

70. F. Arndt und P. Nachtwey:

Bestimmung der Überchlorsäure in organischen Perchloraten.

(Eingegangen am 29. Januar 1926.)

Die gewichtsanalytische Bestimmung der Überchlorsäure in organischen Perchloraten ist bisher, soweit wir aus dem Schrifttum ersehen konnten¹⁾, stets durch Wägung als Silberchlorid ausgeführt worden. Diesem Verfahren hängt aber die ganze Umständlichkeit der Cariusschen Halogenbestimmungsmethode an; eine Verbesserung mittels Halogenbestimmung durch Verbrennung nach Dennstedt scheidet in vielen Fällen an der allzu stürmischen Zersetzung der Perchlorate. In beiden Fällen gibt die Chlorbestimmung bei Perchloraten halogenhaltiger Basen nur sehr indirekte Aufschlüsse. Die Titration der Überchlorsäure mit Lauge und Phenol-phthalein ist nur bei Perchloraten schwacher Anhydrobasen möglich und hat auch dann Nachteile, wenn es sich um schwer lösliche oder gefärbte Basen handelt. In allen Fällen erscheint es wünschenswert, nicht lediglich das Chlor oder den Säurewasserstoff der Überchlorsäure oder die übrigen Elemente des Perchlorates zu bestimmen, sondern die Überchlorsäure direkt als solche.

Dies Ziel läßt sich in naheliegender und einfacher Weise erreichen auf Grund der praktisch vollständigen Unlöslichkeit von Kaliumperchlorat in absolutem, namentlich in kaliumacetat-haltigem Alkohol. Man behandelt die Einwage des organischen Perchlorates mit einer kaltgesättigten und frisch filtrierten Lösung von Kaliumacetat in absol. Alkohol. Auch solche organischen Perchlorate, die in Alkohol selber schwer löslich sind, setzen sich hierbei in deutlich verfolgbarer Weise um, wobei sich ein feinkörniger Niederschlag von Kaliumperchlorat bildet. Ist das zu analysierende Perchlorat in Alkohol gut löslich, so empfiehlt es sich, zunächst die Einwage in Alkohol zu lösen und einen großen Überschuß der Kaliumacetat-Lösung hinzuzufügen; in allen Fällen wird noch etwa $\frac{1}{4}$ Stde. (bei schwer löslichen Perchloraten länger) zum beginnenden Sieden erwärmt, etwa 1 Stde. in der Kälte stehen gelassen, dann auf einem Gooch- oder Porzellan-Saugtiegel abfiltriert, mit absol. Alkohol gewaschen, bei 120° getrocknet und gewogen.

Umrechnungsfaktoren.

Gesucht	Gefunden	Faktor	log
HClO ₄	KClO ₄	0.7251	86040.
ClO ₄ ⁻	KClO ₄	0.7178	85601.

Beleganalysen.

Anilinium-perchlorat²⁾, aus reinem Anilin und 50-proz. Überchlorsäure; Zersetzung von 180° an, bei 275° stürmisch.

0.5711, 0.5864 g Sbst.: 0.4091, 0.4200 g KClO₄.

C₆H₇N, HClO₄. Ber. HClO₄ 51.91. Gef. HClO₄ 51.94, 51.94.

Dibenzalaceton-perchlorat³⁾, Schmp. 145—150° (unter Zersetzung).

¹⁾ siehe auch Rechentafeln von Küster-Thiel, 30—34. Aufl., S. 35.

²⁾ M. Beamer und F. W. Clarke, B. 12, 1066 [1879]: Beschreibung, kein Schmelzpunkt, keine Analyse angegeben. — Ch. Girard und L. L'Hôte, A. ch. [6] 22, 406 [1891]: Beschreibung und Totalanalyse (C, H, Cl, N).

³⁾ K. A. Hofmann, B. 42, 4864 [1909]: Darstellung, Beschreibung, Totalanalyse (C, H nach Liebig, Cl durch Schmelzen mit Soda, HClO₄ durch Titration mit n/10-Lauge); kein Schmelzpunkt.

0.2597, 0.2976 g Sbst.: 0.1077, 0.1236 g KClO_4 .

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$, HClO_4 . Ber. HClO_4 30.02. Gef. HClO_4 30.07, 30.11.

Pyridinium-perchlorat, aus reinem Pyridin und 20-proz. Überchlorsäure, aus Alkohol umkrystallisiert. Näheres siehe nachfolgende Mitteilung. Zur Kontrolle Stickstoff- und titrimetrische Bestimmung der Überchlorsäure.

0.2754 g Sbst.: 19.3 ccm N (20°, 737.5 mm [korr.]). — 0.3571, 0.3827, 0.3901 g Sbst.: 20.1, 21.5, 21.9 ccm n_{10} -NaOH (log Titer 99610, Phenol-phthalein). — 0.3434, 0.2723 g Sbst.: 0.2654, 0.2093 g KClO_4 .

$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, HClO_4 . Ber. N 7.80, HClO_4 55.96. Gef. N 7.92, HClO_4 56.0, 55.9, 55.9, 56.04, 55.73.

Perchlorat des *N*-Phenyl-pyridons⁴⁾, nach Entwässern im Vakuum-Exsiccator Sintern bei 158°, Schmp. 164°.

0.6375 g Sbst.: 0.3260 g KClO_4 . $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ON}$, HClO_4 . Ber. HClO_4 36.99. Gef. HClO_4 37.08.

symm. Diphenylguanidinium-perchlorat, aus reinem Diphenyl-guanidin (Schmp. 150°) und 10-proz. Überchlorsäure; aus Wasser umkrystallisiert, Schmp. 161° bis 163°. Die bei 14.5° gesättigte wäßrige Lösung enthält in 100 ccm 1.575 g, ist also ca. $\frac{1}{20}$ -n.; Löslichkeit also größer als beim Nitrat.

0.4548 g Sbst.: 0.2026 g KClO_4 . — $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$, HClO_4 . Ber. HClO_4 32.24. Gef. HClO_4 32.30.

2.6-Dimethyl-4-methoxy-pyroxonium-perchlorat⁵⁾ wurde wie das nächstfolgende als Beispiel eines Perchlorats verwandt, welches nicht in Anhydrobase und freie Überchlorsäure zerfallen kann. Durch Waschen mit Aceton entfärbt und aus Methylalkohol umkrystallisiert, Gelbfärbung beim Sintern bei ca. 192°, Schmp. 195—196°, Schmelze rotbraun. Beim Behandeln mit alkoholischer Kaliumacetat-Lösung färbt sich die Lösung intensiv rotbraun; der mit Alkohol ausgewaschene Kaliumperchlorat-Niederschlag ist jedoch vollkommen farblos.

0.2511 g Sbst.: 0.1457 g KClO_4 . — $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2$. ClO_4 . Ber. ClO_4^- 41.69. Gef. ClO_4^- 41.65.

2.6-Dimethyl-4-methylmercapto-pyroxonium-perchlorat⁶⁾, aus 1 g 4-Thio-2.6-dimethyl-pyron durch 4-stdg. Erwärmen (!) mit 1.5 g reinem Dimethylsulfat auf ca. 50° und Zusatz von 5 g 20-proz. Überchlorsäure; aus Methylalkohol umkrystallisiert, Schmp. 174—175°, Schmelze rot. Verhalten bei der Analyse wie beim vorigen.

0.1379 g Sbst.: 0.0752 g KClO_4 . — $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{OS}$. ClO_4 . Ber. ClO_4^- 39.06. Gef. ClO_4^- 39.14.

Die Anwendbarkeit dieser Analysenmethode ist an zwei Bedingungen geknüpft: Erstens darf das organische Perchlorat keine sonstigen starken anorganischen Säuren enthalten, namentlich keine Salz- oder Schwefelsäure. Diese Bedingung dürfte aber bei organischen Perchloraten, deren Darstellung und Analyse überhaupt einen Zweck hat, stets erfüllt sein. Zweitens muß die organische Komponente des Perchlorats (d. h. die freie Anhydrobase, bei starken Basen das Acetat oder sonstige Umwandlungsprodukte) in kaltem Alkohol einigermaßen löslich sein. Wenn dies nicht der Fall ist, kann man sich in vielen Fällen dadurch helfen, daß man den isolierten Niederschlag, der nun außer dem Kaliumperchlorat auch die organische Komponente enthält, mit einem anderen Lösungsmittel, z. B. Chloroform, nachwäscht, welches die organische Komponente leicht, Kaliumperchlorat dagegen nicht löst. Dies Verfahren hat uns bei Perchloraten der Dipyrylen-Reihe gute Dienste geleistet. Ist jedoch die organische Komponente weder in Alkohol, noch in

⁴⁾ Vorländer, B. 58, 1906 [1925]: analytisch C, H und N bestimmt, nicht Cl.

⁵⁾ Baeyer, B. 43, 2340, 2341 [1910]: Darstellung, Beschreibung ohne Schmelzpunkts-Angabe, Totalanalyse (C, H; Cl nach Carius).

⁶⁾ Hantzsch, B. 52, 1540 [1919]: Darstellung, Beschreibung, analytisch nur Cl bestimmt.

einem anderen organischen Lösungsmittel genügend löslich, so ist die beschriebene Methode nicht anwendbar. Man kann in diesem Falle den aus Kaliumperchlorat und organischer Komponente bestehenden Niederschlag auf einem Papierfilter abfiltrieren, durch Abrauchen mit verd. Schwefelsäure und Verglühen alles Kaliumsalz in Kaliumsulfat überführen und aus diesem auf Kaliumperchlorat, bzw. Überchlorsäure umrechnen. Dieses Verfahren enthält jedoch so viele Fehlerquellen, daß es gegen die früher üblichen Verfahren, soweit diese anwendbar sind, keine Vorteile bietet; immerhin sind Fälle denkbar, in denen man zu diesem Verfahren seine Zuflucht nehmen muß.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

71. F. Arndt und P. Nachtwey:
Reinisolierung von Pyridin über das Perchlorat. Pyridin, Ammoniak
und Indicatoren. Pyridinium-perchlorat als saure Ursubstanz.

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

(Eingegangen am 29. Januar 1926.)

Das in der voranstehenden Mitteilung erwähnte Pyridinium-perchlorat ist ausgezeichnet krystallisierbar und in kaltem Wasser verhältnismäßig schwer löslich. 100 ccm der bei 16° gesättigten Lösung enthalten 9.49 g, noch geringer ist die Löslichkeit in überchlorsäure-haltigem Wasser, so daß sich das Salz beim Versetzen von Pyridin mit 20-proz. Überchlorsäure schon weitgehend ausscheidet. Das Salz schmilzt, nach schwachem Sintern, bei 288° ohne Zersetzung, ist daher leicht rein identifizierbar. Kleine Mengen krystallisiert man besser aus Alkohol um; 100 ccm der bei 19° gesättigten absolut-alkoholischen Lösung enthalten 0.4543 g; bei 95-proz. Alkohol 1.2007 g.

Im bisherigen Schrifttum findet sich das Pyridinium-perchlorat erwähnt in einer Tabelle von V. Cordier¹⁾, welche den mikroskopischen Nachweis organischer Basen mittels Überchlorsäure betrifft; nähere Angaben fehlen dort, insbesondere über die Homologen des Pyridins. Das Wesentliche ist nun, daß die genannte Schwerlöslichkeit und Krystallisierbarkeit des Perchlorats nur für das einfache Pyridin gilt, nicht dagegen für seine Homologen. Einzeln untersucht wurden von uns Kahlbaumsches α -Picolin, ein käufliches Gemisch von β - und γ -Picolin, sowie käufliches α , α' -Lutidin: Diese ergeben nicht einmal mit 70-proz. Überchlorsäure Niederschläge. Das gleiche muß aber auch von allen in technischem Rohpyridin vorkommenden Homologen gelten; denn aus allen Fraktionen von technischem Rohpyridin erhielten wir mit 70-proz. Überchlorsäure entweder überhaupt keine Krystallisation oder größere oder kleinere Mengen von reinem Pyridinium-perchlorat. Die Ausfällung als Perchlorat gibt daher ein Mittel, um Pyridin vollkommen selektiv von seinen Homologen zu trennen.

Bekanntlich läßt sich vollkommen homologen-freies Pyridin durch Fraktionierung nicht gewinnen; bei Laboratoriums-Fraktionierung von ent-

¹⁾ V. Cordier, M. 43, 530 [1922].