermuteten, daß in dieser Lösung das Anhydrid der Perchlorsäure enthalten sein mußte. Destilliert man das Gemisch von 3 Tln. Kaliumperchlorat mit 5 Tln. Chlorsulfonsäure bei Wasserstrahl-Vakuum unter Vorlage von Äther-Kohlensäure als Kühlmittel, so geht bei langsamer Steigerung der Temperatur auf 70—75° eine honiggelb gefärbte Flüssigkeit über, die sich bei der näheren Untersuchung als ein Chlordioxydhaltiges Gemisch von Chlorheptoxyd mit Pyrosulfurylchlorid erweist. Durch Vakuum-Destillation erhält man mit etwa 50% Ausbeute ein 98—99-proz., noch schwach gelblich gefärbtes Chlorheptoxyd. Eine weitere Reinigung durch Destillation ist schwierig, kleine Mengen Schwefelverbindungen sind auch nach mehrfachem Destillieren noch vorhanden.

Die Methode stellt den einfachsten Weg dar, um zu einem nicht ganz reinen, aber hochkonzentrierten Chlorheptoxyd ziemlich gefahrlos zu gelangen. Die Mischung von Chlorsulfonsäure mit Kaliumperchlorat hat nie Neigung zu Explosionen gezeigt. Das Chlorheptoxyd selbst ist, bei Abwesenheit jeder Spur organischer Substanz und vorsichtigem Handhaben, ein Körper, der sich bei einigem experimentellem Geschick für den Experimentator ungefährlich hantieren läßt.

Da in der Regel für die Reaktionen nur Lösungen von Chlorheptoxyd in Frage kommen werden, so haben wir die Methode dahin geändert, daß von vornherein eine Lösung dieses Körpers entsteht, so daß die Darstellung völlig gefahrlos wird. Wir erreichen dabei noch weiter, daß man mit der in jedem Laboratorium üblichen Kältemischung von Eis-Kochsalz auskommt. Chlorheptoxyd ist bei Wasserstrahl-Vakuum schon bei -20° sehr flüchtig, zumal wenn seine Dampfspannung durch beigemischte Gase — Chlordioxyd und Chlor bilden sich bei der Einwirkung von Kaliumperchlorat auf Chlorsulfonsäure als Nebenprodukt — noch erheblich herabgesetzt wird. Legt man in der Vorlage jedoch ein gutes Lösungsmittel für Chlor-

heptoxyd vor, so wird dessen Dampfspannung so weit herabgedrückt, daß es nahezu quantitativ in diesem Lösungsmittel festgehalten wird. Läßt man das abdestillierende Gasgemisch zunächst durch eine leere Vorlage, die in Kältemischung steht, streichen, so wird in dieser das hochsiedende Pyrosulfurylchlorid so gut wie vollständig zurückgehalten; in der folgenden Vorlage, die Tetrachlorkohlenstoff, der ebenfalls auf -20° gekühlt ist, enthält, wird das ganze Chlorheptoxyd und auch das Chlordioxyd absorbiert. Diese Vorlage muß so eingerichtet sein, z. B. in Form einer Ente, daß dem über den Tetrachlorkohlenstoff streichenden Gase eine möglichst große Flüssigkeitsoberfläche geboten wird. Durch die Wahl einer geeigneten Menge Tetrachlorkohlenstoff kann jede beliebige Konzentration erzielt werden.

Die durch Chlordioxyd stark gelb gefärbten Lösungen verlieren die Hauptmenge dieses Gases beim Erwärmen. Erhitzt man kurze Zeit zum Sieden, so verliert man etwas Chlorheptoxyd, die Lösung ist aber dann frei von anderen Chloroxyden und Chlor. Neben Chlorheptoxyd enthalten die Lösungen als Verunreinigung Pyrosulfurylchlorid, etwas Chlorsulfonsäure und SO_2 , im ganzen jedoch höchstens 1—2%, so daß diese Lösungen für eine ganze Reihe von Umsetzungen brauchbar erscheinen.

Für manche Umsetzungen dürften die Verunreinigungen durch niedrige Chloroxyde und Schwefelverbindungen hinderlich sein. Vor allem die letzteren sind schwer zu entfernen. Wir versuchten daher, ausgehend von der im Handel befindlichen, analysenreinen, ca. 70-proz. Perchlorsäure, zum Heptoxyd zu gelangen. Es war aus der Literatur bekannt, daß beim Auftropfen von wäßriger Perchlorsäure auf Phosphorpentoxyd augenblickliche Explosion eintritt. Ein Verdünnungsmittel wie Tetrachlorkohlenstoff glaubten wir anfänglich nicht zusetzen zu können, da ja die intermediär gebildete wasserfreie Perchlorsäure mit diesen unter Phosgen-Bildung heftig reagiert. Wir machten daher zunächst den Versuch, ob man nicht durch Umkehrung des Prozesses, nämlich Eintragen von Phosphorpentoxyd in Perchlorsäure, zum Ziele gelangen könnte. Es gelingt tatsächlich bei sehr vorsichtigem Eintragen von Phosphorpentoxyd, in 70-proz., stark gekühlte Perchlorsäure die Reaktion so zu leiten, daß man zum Schluß aus dem Reaktionsgemisch Chlorheptoxyd abdestillieren kann. Es lassen sich aber auch hier partielle Überhitzungen nicht vermeiden. Kleine Teilexplosionen stellen recht große Ansprüche an die Nerven des Experimentators, und die Ausbeuten betragen nur einige Prozent des theoretisch Möglichen. Bei der heftigen Reaktion nämlich treten eine ganze Menge Zersetzungsprodukte auf. Wir können diese Methode zur Darstellung nicht empfehlen.

Auf einem anderen Wege gelang es uns, die beiden Komponenten gefahrloser zu mischen. Wir ließen die Perchlorsäure im etwa 3—4-fachen Gewicht gereinigter und ausgeglühter Kieselgur oder etwa dem 3-fachen Gewicht K-Kieselsäure der Elektro-Osmose A. G. absorbieren, und erhielten dadurch ein vollkommen trocknes Pulver. Das Phosphorpentoxyd vermischten wir ebenfalls mit etwa einem Gewichtsteil Kieselsäure in der obigen Form und mischten unter Kühlung die beiden Pulver. Die Mischung gelingt ohne Gefahr und ohne große Erwärmung. Es tritt sofort der sehr charakteristische Geruch nach Chlorheptoxyd auf. Das Gemisch gibt aber, infolge der hohen adsorbierenden Kraft der Kieselsäure, einen Teil des Chlorheptoxyds erst bei einem Vakuum von etwa 0.2 mm und einer Temperatur von etwa 80—90° ab. Die hohe Temperatur bedingt Zersetzung. Die Ausbeuten betragen etwa 10 %, und die Apparatur nimmt wegen des sehr großen Volumens der Kieselsäure große Dimensionen an. Das Präparat ist immerhin frei von Schwefelverbindungen. Von den niedrigen Chloroxyden läßt es sich durch Fraktionieren befreien. Wenn nur wenig reines Chlorheptoxyd benötigt wird, hat die Methode ihrer Schnelligkeit und Gefahrlosigkeit wegen einige Vorzüge vor der Methode von Michael und Conn; größere apparative Hilfsmittel, Ölluftpumpe und flüssige Luft, sowie die schlechten Ausbeuten lassen auch sie nicht als allgemein empfehlenswert erscheinen.

Unser eigentliches Problem, möglichst gefahrlos zu reinen Lösungen von Chlorheptoxyd in Tetrachlorkohlenstoff zu kommen, ließ sich schließlich auf einem unerwartet einfachen Wege lösen. Wir hatten bei unseren Destillationsversuchen beobachtet, daß das Phosphorpentoxyd resp. die bei der Reaktion entstehende Metaphosphorsäure eine sehr stark adsorbierende Wirkung auf das Chlorheptoxyd und, wie wir vermuteten, auch auf wasserfreie Perchlorsäure ausübt. Tetrachlorkohlenstoff löst weder Phosphorpentoxyd, noch ist er mit wäßriger Perchlorsäure mischbar. Wirbelt man nun durch kräftiges Rühren eine größere Menge Phosphorpentoxyd in Tetrachlorkohlenstoff auf und läßt unter dauerndem, heftigen Rühren und unter Kühlung 70-proz. wäßrige Perchlorsäure tropfenweise hinzufließen, so wird die Perchlorsäure von dem Phosphorpentoxyd glatt absorbiert, ohne daß eine Spur Phosgen entsteht. Die große, adsorbierende Kraft der Phosphorsäure und die schnelle Umsetzung verhindert, daß die intermediär entstehende wasserfreie Perchlorsäure überhaupt zur Wirkung kommt. Die überstehende Lösung enthält aber eben dieser großen Adsorptionskraft wegen nur ganz verschwindende Mengen Chlorheptoxyd. Erwärmt man jetzt aber die Mischung: Tetrachlorkohlenstoff, Phosphorpentoxyd, Perchlorsäure resp. Perchlor-

säure-anhydrid, so wird das letztere durch den Tetrachlorkohlenstoff langsam herausgelöst. Filtriert man eine solche Lösung ab, so erhält man eine etwa 2½-proz. Lösung reinen Chlorheptoxyds. Eine größere Konzentration ist zunächst so nicht zu erreichen, da man viel mehr Phosphorpentoxyd nicht in Tetrachlorkohlenstoff aufschlämmen kann. Beim Filtrieren hält das Phosphorpentoxyd viel Lösung zurück, die Ausbeute ist deshalb nur etwa 50 %.

Ein einfacher Kunstgriff erlaubt nun, wesentlich konzentriertere Lösungen mit etwa 80-proz. Ausbeute zu erhalten. Destilliert man nämlich von dem Reaktionsgemisch bei 0° den Tetrachlorkohlenstoff im Wasserstrahl-Vakuum ab, soweit wie dieses eben möglich ist, so verbleibt eine Masse, die etwa ½ des Tetrachlorkohlenstoffs und etwa 80 % des Chlorheptoxyds enthält. Man hebt jetzt das Vakuum auf, digeriert einige Zeit bei 70–75° und destilliert in eine mit Kältemischung gekühlte Vorlage nun wiederum im Vakuum unter langsamer Steigerung der Temperatur bis auf etwa 80°. Man erhält so eine schwach gelb gefärbte Lösung, die etwa 7–8 % Chlorheptoxyd enthält. Die Ausbeute an Chlorheptoxyd beträgt etwa 80 %. Erwärmt man die schwach gelbe Lösung im Destillierkölbchen, so geht bei 80° ein kleiner Teil über, der die gesamten Verunreinigungen von Chlor und Chloroxyden enthält. Der im Destillationskölbchen verbleibende Rest ist farblos.

Wird aus irgend einem Grunde eine wesentlich konzentriertere Lösung gewünscht, so benutzt man die soeben hergestellte Lösung als Aufschlammungsmittel für Phosphorpentoxyd, tropft von neuem die entsprechende Menge Perchlorsäure ein und wiederholt die vorhergegangenen Operationen. Man kann auf diese Weise mit drei aufeinanderfolgenden Destillationen zu 20–25-proz. Lösungen kommen. Eigentümlich ist, daß bei dem erneuten Eintropfen von wäßriger Perchlorsäure in die Lösung, die schon viel Chlorheptoxyd enthält, kein Phosgen auftritt. Der Grund liegt wahrscheinlich darin, daß das Chlorheptoxyd mit Wasser sehr langsam, das Phosphorpentoxyd dagegen außerordentlich rasch und sehr energisch reagiert. Zu den Versuchen verwendet man gute Schliffkolben, die Dichtungen werden am besten mit zerflossenem Phosphorpentoxyd hergestellt. Das Eintropfen der wäßrigen Perchlorsäure in die Aufschlammung von Phosphorpentoxyd und Tetrachlorkohlenstoff haben wir häufig direkt in dem Kolben, der nachher zur Destillation dient, vorgenommen. Wir benutzen in der Regel ein 500 ccm fassendes Gefäß, geben 120 ccm Tetrachlorkohlenstoff hinein, dazu 50 g Phosphorpentoxyd, kühlen auf 0° und lassen langsam unter lebhaftem Rühren 82 g 70-proz. Perchlorsäure eintropfen.

Die von Michael und Conn unter sehr großen Vorsichtsmaßregeln ausgeführten Versuche kann man mit der Lösung schnell und völlig gefahrlos wiederholen. Wir prüften in einem vorläufigen Versuch die Reaktion der Lösung auf Ammoniak. Sie verläuft lebhaft unter Abscheidung fester, weißer Substanzen und teilweiser Reduktion. Bei den ersten, ohne besondere Vorsichtsmaßregeln angestellten Versuchen konnten wir ein Amid der Perchlorsäure nicht isolieren. Die feste Substanz besteht aus einem Gemisch von Ammoniumperchlorat, -chlorat und -chlorid.

Beim Zugeben organischer Substanzen zu der Lösung des Chlorheptoxyds in Tetrachlorkohlenstoff zeigen Verfärbung und Temperatursteigerung an, daß hier Reaktionen stattfinden.

Die Chlorheptoxyd-Lösungen gestatten sicherlich, eine ganze Reihe interessanter Umsetzungen auszuführen. Wir hoffen, namentlich der organischen Chemie ein wirksames Agens in handhabungssicherer und leicht darstellbarer Form durch unsere vorliegende kurze Untersuchung zugänglich gemacht zu haben.

68. Wilhelm Manchot: Über die Konstitution der Quecksilber-Verbindungen des Kohlenoxyds und des Äthylens (II).

[Mitteilung aus dem Anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1920.)

Kürzlich habe ich für das Mercurierungsprodukt des Kohlenoxyds die Formel $\text{CO}, \text{Hg}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ aufgestellt¹⁾ im Gegensatz zu der Schöllerschen Strukturformel $\text{ClHg}.\text{COOC}_2\text{H}_5$, nach der eine mercurierte Ameisensäure vorliegt. Es war von vornherein nicht zu erwarten, daß Hr. Schölller die von ihm seit Jahren benutzte Formel zugunsten einer ganz neuartigen aufgeben werde, die von völlig anderen Gesichtspunkten aus²⁾, jedoch auch auf Grund langer und eingehender Beschäftigung mit den Mercurierungsvorgängen aufgestellt wurde. Es ist daher auch nicht der Zweck dieser Zeilen, Hrn. Schölller zu überzeugen, sondern zu verhindern, daß für den mit diesem Gegenstand nicht genau vertrauten Fachgenossen der Eindruck entsteht, als ob Schölller³⁾ der von mir vertretenen Auffassung wesentliche Einwände entgegengestellt hätte. Dies ist nicht der Fall,

¹⁾ B. 53, 984 [1920]

²⁾ A. 399, 123 [1913]; 417, 93 [1918]; 420, 170 [1920].

³⁾ B. 53, 2144 [1920].