

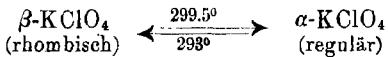
167. D. Vorländer und Erich Kaascht: Neue Formen
der überchlorsauren Salze.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 16. März 1923.)

Da die Alkalosalze organischer Säuren eine ganz hervorragende Neigung haben, krystallin-flüssig zu werden¹⁾, so sind auch zahlreiche anorganische Salze in dieser Richtung geprüft worden, doch krystallin-flüssige anisotrope Formen haben wir nicht gefunden²⁾. Einige Metalloide (Phosphor), Metalle (Natrium, Kalium u. a.) und anorganische Verbindungen bilden zwar weiche und plastische Krystalle, aber eigentlich flüssig sind sie nicht. Zwischen den organischen und anorganischen Stoffen besteht offenbar ein großer Unterschied: im Gegensatz zu den linearen Kohlenstoff-Verbindungen haben die anorganischen Verbindungen eine vorwiegend zentrale Struktur und streben zumal in der Hitze der Kugelgestalt bzw. den regulären Formen auch dann zu, wenn sie in ihrer molekularen Gestalt stark unsymmetrisch und anisotrop gebaut sind.

Beim Erhitzen des gewöhnlichen überchlorsauren Kaliums, das rhombisch krystallisiert, haben wir eine neue krystallin-feste Form desselben Salzes gefunden, die regulär und optisch isotrop ist. Die reguläre Form steht enantiotrop zur rhombischen. Der Umwandlungspunkt wurde thermometrisch und dilatometrisch ermittelt; er liegt bei 299—300° (korrig.), also noch weit unterhalb des Zersetzungspunktes. Beim Erhitzen über 400° beginnt das Kaliumperchlorat sich unter Sauerstoffabgabe allmählich zu zersetzen. Beim Abkühlen der regulären Form erscheint die ursprüngliche, verhältnismäßig schwach doppelbrechende, rhombische Form wieder mit geringer Unterkühlung.



Auch die mit Kaliumperchlorat isomorphen Perchlorate des Rubidiums, Cäsiums, Thalliums, Silbers, Ammoniums, Tetramethyl-ammoniums und Natriums (wasserfreie Salze) bilden außer den bekannten rhombischen Krystallen in der Hitze reguläre, optisch isotrope, enantiotrope Formen, so daß hiermit die Existenz einer neuen isodimorphen Reihe von Salzen als erwiesen gelten darf. Die Alkaliperchlorate sind nicht linear, sondern zentral konstituiert.

Stellt man die von uns gefundenen Umwandlungspunkte der isodimorphen Formen in Vergleich mit den Atomgewichten der Alkalimetalle, so ergibt sich, daß die Umwandlungstemperaturen mit wachsendem Atomgewicht, wenn auch nicht regelmäßig, sinken:

¹⁾ Vorländer, B. 43, 3120 [1910].

²⁾ Das von O. Lehmann viel zitierte Jodsilber ist, wenn es rein und vor Licht geschützt bleibt, in der regulären Form nach Versuchen von Tubandt (Ph. Ch. 87, 527 [1914]) hart und spröde. Die von Stoltzenberg und Huth beschriebenen Erscheinungen an Thalliumsalzen (Ph. Ch. 71, 641 [1910]) haben sich teils als irrtümlich herausgestellt (so die angeblichen Übergangspunkte), teils müssen sie anders gedeutet werden.

| | Umwandl.-Temp. | At.-Gew. |
|----------------------------------|----------------|----------|
| Na ClO ₄ (wasserfrei) | 308° (korrig.) | 23 |
| K ClO ₄ | 299—300° » | 39 |
| Rb ClO ₄ | 279° » | 85.5 |
| Cs ClO ₄ | 219° » | 133 |
| NH ₄ ClO ₄ | 240° (korrig.) | — |

Der Umwandlungspunkt des Ammoniumperchlorats paßt zwischen den des Rubidium- und Cäsiumperchlorats, wie nach Beobachtungen Retgers auch andere physikalische Konstanten der Ammonium-Verbindungen zwischen denen der Rubidium- und Cäsium-Verbindungen liegen.

Das Thaloperchlorat wandelt sich bei 266° von der rhombischen in die reguläre Form um; es eignet sich besonders zur Mikroprojektion, weil die rhombische Form hier stärker doppelbrechend erscheint als bei den Alkalosalzen und sich zwischen gekreuzten Nicols kräftiger gegen die reguläre Form abhebt. (Zur Demonstration sind die Perchlorate besser geeignet als der bisher von Mineralogen bevorzugte, sich ähnlich verhaltende Boracit.)

Etwas abweichend verhält sich das wasserfreie Silberperchlorat. Es bildet ebenso wie die Alkaliperchlorate neben der rhombischen die reguläre Form, die deutlich beim Erhitzen und Erkalten mikroskopisch zu erkennen ist. Der Übergangspunkt liegt wahrscheinlich bei 155—159° (thermometrisch gefunden); allerdings beginnt bei dieser Temperatur auch die Zersetzung des Salzes. Unterhalb dieses Übergangspunktes erleidet das Salz anscheinend noch eine Umwandlung von einem schwächer in einen stärker doppelbrechenden Zustand (? bei 102—110°).

Das wasserfreie Lithiumperchlorat kommt wie die wasserfreien Perchlorate des Magnesiums, Calciums und Strontiums nur in einer Form vor. Das Lithium gleicht somit auch bezüglich der Dimorphie-Erscheinungen mehr den Erdalkali- als den Alkalimetallen.

Das Bariumperchlorat bildet 2 krystallin-feste Formen, die jedoch abweichend von den Alkaliperchloraten beide optisch anisotrop sind und sich bei 284° ineinander verwandeln. Das Barium steht als das stärkst-positive Erdalkalimetall auch hinsichtlich der Dimorphie der Perchlorate den Alkalimetallen am nächsten. Eine Parallele zwischen Dimorphie und chemischen Eigenschaften tritt hier zum ersten Mal bei festen Krystallen so deutlich zutage, wie sie bisher nur auf krystallin-flüssigem Gebiete bewiesen worden ist.

Von organischen Perchloraten ist der Umwandlungspunkt zur regulären Form beim Tetramethylammonium-perchlorat noch gut zu beobachten (etwa 350°), während das Phenyl-trimethylammonium-perchlorat schmilzt und sich vor der Umwandlung zersetzt.

Auch beim Kaliumpermanganat war kein Dimorphismus nachzuweisen, wahrscheinlich, weil der Umwandlungspunkt weit oberhalb der Zersetzungstemperatur liegt, welche thermometrisch von etwa 250° an bemerkbar wird.

Beschreibung der Versuche.

Kaliumperchlorat.

1. *Mikrobeobachtungen.* Von dem aus heißer wäßriger Lösung langsam auskrystallisierenden Salz eignen sich nur einzelne Krystalle zur Untersuchung. In besserer Form gewinnt man das Salz, wenn man die wäßrige Lösung unmittelbar auf einem Quarz-Objektträger abdunstet; es entstehen dann dünne Krystallblättchen,

welche zwischen gekreuzten Nicols gut doppelbrechend erscheinen. Geeignet sind auch die Krystall-Nadeln, in denen das Salz aus einer heiß gesättigten Lösung in 70-proz. Überchlorsäure-Lösung⁸⁾ erscheint; diese Nadeln enthalten nach dem Abpressen nur Spuren von Säure und sind identisch mit dem gewöhnlichen neutralen Salz. Auch aus konz. Kalilauge krystallisiert das neutrale Salz aus.

Erhitzt man das Kaliumperchlorat, so entweichen zunächst die anhaftenden Reste des Wassers unter gelegentlichem Verknistern, und dann erfolgt unter Volumänderung, Krümmung, Bewegung und Rißbildung die Umwandlung in die reguläre Form, die auch bei Beobachtung mit Gips-Rot I optisch vollständig isotrop ist. Beim Abkühlen erscheint ganz scharf die doppelbrechende Form wieder; der Vorgang läßt sich beliebig oft beim Heizen und Kühlen mit einem und demselben Präparat wiederholen. Nach der Beobachtung des Umwandlungspunktes erweist sich das Salz als unzersetzt und frei von Chlorkalium. Nach stärkerem Erhitzen bis zum Schmelzen (etwa 600°) bleibt das gebildete Chlorkalium beim Abkühlen dauernd optisch isotrop. Durch Vergleich mit Präparaten bekannten Schmelzpunktes ließ sich mikroskopisch der Umwandlungspunkt schätzen: oberhalb des Sublimationspunktes von $HgCl_2$, 290° und unterhalb des Schmelzpunktes von $NaNO_3$, 316°.

2. *Thermometrische Bestimmung* des Umwandlungspunktes: 15–20 g feingepulvertes Salz befinden sich mit in $1/2$ geteiltem Normal-Thermometer in langem Reagensrohr, das in weitem Reagensrohr als Luftmantel, dann in Metallbad (Bleizinn-Legierung mit Thermometer) und schließlich in Heizluftbad befestigt ist. Von Minute zu Minute wurde die Temperatur des Salzes, des Bleibades und am Korrektionsthermometer (zur Fadenkorrektur außerhalb des Bades) abgelesen und aufgezeichnet. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 dargestellt. Der Umwandlungspunkt liegt bei 292,5° (299,5°, korr.). Das Salz-Pulver verwandelt sich (ohne zu schmelzen) infolge der Hitze und Sammelkristallisation in eine feste zusammenhaftende Masse, so daß sich ein Rührer nicht anbringen läßt.

3. *Dilatometrische Bestimmung*: Da Flüssigkeiten zur Füllung des Dilatometers ausgeschlossen sind, so wurden 25–30 g Perchlorat in ein birnenförmiges, mit Luft gefülltes Gefäß eingeschlossen und durch ein enges Glasrohr mit einem Quecksilber-Manometer (U-förmiges Capillarrohr) oberhalb 200° verbunden. Zum Anheizen dienten Metall- und Luftbad, wie oben beschrieben. In der Nähe des Umwandlungspunktes ist die Volumänderung von Grad zu Grad verzeichnet. Die Umwandlung ist bei steigender Temperatur mit einer beträchtlichen Volum-Vergrößerung verknüpft; das β - $KClO_4$ hat somit das höhere und das α - $KClO_4$ das niedrige spez. Gewicht (Fig. 2).

Rubidiumperchlorat.

Zur Verfügung standen etwa 5 g reines Salz, das aus dem Chlorid durch Abrauchen mit Überchlorsäure-Lösung und durch Umlenkristallisieren aus Wasser hergestellt wurde. Das Salz ist etwas stärker doppelbrechend als das Kaliumsalz und gleicht ihm sonst. Der Umwandlungspunkt von der rhombischen β - zur regulären α -Form wurde thermometrisch bei 272° (279°, korr.) gefunden. Das Salz gibt wie das Cäsiumperchlorat seinen Sauerstoff erst bei schwacher Rotglut ab. Eine Verwechslung des Umwandlungspunktes mit der Zersetzungstemperatur ist völlig ausgeschlossen.

⁸⁾ aus 20-proz. Lösung in Porzellanschale bis 160° eingedampfte Lösung. Die Nadeln kommen zur Bildung auch bei schwächer sauren Lösungen, etwa bis 35% $HClO_4$ enthaltend.

Fig. 1. Kaliumperchlorat, $KClO_4$. Thermometrische Bestimmung des Umwandlungspunktes.

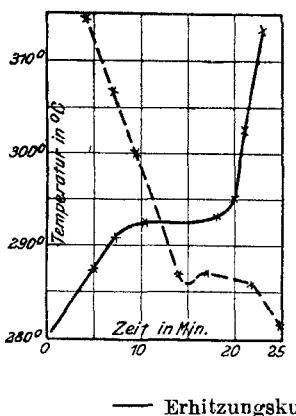


Fig. 2. Kaliumperchlorat, $KClO_4$. Dilatometriche Bestimmung des Umwandlungspunktes.

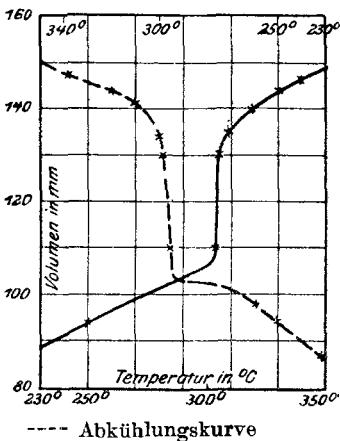


Fig. 3. Ammonium-perchlorat ($(NH_4)ClO_4$). Thermometrische Bestimmung des Umwandlungspunktes.

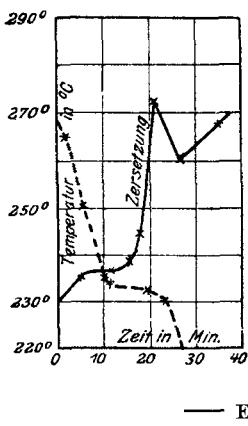


Fig. 4. $Ba(ClO_4)_2$, Barium-perchlorat, wasserfrei. Thermometrische Bestimmung des Umwandlungspunktes.

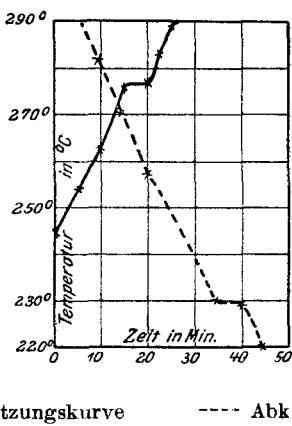
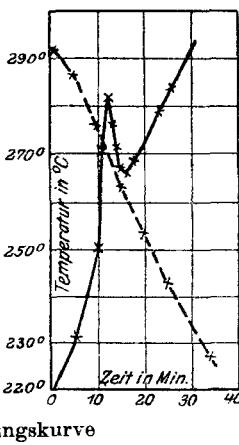


Fig. 5. Kaliumpermanganat, $KMnO_4$.



Cäsiumperchlorat.

Thermometrisch geht die β -Form bei $215-217^\circ$ ($219-221^\circ$, korr.) in die α -Form über. Der umgekehrte Vorgang setzt bei 200° , wohl auch bei 193° ein und kann leichter überschritten werden, als bei den anderen Salzen.

Thallopertchlorat,

dargestellt durch wiederholtes Abrauchen von Thalliumchlorür mit Überchlorsäure-Lösung. Angewandt 5 g Salz. Umwandlungspunkt liegt (thermometrisch) bei 262.3° (266° , korr.). Beim Erhitzen über 300° beginnt das Salz sich unter Bräunung zu zersetzen.

Ammoniumperchlorat.

Das käufliche Salz enthielt 0.02% NH_4Cl , wovon es durch Umkristallisieren aus Wasser befreit wurde. Der Umwandlungspunkt der 2 Formen

ist mikroskopisch deutlich zu sehen. Thermometrisch erkennt man, daß sehr bald oberhalb der Umwandlung bei 237° (240° , korrig.) (zum Teil schon während des Erhitzen oberhalb 210°) eine Zersetzung beginnt, welche oberhalb 240° unter so starker Wärmeentwicklung verläuft, daß das Thermometer innen im Salze höher steigt, als das äußere Thermometer im Metallbade (bis 272°). Von nun an fällt die Temperatur, um dann wieder mit der Außen-Temperatur anzusteigen; Fig. 3. Während der Zersetzung entweicht Chlor, Sauerstoff u. a. Dilatometrisch war das Salz nicht zu gebrauchen.

Silberperchlorat.

Darstellung aus AgNO_3 und überschüssiger Perchlorsäure; beim Abdampfen bis 120° bleibt das Perchlorat unzersetzt; bei 160° enthält es kleine Mengen AgCl .

1. *Mikroskopische Untersuchung* des wasserfreien, bei 120° getrockneten Salzes: Schwach doppelbrechende Krystalle, an der Luft zerfließlich, werden beim Erhitzen stärker doppelbrechend und dann optisch isotrop; abwärts beim Erkalten verwandeln sich die isotropen, regulären Krystalle wieder in die stärker doppelbrechende und schließlich in die schwach doppelbrechende, ursprüngliche Form. Die reguläre Form ist bestimmt nachweisbar; ob der Unterschied in der Doppelbrechung auf einem Übergang dimorpher Formen beruht, bleibt einstweilen fraglich. Nach dem Erhitzen bis zum Schmelzen des Salzes bleibt ein Teil des Silberperchlorats unzersetzt und verhält sich dann ebenso wie das schwach erhitzte Salz.

2. *Thermometrische Untersuchung*: Bei langsamem Anwärmen bis auf 360° tritt nur ein Umwandlungspunkt bei etwa 158° hervor, während beim Erkalten vielleicht noch eine Unstetigkeit der Kurve bei 102 — 110° bemerkbar wird.

Natriumperchlorat.

Wasserfreies NaClO_4 entsteht aus dem mit $1\text{H}_2\text{O}$ in nicht zerfließlichen Täfelchen krystallisierenden Salz⁴⁾ oberhalb 50° ⁵⁾. Krystallographisch ist das wasserfreie Salz noch nicht untersucht worden. Wir haben es aus Eisessig in derben, durchsichtigen Krystallchen erhalten (gef. 99.5% NaClO_4), welche dem rhombischen System zugehören; erste Mittellinie senkrecht zur Tafeloberfläche; optisch negativ; Achsenwinkel ungefähr 40° .

1. *Mikrobeachtung* ergibt scharfen enantiotropen Umwandlungspunkt der rhombischen in eine reguläre Form.

2. *Thermometrisch* erscheint der Umwandlungspunkt bei 301.5° (308° , korrig.), also noch weit unterhalb des Zersetzungspunktes (gegen 480°). Bei steigender Temperatur wird die Umwandlung leichter überschritten als bei sinkender Temperatur.

Lithiumperchlorat.

Das wasserfreie, bei 150 — 160° getrocknete Salz erscheint als Pulver kaum doppelbrechend. Nach dem raschen Schmelzen (gegen 240°) und Erkalten erhält man stellenweise deutlich doppelbrechende Krystalle, an denen jedoch mikroskopisch die Umwandlung in eine reguläre Form beim Erhitzen nicht zu erkennen ist. Auch thermometrisch läßt sich kein Umwandlungspunkt erkennen.

Magnesiumperchlorat und Calciumperchlorat

wurden ebenso wie das Lithiumsalz vergeblich auf dimorphe Formen geprüft.

⁴⁾ Serullas, A. ch. 46, 297.

⁵⁾ Potilitzin, M. 1889, 1, 258.

Strontiumperchlorat,

wasserfrei, ergab beim Erhitzen bis auf 350° keine Umwandlungs-Erscheinungen.

Bariumperchlorat.

wurde bei 100—120° entwässert; die Zersetzung beginnt oberhalb 400°.

1. *Mikroskopisch* sind doppelbrechende Kräckchen an wasserfreiem Salz leichter zu erkennen als an NaClO_4 . Beim Erhitzen wird ein Übergangspunkt sichtbar, der tiefer liegt als beim NaClO_4 . Mit Gips-Rot I erscheint die bei höherer Temperatur beständige Form nicht optisch isotrop, sondern doppelbrechend.

2. *Thermometrisch* tritt beim Erhitzen der Übergang der einen zur anderen Form scharf bei 284° (korrig.) hervor, so deutlich wie beim KClO_4 , doch läßt sich beim Erkalten die α -Form weitgehend unterkühlen bis auf 220—230°; Fig. 4.

3. *Dilatometrisch* ist der Umwandlungspunkt gleichfalls leicht an der plötzlichen Volumvergrößerung bei steigender Temperatur zu erkennen.

Kaliumpermanganat

ergibt weder mikroskopisch noch thermometrisch einen Umwandlungspunkt beim Erhitzen bis zur Zersetzung, die ähnlich wie beim $(\text{NH}_4)\text{ClO}_4$ thermometrisch durch Wärmeentwicklung oberhalb etwa 250° bemerkbar wird; Fig. 5.

Tetramethylammonium-perchlorat

erscheint in der rhombischen Form, wasserfrei, gut doppelbrechend. Der Umwandlungspunkt zur regulären Form liegt höher als bei allen anderen bisher untersuchten Salzen. Ein nahebei liegender Kalisalpeter-Krystall schmilzt unter dem Heizmikroskop eher (339°), als das Ammoniumperchlorat sich verwandelt. Mittels eines Thermoelementes ließ sich der Umwandlungspunkt bei etwa 350—360° ermitteln. Thermometrisch oder dilatometrisch war nichts zu erreichen, weil eine größere Menge des Salzes (10 g) bei langsamem Erhitzen auf 180° heftig unter Feuererscheinung explodierte.

168. D. Vorländer und Erich Kaascht:**Versuche mit wasserfreier Überchlorsäure.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 17. März 1923.)

Chlordioxyd und wasserfreie Überchlorsäure: Die bekannte dunkelrotbraune Lösung, die beim Übergießen von chlorsaurem Kalium mit konz. Schwefelsäure entsteht, röhrt nicht vom Chlordioxyd allein her, denn dieses ist in Lösungen höchstens rötlich bis dunkelgelb gefärbt. Eine tief braune Flüssigkeit bildet sich aus reiner wasserfreier Überchlorsäure beim Aufbewahren unter Zersetzung¹⁾. Die folgenden Versuche zeigen, daß die braunen Lösungen wahrscheinlich herkommen von einer sehr zersetlichen Verbindung von Chlordioxyd mit Überchlorsäure.

Leitet man Chlordioxyd-Gas (im Gemisch mit CO_2 aus 15 g KClO_3 , Oxalsäure und Schwefelsäure) in 1 ccm wasserfreie Überchlorsäure bei —14° ein, so färbt sich die Überchlorsäure sofort braun, nach einigen Minuten dunkelbraun und gibt einen braunen, undeutlich krystallinischen,

¹⁾ A. 310, 375 [1900].