

Strontiumperchlorat,

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

Bariumperchlorat.

wurde bei $100-120^{\circ}$ entwässert; die Zersetzung beginnt oberhalb 400° .

1. *Mikroskopisch* sind doppelbrechende Kryställchen 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° (korr.) hervor, so deutlich wie beim KClO_4 , doch läßt sich beim Erkalten die α -Form weitgehend unterkühlen bis auf $220-230^{\circ}$; 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.

Tetramethyl-ammonium-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 $350-360^{\circ}$ 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 dunkelrot-braune Lösung, die beim Übergießen von chlorsaurem Kalium mit konz. Schwefelsäure entsteht, rührt 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 zersetzlichen Verbindung von Chlordioxyd mit Überchlorsäure.

Leitet man Chlordioxyd-Gas (im Gemisch mit CO_2 aus 15 g KClO_3 , Oxalsäure und Schwefelsäure) in 1 cm 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].

dicken, breiartigen Niederschlag. Jedes Teilchen dieses Krystallbreis oder der über den Krystallen stehenden Lösung verpufft beim Eintragen in Eis-Wasser unter Feuererscheinung. Beim Eingießen in Chloroform entsteht eine gelbe Lösung. Trägt man den Krystallbrei auf einen Tonteller, so bleibt ein brauner, schmieriger Rückstand, der bei Zimmertemperatur rasch vergeht und an feuchter Luft zerfließt. Unter Feuchtigkeits-Abschluß schmilzt die braune Verbindung beim Erwärmen auf 0° zu rotbrauner Lösung, aus der Chlordioxydgas entweicht. Zur Analyse haben wir die Verbindung noch nicht bringen können.

Eine tief braune Lösung entsteht auch beim Übergießen von chlor-saurem Kalium mit wasserfreier Überchlorsäure bei Zimmertemperatur. Dagegen sieht die mit Chlordioxyd gesättigte 70-proz. Überchlorsäure bei -15° hellrot aus, und ein Teil des Chlordioxyds verdichtet sich als rotes, auf der Säure schwimmendes Öl, das bei 0° allmählich verdunstet.

Chloroform läßt sich mit wasserfreier Überchlorsäure leicht und gefahrlos mischen²⁾. Indessen ist zu berücksichtigen, daß das im Handel befindliche Chloroform Alkohol enthält, welches die Abscheidung eines schweren, mit Chloroform nicht mischbaren Öles von höchst explosiven Eigenschaften zu verursachen scheint.

Beim Aufgießen einiger Tropfen Überchlorsäure auf gepulvertes Kaliumpermanganat erfolgt unter Entwicklung gelber Dämpfe eine heftige Verpuffung. Der Rückstand enthält Mangansuperoxyd.

Kaliumperchlorat krystallisiert unverändert ebensowohl aus einer Lösung in warmer, wasserfreier Überchlorsäure wie aus 70-proz. Säure in flachen, nadel-förmigen, rhombischen Krystallen. Bei der großen Neigung der Säure zu Additionen ist die Unfähigkeit zur Bildung eines sauren Salzes auffallend.

Brom und wasserfreie Überchlorsäure mischen sich nicht in jedem Verhältnis, nur ein kleiner Teil Brom löst sich. Die Säure schwimmt auf dem Brom. Beim Erwärmen tritt keine Reaktion ein, was in Widerspruch steht mit älteren Angaben in der Literatur.

Trocknes Bromwasserstoffgas wird von wasserfreier Säure bei -15° bis -20° ohne Veränderung aufgenommen. Es bilden sich kaum Spuren von Brom. Die Abscheidung eines Addukts haben wir auch mit trockenem Chlorwasserstoff bei -70° nicht erreicht.

Borsäure-anhydrid löst sich als Pulver in heißer 70-proz. Überchlorsäure leicht auf. Beim Erkalten der gesättigten Lösung entsteht ein farbloser Sirup, der bei -70° zu einem Glase erstarrt. Borsäure selbst läßt sich aus 70-proz. Säure umkrystallisieren; den Krystallen haftet nur wenig Überchlorsäure (ca. $2\frac{1}{2}\%$) an. In verd. wäßriger Lösung wird die Säurenatur der Borsäure durch Gegenwart von Perchlorsäure titrimetrisch nicht verändert.

Arsenik löst sich in wasserfreier Überchlorsäure unter schwacher Erwärmung auf zu klarer, gelblicher Lösung. Aus der heißen Lösung in 70-proz. Säure scheidet es sich beim Erkalten oder Abdampfen in Oktaedern ab. Beim Destillieren mit wäßriger Überchlorsäure ($0.5\text{ g As}_2\text{O}_3 + 10\text{ ccm } 20\text{-proz. HClO}_4\text{-Lösung}$) verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen kein Arsen.

Gießt man zu Thionylchlorid, das in Eis-Salz gekühlt steht, einige Tropfen wasserfreie Überchlorsäure, so findet Verpuffung unter Feuererscheinung statt.

Sulfurylchlorid mischt sich mit der wasserfreien Säure ohne ersichtliche Veränderung.

Beim Eingießen von wasserfreier Überchlorsäure in Phosphoroxychlorid entsteht eine homogene Lösung ohne wesentliche Chlorwasserstoff-Entwicklung. Dagegen reagiert die Säure leicht mit Phosphorpena-

²⁾ A. 310, 374 [1900].

chlorid. Wir haben in der Hoffnung, das Chlorid der Überchlorsäure zu finden, die Reaktion etwas genauer verfolgt.

Bei dem ersten Versuch haben wir 10 ccm wasserfreie Überchlorsäure (17.6 g) mit dem gleichen Volum Phosphoroxychlorid vermischt (wobei eine geringe Wärmeentwicklung bemerkbar wird) und hierzu unter Kühlung allmählich 56 g ($1\frac{1}{2}$ Mol.) gepulvertes Phosphorpentachlorid gegeben bei -5° bis 0° . Chlorwasserstoff-Entwicklung und Schaumbildung lassen gegen Ende nach, und der größte Teil des Pentachlorids bleibt unverändert in der öligen Mischung. Wir haben nun versucht, die Reaktion durch Erwärmung zu Ende zu führen, und die Mischung schließlich auf $80-90^{\circ}$ erwärmt, nachdem sich gezeigt hatte, daß eine Probe der Mischung dies zuläßt. Jedoch kam die ganze Masse noch unterhalb 90° (im Wasserbad) in Bewegung: dicke, weiße Dämpfe entströmten durch das mit Asbeststopfen befestigte Chlorcalciumrohr, so daß unter stürmischer Zersetzung und Erhitzung die gesamte Flüssigkeit verdampfte.

Bei dem zweiten Versuch haben wir die Mischung (4.6 ccm HClO_4 , 4.1 ccm $\text{POCl}_3 + 20.5 \text{ g} = 1\frac{1}{5}$ Mol. PCl_5) im Vakuum erwärmt und destilliert.

	Außentemp.	Innentemp.	Druck	Destillat	P : Cl-Perchlorat
1. Fraktion	62—64°	52—59°	26 mm	7.216 g	3.8 : 1
2. »	71—76°	53—57°	19 »	6.097 g	2.9 : 1
3. »	78°	53°	19 »	—	3.1 : 1
Rückstand 7.93 g PCl_5					

In sämtlichen Fraktionen wurden nach Verdünnung der Destillate auf 11 Wasser das freie Chlor, Chlor-Ion, Gesamtchlor und der Phosphor bestimmt. Die Differenz von Gesamtchlor — (Chlor + Chlor-Ion) gibt das Perchlorat-Chlor, welches bei den verschiedenen Destillaten in einem auffallend konstanten Verhältnis zum Phosphor steht.

Man sieht, daß sich das Perchlorat durch Destillation von dem Phosphoroxychlorid nicht trennen läßt. Bei Berechnung des Atomverhältnisses (Sauerstoff aus der Differenz der übrigen Elemente) ergibt sich, daß das Perchlorat-Chlor als Chlorheptoxyd und nicht als Chlortrioxyd (Überchlorsäurechlorid) vorliegt, und damit stimmt überein, daß beinahe die Hälfte des zugesetzten Phosphorpentachlorids unverändert bleibt.

Bei einem dritten Versuch gingen wir ebenso wie bei dem zweiten Versuch vor (4.2 ccm HClO_4 , 4.2 ccm $\text{POCl}_3 + 18.6 \text{ g } \text{PCl}_5$), doch wurde das Gemisch vor der Vakuum-Destillation einige Zeit auf $65-70^{\circ}$ erwärmt. Nach 25 Min. begann die Mischung sich zu erhitzen, so daß die Innentemperatur über die Badtemperatur stieg, und zugleich destillierte ein gelbes, chlor- und chlordioxyd-haltiges Öl in die auf -15° gekühlte Vorlage über. Die Destillation mußte nun unterbrochen und im Vakuum fortgesetzt werden (2. und 3. Fraktion).

	Außentemp.	Innentemp.	Druck	Destillat	P : Cl-Perchlorat
1. Fraktion	65—70°	bis 74°	760 mm	10.467 g	5.8 : 1
2. »	52—61°	40—46°	19 »	4.578 »	2.3 : 1
3. »	61—80°	45—61°	19 »	4.326 »	3.9 : 1

Auch hier bleibt ein Rückstand von kryst. Phosphorpentachlorid im Fraktionierkolben. Die Destillate bestehen wahrscheinlich aus Gemischen von Überchlorsäure-anhydrid und Phosphoroxychlorid, vielleicht auch enthalten sie eine komplexe Verbindung der beiden. Mehr als die Hälfte des angewandten Perchlorat-Chlors geht bei der Reaktion und Destillation verloren. Die Versuche werden in anderer Weise fortgesetzt.