Über die Einwirkung von Natriumamalgam auf Tetrachlorkohlenstoff.

VON BRUNO FETKENHEUER.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit berichtet TAMMANN¹⁾ über die Zerlegung der Halogen-Kohlenstoffverbindungen CX₄ durch Quecksilber. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Tetrachlorkohlenstoff, stößt man auf einen ganz ähnlichen Reaktionsverlauf.

Übergießt man etwa 1%iges Natriumamalgam mit Tetrachlorkohlenstoff und erwärmt das Gemisch schwach, so tritt alsbald lebhaftere Reaktion ein, die quantitativ nach der Gleichung verläuft:

Die bei der Untersuchung angewandte Methode war folgendes: In einen 800 cm³ Rundkolben, der durch Schliff mit einem abwärts gebogenen Glashahn verbunden war, wurden nach Abnehmen des Schliffstückes 498,0995 g 1%iges Natriumamalgam eingewogen.²⁾ Das Amalgam war in üblicher Weise hergestellt und wurde mit Hilfe eines langstieligen Trichters heiß in den Kolben eingefüllt. Durch vorsichtiges Abgießen gelang es auf diese Weise nach einiger Übung ein fast völlig oberflächenreines Amalgam zu erhalten. Mit einem vorher erwärmten Spitzröhrchen wurde nun eine Probe des Amalgams entnommen, titriert und so die Menge des im Kolben vorhandenen Natriums zu 3,7042 g festgestellt. Das Amalgam wurde darauf mit 150 cm³ reinem, trocknen Tetrachlorkohlenstoff übergossen und auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erwärmt. Nach kurzer Zeit trat unter heftigem Aufsieden des Tetrachlorkohlenstoffs sehr lebhaftere Reaktion ein, die durch zeitweises Umschütteln befördert wurde und in etwa 10 Minuten ohne weitere Zufuhr von Wärme zu Ende ging. Nachdem der Kolbeninhalt noch etwa eine halbe Stunde unter häufigem Durchschütteln sich selbst überlassen war, wurde schließlich der Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert. Die Entfernung der letzten Tetrachlorkohlenstoffmengen geschah durch wiederholtes

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 115 (1921), 145.

²⁾ Die Wägung geschah auf einer Präzisionswaage, die bei 1 kg Belastung noch eine Gewichts Differenz von 0,5 mg anzeigte.

Evakuieren unter gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbade bis zur Gewichtskonstanz des Kolbens. Hierbei bildete sich im Hahnrohr eine geringe Menge eines weißen Sublimats von charakteristischem, kampferähnlichen Geruch, das bei 186° ohne zu schmelzen sublimierte, u. M. rhombische Kristallform zeigte und sich also als Perchloräthan erwies. Die Gewichtszunahme des Kolbens betrug 5,9165 g. Zur Prüfung auf unzersetztes Amalgam wurde der Kolbeninhalt in Wasser gelöst, vom ausgeschiedenen Kohlenstoff abfiltriert und mit Zehntel-Salzsäure zurücktitriert. Wie die Prüfung mit Schwefelwasserstoff ergab, war die Lösung frei von Quecksilber, ferner waren 0,1700 g Natrium unzersetzt geblieben. Zieht man diese Natriummenge von der eingewogenen ab, so waren also 3,5342 g Natrium in Reaktion getreten. Nach der Gleichung:

entspricht dies 5,9098 g Tetrachlorkohlenstoff, während, gemessen durch die Kolbenzunahme, tatsächlich 5,9165 g aufgenommen waren. Die Differenz ist 0,1%. Die Reaktion war also quantitativ nach der angegebenen Gleichung verlaufen. Durch TAMMANNs oben erwähnte Arbeit wird es nahegelegt, den Kohlenstoff aus den verschiedensten Entstehungsreaktionen genau auf seine Eigenschaften, hauptsächlich aber auf seine Dichte hin zu untersuchen. Leider ist der Kohlenstoff der hier beschriebenen Herkunft für eine derartige Untersuchung sehr schlecht geeignet, da er selbst nach 14tägigem Auswaschen — das der feinkörnigen Beschaffenheit des erhaltenen Produktes wegen durch Dekantieren und Absitzenlassen erfolgte — noch 8,75% Natriumchlorid enthielt. Dieser an sich nicht sehr häufige Fall einer Reaktion, in der schon bei niedriger Temperatur der Abbau einer organischen Verbindung bis zum Kohlenstoff erfolgt, erscheint insofern bemerkenswert, als die ähnliche Reaktion zwischen Aluminiumamalgam und Tetrachlorkohlenstoff¹⁾ zwar in gleicher Richtung, aber quantitativ so verläuft, daß fast nur Perchloräthan neben geringen Spuren von Kohlenstoff entsteht.

Sehr viel komplizierter gestaltet sich der Verlauf der Reaktion zwischen Natriumamalgam und Schwefelkohlenstoff. Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

¹⁾ K. A. HOFMANN u. E. SEILER, *Ber. d. D. Chem. Ges.* 38 (1905), 3058.

Clausthal i. H., Chemisches Laboratorium der Bergakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Mai 1921.