Zur Kenntniss des chlorchromsauren Kaliums;

von

G. Herfeldt.

Die bequemste Darstellungsweise des von Pélégot entdeckten Kaliumchlorochromats ist die durch Lösen von 3 Thln. Kaliumbichromat in 4 Thln. conc. Salzsäure unter gelindem Erwärmen. Das im Exsiccator getrocknete Salz wurde einer Chlorbestimmung unterworfen.

Berechnet 20,29 %; gefunden 20,31 %.

Nach Heinze giebt das Salz bei 100° seinen ganzen Chlorgehalt ab, welches Verhalten von mir benutzt werden sollte, um mit dem Salz chlorirende Wirkungen auf organische Körper auszuüben, was jedoch in keinem Falle erreicht wurde, da dasselbe nur oxydirend wirkte (Alkohol wird zu Aldehyd, Anthracen zu Anthrachinon). Nach meinen Versuchen giebt das Salz seinen Chlorgehalt bei 100° noch nicht ab; die Chlorentwicklung beginnt vielmehr erst bei 250°.

In ein mit Glasstopfen versehenes gewogenes U-Rohr wurde eine bestimmte Menge Kaliumchlorochromat gebracht, dann mit CO₂ gefüllt gewogen, hierauf das U-Rohr in einem Sandbad unter Durchleiten trockner CO₂ langsam erhitzt. Die abziehenden Gase wurden in eine normale Jodkaliumlösung geleitet. Bei 250° begann schwache Chlorentwicklung, die bei 280° wesentlich stärker wurde und erst bei 500°–600° aufhörte. Der ganze Process dauerte 7 Stunden. Nachdem das U-Rohr im CO₂-Strome erkaltet war, ergab sich eine Gewichtsabnahme von 12,09%. Durch Titriren der Jodkaliumlösung ergaben sich 11,81% Chlor. Der Rückstand, eine schwarze Masse, wurde in Wasser eingetragen, in dem sich ein Theil mit gelber Farbe löste, während ein schwarzes, unlösliches Pulver zurückblieb. In der wässrigen Lösung wurden 8,66% Chlor gefunden.

Gewichtsabnahme	12,09 %	Cl titirt	11,81 %
Chlor im Rest	8,66 „		8,66 „
	20,75 %		20,47 %

Berechnete Cl-Menge 20,29 %.

Das zurückgebliebene schwarze Pulver ist in Salzsäure vollständig unlöslich. — Der Process der Zersetzung von Kaliumchlorochromat ist nach Obigem höchst complicirt.

Auf fast alle organische Substanzen wirkt das Kaliumchlorochromat ein; auf Flüssigkeiten meist schon in der Kälte, auf feste Körper erst beim Erwärmen, öfters unter Feuererscheinung. Als Nebenprodukt bildet sich bei den Einwirkungen Chlorkalium, von welchem die Produkte nicht völlig zu befreien waren.

Bemerkenswerth war die Einwirkung des Salzes auf Benzoylchlorid, Chinolin und Pyridin. In Benzoylchlorid ist das Kaliumchlorochromat mit rothgelber Farbe löslich, nach längerem Kochen am Rückflusskühler ging die Farbe in Grün über. Nach dem Erkalten wurde der grüne Körper in Benzol aufgenommen, aus welchem er mit Ligroin wieder abgeschieden werden konnte. Durch starkes Erhitzen desselben mit Salzsäure wurde reichlich Benzoësäure gebildet. Trotz zahlreicher Analysen konnte seine Zusammensetzung nicht befriedigend ermittelt werden. — Das Gleiche war der Fall mit den krystallinischen Verbindungen, die das Salz mit Pyridin, sowie mit Chinolin bildet.

Einige Versuche, das Anhydrid der Chlorechromsäure zu gewinnen, seien noch erwähnt:

Concentrirte Schwefelsäure, mit Kaliumchlorochromat erwärmt, lieferte Chromoxychlorid. Durch Einwirkung von Chromoxychlorid auf Chromtrioxyd hoffte ich dann das gesuchte Anhydrid zu erhalten nach der Gleichung:

Zu diesem Zwecke schloss ich die abgewogenen Mengen in ein Glasrohr ein und erhitze auf 180° .

Die vorher schwarze Masse war in einen hellrothen, festen Körper übergegangen. Weder durch Verjagen des überschüssigen Chromoxychlorids, noch durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus demselben konnte ich den Körper so rein erhalten, dass die Analysen übereinstimmten.

Einige damit angestellte Versuche lehrten die ausserordentlich grosse Reactionsfähigkeit desselben. Mit Alkohol, Chinolin, Pyridin entzündet er sich sofort unter explosionsartigen Erscheinungen, wobei Chromoxyd zurückbleibt. Selbst Ligroin wird, wenn etwas erwärmt, davon entzündet.

Dresden, organ.-chem. Laborat. der techn. Hochschule.