

**315. D. Vorländer und Gerhard Dalichau<sup>1)</sup>: Schmelzpunkt und Siedepunkt des Kaliumperrrhenats.**

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

(Eingegangen am 9. September 1933.)

Wenn man das Kalium-perrrhenat in die Gesellschaft von Kaliumpermanganat, -perchlorat oder -perjodat hineinstellt und dann unzersetzt schmelzen und siedend sieht<sup>2)</sup>, so macht dies einen so sonderlichen Eindruck, daß man das Perrhenat aus jener Gesellschaft wohl herausnehmen oder nach Gründen für das unterschiedliche Verhalten suchen möchte. Der Unterschied im Raumgitter der Salze — Kaliumperrrhenat: tetragonal, Kaliumperchlorat und -permanganat: rhombisch — könnte wohl den Umstand erklären, daß das Perrhenat sich nicht wie das Perchlorat in eine zweite kristalline, isotrope Form umlagern läßt, aber die verschiedene Stabilität der Salze in der Hitze liegt ganz außerhalb von Raumgitter-Betrachtungen. Hier könnten Erwägungen eingeschaltet werden, die sich bei der Theorie über die Stabilität der kryst. Flüssigkeiten, im besonderen der kryst.-flüssigen Alkalisalze der Carbonsäuren bewährten; indessen versagen auch diese, anscheinend nur für Kohlenstoffverbindungen geeigneten Anschauungen über das Walten einer molekularen Richtungs-Energie. Man gelangt bei den anorganischen, vorwiegend zentralsymmetrisch gebauten Salzen zu dem betrübenden Bekenntnis, daß man Ursachen für die größere oder geringere Thermo-stabilität analog zusammengesetzter Salze einstweilen nicht angeben kann, es sei denn den trivialen Satz, daß Chlor, Jod, Mangan und Rhenium eben „verschiedene Elemente“ sind.

**Beschreibung der Versuche.**

Kaliumperrrhenat: Das aus Wasser kristallisierte Salz schmilzt im Glasröhrchen unzersetzt bei 552–553<sup>0</sup> (korr.), und insofern stimmt unsere Beobachtung überraschend gut mit einer Angabe von W. Biltz überein, welche kürzlich in Anschluß an eine Mitteilung von W. Feit<sup>3)</sup> veröffentlicht wurde. Jedoch, man soll einen Schmelzpunkt nicht zu früh loben. Beim Erkalten erstarrt das geschmolzene Salz im Salpeter-Bade mit einer Unterkühlung von 10–40<sup>0</sup> zu einer kristallinen, farblosen, glasartigen, aber doppelbrechenden Masse, die wiedererhitzt um 3–7<sup>0</sup> tiefer schmilzt, als die ursprünglichen Krystalle. Eine Dimorphie liegt nicht vor, denn nach dem Zerpulvern der glasigen Masse findet man den Schmelzpunkt von 552<sup>0</sup> wieder, der temperatur-aufwärts bei oft wiederholtem Versuch bis zu 556<sup>0</sup> Spielraum hatte. Die Differenzen liegen — abgesehen von unvermeidlichen Beobachtungs-Schwankungen — vermutlich in der verschiedenen Wärme-Übertragung, die für die unmittelbar an der Wand des Röhrchens anliegende glasige Perrhenat-Masse etwas günstiger ist, als für das Krystallpulver desselben Salzes. Der „wahre“ Schmelzpunkt dürfte also 2–4<sup>0</sup> tiefer liegen als 552<sup>0</sup>, und damit nähert er sich dem Befunde von I. und W. Noddack<sup>4)</sup> mit 550<sup>0</sup>, wobei man den in der Literatur verzeichneten Wert von 350<sup>0</sup> für einen Schreib- oder Druckfehler annehmen darf.

<sup>1)</sup> Staats-Examens-Arbeit 1932.

<sup>2)</sup> Vorländer, Hollatz u. J. Fischer, B. **65**, 535 [1932].

<sup>3)</sup> Ztschr. angew. Chem. **46**, 271 [1933].

<sup>4)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **181**, 22 [1929].

Nun bemerken I. und W. Noddack, daß ihr Salz im Sauerstoff-Strom erhitzt wurde. Wir haben unsere Versuche dieser Angabe gemäß wiederholt, fanden jedoch genau dieselben Werte, wie ohne Sauerstoff. Die Geschwindigkeit, mit der das Salz erhitzt wird, ist ziemlich unwesentlich. Ein Knistern des aus Wasser krystallisierten Salzes beim plötzlichen Erhitzen auf 240–300° beruht auf Verlust von Mutterlaugen-Wasser und nicht auf dimorpher Verwandlung.

Wenn man das Kaliumperrrhenat im Quarzrohr stärker erhitzt, so fängt das Salz an zu sublimieren, und dann siedet es ohne jegliche sichtbare Zersetzung oder Gasentwicklung unter Rückfluß. Die einzige Andeutung einer Zersetzung könnte man darin finden, daß die Salzmasse beim Erhitzen etwas gelblich wird, oder daß sich nach dem Überhitzen des Salzes an den kühleren Stellen des Röhrchens zuweilen ein minimaler grünlicher oder grauer Anflug bildet, wohl infolge reduzierender Wirkung von Staubteilchen u. a. Kleine, erstarrte Tröpfchen zeigen, wie oben angegeben, glasartig anisotropes Aussehen, oft mit milchig entglastem Kern, auch wohl mit Sprüngen und Rissen. Selbst nach 1–1½-stdg. Kochen hat das Salz denselben Schmelzpunkt (550–552°), wie vor dem Kochen und sieht rein weiß aus. In der Nähe des Siedens und während desselben erscheint die Flüssigkeit wolkig trübe und strahlt ein gelb-grünliches Licht aus, welches durch Quarzglas, Pappe und dichtes schwarzes Papier keine Wirkung auf die photographische Platte ausübt. Das Quarzglas wurde oberflächlich von dem siedenden Perrhenat angegriffen, doch bei weitem nicht so stark wie von siedendem reinstem Chlornatrium, dessen Siedepunkt 1440–1445° bei 759 mm Druck wir übereinstimmend mit den Angaben von H. von Wartenberg<sup>5)</sup> fanden.

Den Siedepunkt des Kaliumperrrhenats (5 g) bestimmten wir mittels eines geeichten Platin-Platin-rhodium-Thermo-elements (ohne Schutzrohr) in einem über fein regulierbarem Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläse erhitzten Platinrohr-Tiegel. Gefunden wurde:

Sdp.	Lötstelle des Thermo-elements	Druck
1370°	0.5 cm über der Schmelze	763 mm
1375°	in der Schmelze	
1366°	1.5 cm über der Schmelze	
1357°	0.5 cm über der Schmelze	752 mm
1359°	in der Schmelze	
1360°	1.5 cm über der Schmelze	

bei einem Spielraum des Thermo-elements von  $\pm 5^\circ$ .

#### Thallium(I)-perrrhenat<sup>6)</sup>.

Das Salz verwandelt sich oberhalb 120° in eine zweite optisch anisotrope Form; auch hier fehlt wie beim Kaliumperrrhenat die den Alkaliperchloraten eigene reguläre isotrope Form<sup>7)</sup>.

<sup>5)</sup> Ztschr. Elektrochem. **27**, 162 [1921]. Das Erhitzen von Chlornatrium im Stickstoff-Strom schützte das Quarzglas nach unseren Versuchen bei etwa 1440° nicht vor völliger Zerstörung. Die Produkte der Einwirkung von NaCl + SiO<sub>2</sub> scheinen sonderbarerweise noch unbekannt zu sein.

<sup>6)</sup> I. u. W. Noddack, Ztschr. angew. Chem. **44**, 215 [1931]; F. Krauss u. Steinfeld, Ztschr. anorgan. Chem. **197**, 52 [1931].

<sup>7)</sup> Vorländer u. Kaascht, B. **56**, 1157 [1923]; K. Herrmann u. Ilge, Ztschr. Krystallogr. **75**, 41 [1930].

Die Umwandlung des aus Wasser krystallisierten und bei 130–150° getrockneten, stark doppelbrechenden Thalliumsalzes verläuft reversibel temperatur-auf- und -abwärts unter plötzlicher Änderung der Polarisationsfarben und des Volums. Einzelne Krystallteile springen Zentimeter weit davon; die auf Glas geschmolzene und wieder erstarrte Masse erleidet keine wesentliche Lage-Änderung, doch bleibt der Umwandlungspunkt auch bei der bis auf 530° erhitzten Masse an der Änderung der Doppelbrechung gut kenntlich. Mikroskopisch temperatur-aufwärts gemessen, fand Heinz Borchert<sup>8)</sup> den Übergangspunkt zwischen den beiden anisotropen Formen bei 123° (temperatur-abwärts mit geringer Unterkühlung bei etwa 114°). Durch Aufnahme von Zeit-Temperatur-Kurven ergab sich 120–123° als möglicher Umwandlungspunkt; der thermische Effekt war deutlich, aber auffallend klein. Der Schmelzpunkt liegt bei 527° (korr.,  $\pm 3^{\circ}$ ), unzersetzt, also etwas tiefer als der des Kaliumperrhenats. Die aus Wasser und aus Eisessig dargestellten Krystalle des Thalliumperrhenats zeigten keine Unterschiede im Verhalten.

#### Silberperrhenat

hat eine geringere Thermo-stabilität als die Alkalisalze und das Thalliumsalz. Eine dimorphe Verwandlung nach optisch anisotroper oder isotroper Seite wird unter dem Heiz-Polarisations-Mikroskop nicht sichtbar. Nach dem Eintauchen des Glasröhrchens mit Silbersalz in das auf 230° unterkühlte Salpeterbad und bei weiterem Erhitzen bräunt sich das Silbersalz ein wenig und schmilzt bei 430° (korr.) zu einer hellgelben, klaren Schmelze; bei etwa 455° (korr.) beginnt eine tiefgehende Zersetzung unter Bräunung und Gasentwicklung.

---

### 316. N. A. Preobraschenski, A. F. Wompe, W. A. Preobraschenski und M. N. Schtschukina: Über Alkaloide der Jaborandi-Blätter, III. Mitteil.: Synthese des Pilocarpins und des Pilocarpidins.

(Eingegangen am 15. August 1933.)

Das Pilocarpin ist raum-isomer mit dem Iso-pilocarpin und wurde von uns nach demselben Verfahren synthetisch dargestellt wie letzteres<sup>1)</sup>. Als Ausgangsmaterial diente uns die mit der *d*-Homo-isopilopsäure enantiostereoisomere *d*-Homo-pilopsäure. Um die sehr leicht erfolgenden räumlichen Iso-Umgruppierungen zu vermeiden, mußten im Verlauf der ganzen Arbeit gewisse Operationen, wie zu starkes Erhitzen, Anwendung konz. Säuren, Alkalien und anderer, die Umgruppierung begünstigender Reagenzien, ausgeschaltet werden. Als Beispiel sei hier angeführt, daß während die *d*-Homo-isopilopsäure in hohem Vakuum leicht destilliert werden kann, die *d*-Homo-pilopsäure unter denselben Bedingungen sich quantitativ isomerisieren läßt. Derselbe Vorgang findet statt beim Kochen mit Säuren, z. B. beim Verseifen der Derivate. Aus diesem Grunde wählten wir zur Pilocarpin-Synthese das gleiche Verfahren, wie das bei der Iso-pilocarpin-

---

<sup>8)</sup> Staats-Examens-Arbeit 1933. <sup>1)</sup> II. Mitteil.: B. 66, 1187 [1933].