

537. K. A. Hofmann und E. Seiler: Vortheilhafte Darstellung von Perchloräthan.

[Mittheilung a. d. chem. Laborat. d. königl. Akad. d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 14. August 1905.)

Für die Gewinnung von Hexachloräthan kommt als leicht zugängliches und billiges Ausgangsmaterial in erster Linie der Tetrachlorkohlenstoff in Betracht. Leitet man dessen Dämpfe durch ein glühendes Rohr, so entsteht neben freiem Chlor zunächst das Hexachloräthan¹⁾, das aber seinerseits wieder Chlor verliert und Perchloräthylen liefert, wodurch die Ausbeute und die Reinheit des Präparates ungünstig beeinflusst werden. Die Reduction von Tetrachlorkohlenstoff zu Perchloräthan durch Kupferpulver²⁾ oder molekulares Silber³⁾ erfordert Temperaturen von 120° resp. 200°, die also sehr bedeutend über dem Siedepunkte des Chlorkohlenstoffs (76°) liegen, sodass man unter hohem Druck in geschlossenen Gefässen arbeiten muss.

Wir fanden, dass oberflächlich amalgamirt Aluminium unter trockenem Chlorkohlenstoff bei 70° mit bedeutender Wärmeentwicklung bald in Aluminiumchlorid übergeht, während in sehr guter Ausbeute das Hexachloräthan auftritt. Um Verluste am Ausgangsmaterial zu vermeiden, lässt man die Reaction am Rückflusskühler zu Ende kommen, giesst die braune Flüssigkeit vom eventuell noch unverbrauchten Aluminium ab und mischt mit dem doppelten Volumen Eiswasser. Dann wird zuerst der nicht angegriffene Theil des Chlorkohlenstoffs überdestillirt. Ihm folgt bei ca. 100° mit den Wasserdämpfen das Perchloräthan, dessen Krystalle von Zeit zu Zeit mit einem langen Glasstab aus dem Kühlrohr in die Vorlage befördert werden. Durch Ausschütteln mit Aether trennt man das Perchloräthan von dem übergegangenen Wasser, trocknet die ätherische Lösung und verdunstet schnell im Vacuum.

Aus 100 g Chlorkohlenstoff wurden 35 g Ausgangsmaterial wiedergewonnen und 42 g Hexachloräthan, d. h. 65 pCt. des verbrauchten Chlorkohlenstoffs, erhalten.

Zwar liess sich unser Präparat schon durch den charakteristisch campherähnlichen Geruch, die rhombische Krystallform (aus Aether-Alkohol umkrystallisirt) und den Sublimationspunkt (180–185°) mit dem Perchloräthan identificiren, doch bestimmten wir noch den Chlorgehalt durch Leiten der Dämpfe über glühenden Kalk und Füllen mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung.

¹⁾ Kolbe, Ann. d. Chem. 54, 147.

²⁾ Radziszewski, diese Berichte 17, 834 [1884].

³⁾ Goldschmidt, diese Berichte 14, 928 [1881].

0.1557 g Sbst.: 0.5674 g AgCl.

C_2Cl_6 . Ber. Cl 90.12. Gef. Cl 90.08.

Abgesehen von einem in geringer Menge auftretenden braunen, quecksilberhaltigen Nebenproduct verläuft also die Reaction zwischen amalgamirtem Aluminium und Tetrachlorkohlenstoff unter Bildung von Aluminiumchlorid und Hexachloräthan.

Auf Chloroform dagegen wirkt granulirtes, mit Quecksilber benetztes Aluminium so weitgehend ein, dass Kohle abgeschieden wird, auch wenn Chloroform im Ueberschuss vorhanden ist. Dabei entweicht zunächst Wasserstoff in grossen Mengen, und Aluminiumchlorid geht in Lösung. Dieses zerlegt dann secundär das noch unverbrauchte Chloroform unter Abspaltung von Chlorwasserstoff; eine Reaction, die natürlich auch eintritt, wenn fertiges Aluminiumchlorid mit trockenem Chloroform zusammengebracht wird, und die in der bekannten Synthese des Triphenylmethans zur Geltung kommt. Wir begnügten uns einstweilen damit, festzustellen, dass, auf den Chlorgehalt des Aluminiumchlorids berechnet, rund 50 pCt. als Chlorwasserstoff aus der Chloroformlösung entweichen. Gefunden wurden 50.62 und 52.27 pCt. Salzsäure.

538. K. A. Hofmann und H. Hiendmaier: Zur Kenntniss der Perchromate.

[Mittheil. aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. August 1905.)

Wir haben früher¹⁾ mitgetheilt, dass man aus Chromhydroxyd oder Ammoniumchromat und Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Ammoniak in der Kälte ein rothes Ammoniumdiperchromat erhält. Später stellten Riesenfeld, Wohlers und Kutsch²⁾ auf ähnlichem Wege die Verbindungen CrO_8K_3 , CrO_8Na_3 und $CrO_8(NH_4)_3$ dar, von denen Letztere mit unserem Perchromat identisch sein sollte, trotzdem die beiderseitigen Analysen erhebliche Unterschiede aufweisen.

Bei genauer Durchprüfung der beiderseitigen Versuche fanden wir nun, dass die erwähnte Reaction ausser von der Temperatur und von der Menge des Hydroperoxydes ganz wesentlich abhängt von der Ammoniakconcentration, die in den vorliegenden Fällen von 2.5 (Hofmann)—5.5 pCt. (Riesenfeld) freies Ammoniak schwankte. Je nach diesen speciellen Bedingungen erscheinen unter dem Mikroskop rothgelbe octaëdrische Krystalle, röthlichgelbe, ästig vereinte Prismen,

¹⁾ Diese Berichte 37, 1663 [1904]. ²⁾ Diese Berichte 38, 1885 [1905].