342 Brand: Zersetzung von Trichloressigsäure etc.

verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Die 6-Brom-3-methoxyphenylbromacrylsäure krystallisiert in weißen Nadeln vom F. P. 160° und ist in Alkohol, Eisessig und Aceton sehr leicht löslich.

Bei einer in der üblichen Weise vorgenommenen Oxydation mit 2 prozent. Kaliumpermanganatlösung in der Hitze resultierte die 6-Brom-3-methoxybenzoesäure vom F. P. 159°.

0,1836 g gaben 0,2398 g CO₂ und 0,0411 g H₂O.

0,1849 g gaben 0,2073 g AgBr.

0,2008 g gaben 0,2250 g AgBr.

Berechnet für C₁₀H₈O₃Br₂:

C 35,71

H 2,88

Br 47,62

Gefunden:

35,62 — %

2,50 — „

47,71 47,68 „

Stuttgart, Mai 1913.

Über die Zersetzung von Trichloressigsäure durch Mercurioxyd;

von

K. Brand.

Bei Versuchen, die zur Darstellung von trichloressigsaurem p-Azothioanisol-Quecksilber angestellt wurden, beobachtete ich eine eigenartige Reaktion, über die in der folgenden Arbeit berichtet werden soll.

Fügt man zu einer mäßig konzentrierten Lösung von Trichloressigsäure in Wasser gelbes oder rotes Quecksilberoxyd, so löst sich dieses auf, ohne daß man etwas Besonderes wahrnimmt. Erhitzt man aber die erhaltene Lösung zum Sieden, so beginnt plötzlich unter Abscheidung eines weißen krystallinen Niederschlages eine oftmals so heftige Gasentwicklung, daß der Inhalt des Reaktionsgefäßes überschäumt. Der weiße schwere Niederschlag wird von Natronlauge geschwärzt, er enthält also das Quecksilber nicht mehr in der Mercuri-, sondern in der Mercurostufe. Bei genauer Untersuchung erwies er sich als Quecksilberchlorür. Das entweichende Gas bestand aus Kohlen-

oxyd, Kohlendioxyd und Chloroform. Letzteres konnte an dem Geruch erkannt werden. Obgleich die entweichenden Gase deutlich nach Phosgen rochen, konnte letzteres niemals analytisch nachgewiesen werden.

Die Zersetzung von trichloressigsäuren Salzen¹⁾ unter Bildung von Chloroform, Kohlendioxyd und in manchen Fällen auch unter Bildung von Kohlenoxyd ist allgemein bekannt. Sie würde auch im vorliegenden Falle nicht auffallend sein, wenn die Reaktion nicht von einer Reduktion des Quecksilbersalzes begleitet wäre, wofür von vornherein ein Grund nicht angegeben werden konnte. Eine ähnliche Reaktion, wie die eben beschriebene, war zur Zeit, als ich dieselbe beobachtete, in der mir zugänglichen Literatur nicht zu finden. Neuerdings hat F. M. Jaeger²⁾ die Zersetzung des Ferritrichloracetats unter dem Einfluß des Lichtes beschrieben; er fand, daß sich Lösungen von Ferritrichloracetat unter dem Einfluß von Licht nach der Gleichung:

zersetzen und Ferrotrichloracetat, Kohlensäure und Hexachloräthan bilden.

Das Mercurio- und Mercuritrichloracetat³⁾ sind schon vor sehr langer Zeit dargestellt worden. Es ist auffallend, daß die oben kurz beschriebene Reaktion hierbei nicht beobachtet wurde, denn sie findet auch hier statt. Ich werde später auf die Herstellung des festen Mercuritrichloracetats zurückkommen.

Allgemeiner Teil.

Die Reaktion zwischen Mercurioxyd und Trichloressigsäure nimmt bei 60° einen anderen Verlauf als bei 100°. Im letzteren Falle waren als Reaktionsprodukte Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Quecksilberchlorür, Quecksilberchlorid und Chloroform nachweisbar. Bei 60° entstehen dagegen keine nennens-

¹⁾ Über die Salze der Trichloressigsäure vgl. Beilstein, Handbuch org. Chemie I, S. 470—471 und Erg.-Bd. I, S. 168.

²⁾ Chem. Centr. 1911 II, S. 1851—1852.

³⁾ Clermont, Jb. d. Chem. 1871, S. 550; 1872, S. 496; 1873, S. 535.

344 Brand: Zersetzung von Trichloressigsäure etc.

werten Mengen Kohlenoxyd und Chloroform, und die Reaktion wird durch die Gleichung:

wiedergegeben. Bei 100° gehen mehrere Reaktionen nebeneinander her, eine einfache Gleichung läßt sich deshalb nicht aufstellen.

Da bei 100° Trichloressigsäure und Quecksilberoxyd auch Chloroform geben, so könnte man geneigt sein zu glauben, daß auch bei 60° Chloroform als Zwischenprodukt auftritt. Unter dieser Voraussetzung ließen sich die einzelnen Phasen der Reaktion zwischen Trichloressigsäure und Quecksilberoxyd folgendermaßen formulieren:

Das nach Gleichung (a) entstandene Quecksilbertrichloracetat zerfällt nach Gleichung (b) in Chloroform, Kohlendioxyd und Quecksilberoxyd. Letzteres würde nun aber nicht zur Abscheidung gelangen, sondern sich vielmehr in dem Maße, wie es gebildet wird, mit Chloroform zu Ameisensäure und Quecksilberchlorid umsetzen:

Aber auch bei der Ameisensäure würde die Reaktion nicht Halt machen. Ameisensäure, noch unverändertes Quecksilberoxyd und inzwischen entstandenes Quecksilberchlorid würden folgendermaßen miteinander reagieren:

Die Gleichungen (a), (b), (c) und (d) ergeben aber vereinigt die Gleichung I.

Wie oben gesagt wurde, finden sich bei 100° auch noch Chloroform und Kohlenoxyd unter den Reaktionsprodukten. Ersteres könnte sich infolge der veränderten Versuchsbedingungen der Reaktion (c) entzogen haben, womit seine Anwesenheit unter den Reaktionsprodukten erklärt wäre. Aber auch für die Bildung von Kohlenoxyd ließe sich eine plausible Erklärung geben.

Thiele und Dent¹⁾ stellten fest, daß bei der Einwirkung

¹⁾ Ann. Chem. 302, 273; vgl. a. Geuther, Ann. Chem. 123, 121; Desgrez, Compt. rend. 125, 780.

von Kalilauge auf Chloroform außer ameisensaurem Kalium nicht unbeträchtliche Mengen Kohlenoxyd entstehen. Sie formulieren die Reaktion zwischen Chloroform und Kalilauge etwa folgendermaßen:

In ganz ähnlicher Weise könnten nun auch Chloroform und Mercurioxyd miteinander reagieren:

Nun stehen aber der an sich denkbaren Annahme, daß Chloroform für die Bildung von Quecksilberchlorür usw. als Zwischenprodukt von Bedeutung sei, experimentelle Tatsachen entgegen. Spielt Chloroform wirklich die Rolle eines Zwischenproduktes, so sollte man erwarten, daß Chloroform auch bei 60° von Wasser und Mercurioxyd sehr rasch nach Gleichung (c) in Ameisensäure unter Bildung von Quecksilberchlorid verwandelt wird. Dies ist aber keineswegs der Fall und selbst bei 100° wirken Wasser und Quecksilberoxyd nur langsam auf Chloroform ein.

Weiterhin finden die in der Summengleichung I. wiedergegebenen Reaktionen aber auch statt, wenn man einen Überschuß an Trichloressigsäure anwendet. Da aber unter diesen Bedingungen von vornherein alles Quecksilberoxyd in trichloressigsäures Quecksilber verwandelt wird und etwa im Verlaufe des Prozesses entstehendes Quecksilberoxyd das gleiche Schicksal erleidet, so müßte in diesem Falle trichloressigsäures Quecksilber die Rolle des Mercurioxyds in den den Gleichungen (c), (d), (e) und (f) entsprechenden Reaktionsphasen übernehmen. Dies ist aber höchst unwahrscheinlich.

Chloroform kann also als Zwischenprodukt für die bei der Reaktion zwischen Trichloressigsäure und Mercurioxyd auftretenden Verbindungen schwerlich in Frage kommen. Damit verliert aber auch das eben gegebene Reaktionsschema seine Gültigkeit.

Nach Beckurts und Otto¹⁾ spaltet sich Trichloressigsäure beim Kochen mit Wasser in Chloroform und Kohlendioxyd:

Auf diese Reaktion ist auch im vorliegenden Falle die Bildung des Chloroforms zurückzuführen. Ist auch von vornherein keine freie Trichloressigsäure unter den Reaktionsprodukten vorhanden, so bildet sie sich nach der Gleichung:

III. $[\text{UCl}_3\text{COO}]_2\text{Hg} + \text{H}_2\text{O} = \text{CCl}_3\text{—COOHgOH} + \text{CCl}_3\text{—COOH}$
durch Hydrolyse von Quecksilbertrichloracetat. Im weiteren Verlaufe des Prozesses sorgt die entstehende freie Salzsäure dafür, daß stets freie Trichloressigsäure vorhanden ist. Diese Erklärung lehnt sich eng an die von Otto und Beckurts¹⁾ für die Bildung von Chloroform bei der Einwirkung von kochendem Wasser auf Silbertrichloracetat gegebene an.

Bei der Reaktion zwischen Trichloressigsäure und Mercurioxyd ist also Chloroform nur ein Nebenprodukt. Seine Bildung steht in keiner direkten Beziehung zu der des Kohlenoxyds, Mercuro- und Mercurichlorids. Nur ein Teil des bei 100° gebildeten Kohlendioxyds verdankt seine Entstehung der Reaktion II.

Nach Anselmino²⁾ reagiert Trichloressigsäure beim Erwärmen mit Phenol unter Bildung von Phosgen, Kohlenoxyd und Salzsäure nach Gleichung:

Eine ähnliche Zersetzung der Trichloressigsäure unter den von mir gewählten Versuchsbedingungen ist schon deshalb ausgeschlossen, weil Phosgen aus den Reaktionsprodukten in Substanz nicht erhalten werden konnte. Größere Mengen dieser leicht zu fassenden Verbindung würden mir aber sicher nicht entgangen sein. Obendrein würde die Bildung von Phosgen keine Erklärung für die Entstehung von Mercurochlorid geben.

Ohne andere Erklärungen ausschließen zu wollen, halte ich folgende für die einfachste.

¹⁾ Ber. 14, 589. Über die Zersetzung des trichloressigsäuren Antipyrins s. Stollé, Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. 20, 371—372; Chem. Centr. 1911, I, S. 12.

²⁾ Chem. Centr. 1907, I, S. 339; Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. 16, 390—393.

Das aus Trichloressigsäure und Quecksilberoxyd gebildete trichloressigsäure Quecksilber zerfällt nach der Gleichung:

in Mercurichlorid, Kohlendioxyd und Kohlenstoffdichlorid.¹⁾ Letzteres geht unter dem Einfluß von Wasser sofort in Kohlenstoffoxydhydrat und Salzsäure über:

Das hypothetische Kohlenoxydhydrat lagert sich bei 60° fast vollständig in Ameisensäure um:

Ameisensäure, Quecksilberoxyd und Salzsäure liefern aber sofort Mercurochlorid, Kohlendioxyd und Wasser:

Wird ein Überschuß von Trichloressigsäure angewandt, so vertritt trichloressigsäures Quecksilber das Quecksilberoxyd in der Gleichung VII.

Die Gleichungen (a), IV, V, VI und VII liefern zusammen die Gleichung I und werden den experimentell gefundenen Tatsachen ohne jeden Zwang gerecht.

Bei 100° treten zu den eben genannten Prozessen noch andere. Erstens bilden sich nach Gleichung II Chloroform und Kohlendioxyd. Weiterhin geht neben der der Gleichung VI entsprechenden Umlagerung des Kohlenoxydhydrats in Ameisensäure auch noch nach der Gleichung

Anhydrierung des Kohlenstoffoxydhydrats vor sich.

Wir haben es hier also im Grunde genommen mit ganz ähnlichen Vorgängen zu tun wie bei der Bildung von Kohlenoxyd und ameisen-saurem Kalium aus Chloroform unter dem Einfluß von Kalilauge.²⁾ Kurz zusammengefaßt läßt sich also

¹⁾ Kohlenstoffdichlorid ist schon bei vielen Reaktionen als wichtiges Zwischenprodukt angesehen worden.

²⁾ Auch Trichloressigsäure liefert mit Kalilauge Kohlenoxyd: J. F. A. Pool, Chem. Centr. 1905, I, S. 1005—1006. Über die pyrogene Zersetzung der Trichloressigsäure, die zu CO, CO₂, HCl und Cl₂ führt, siehe Mathias Joist u. Walter Löb, Chem. Centr. 1906, I, S. 223; Z. f. Elektrochem. 11, 938—944.

über den Verlauf der Reaktion zwischen Trichloressigsäure und Quecksilberoxyd folgendes sagen:

Es entsteht zunächst Quecksilbertrichloracetat, das in Kohlendioxyd, Mercurichlorid und Kohlenstoffdichlorid zerfällt. Letzteres geht unter dem Einflusse von Wasser in Kohlenoxydhydrat über. Dieses lagert sich bei 60° fast vollständig in Ameisensäure um, bei 100° liefert es neben Ameisensäure auch Kohlenoxyd. Die entstandene Ameisensäure wird zu Kohlendioxyd oxydiert, wobei aus einem Teile der vorhandenen Mercuriverbindungen und der gebildeten Salzsäure Mercurchlorid erzeugt wird.

Experimenteller Teil.

Die Reaktion wurde in einem Rundkolben vorgenommen, der mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen wurde. Die eine Bohrung des Stopfens nahm ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr auf, dessen einer Schenkel bis fast auf den Kolbenboden reichte. Durch dieses Rohr wurden nach Beendigung der Reaktion zur vollständigen Entfernung der entstandenen Gase aus dem Kolben Sauerstoff oder Kohlensäure geleitet. Durch die zweite Öffnung des Stopfens wurde ein Scheidetrichter, dessen Ausflußrohr zu einer nicht zu engen Kapillare ausgezogen war, in den Kolben eingeführt. Das dritte Loch des Stopfens nahm zur Kondensation der Wasser- und Chloroformdämpfe einen kurzen Kugelkühler auf. An ihn schlossen sich zwei mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Intensivwaschflaschen an. In ihnen wurde den entstandenen Gasen der letzte Rest der Feuchtigkeit entzogen. Bei den Versuchen, bei denen die entstandene Kohlensäure nicht gewogen wurde, kamen die beiden Waschflaschen natürlich in Wegfall. Der Kühler stand hier direkt mit dem Gasometer in Verbindung.

Wie schon oben erwähnt wurde, wird Chloroform von Kalilauge in ameisen-saures Kalium und Kohlenoxyd verwandelt. Deshalb mußte verhütet werden, daß Chloroform in die Kaliapparate gelangte und so zu Trugschlüssen Anlaß gab. Es wurde deshalb zwischen Trockenflaschen und Kaliapparate eine mit Brombenzol gefüllte und zur besseren Wirksamkeit mit

einer Kältemischung gekühlte Waschflasche eingeschaltet. Obendrein wurde die Kalilauge zur Kontrolle nach jedem Versuche auf Chlor geprüft. In keinem Falle konnten mehr als Spuren Chlor nachgewiesen werden. Zur Absorption der Kohlensäure dienten zwei Kaliapparate, denen ein Chlorcalciumrohr folgte. Von diesem führte ein mit Rückschlagventil versehenes Glasrohr nach dem Gasometer.

Die bei der Reaktion erhaltenen Gase wurden in der üblichen Weise und Reihenfolge analysiert. Wurde von Kupferchlorür kein Gas aufgenommen, so galt das untersuchte Gas als kohlenoxydfrei.

Die Untersuchung des Kolbeninhalts gestaltete sich folgendermaßen: Der ausgeschiedene Niederschlag wurde abgesaugt und mit heißem Wasser quantitativ ausgewaschen. Nach dem Waschen mit Alkohol und Äther wurde er getrocknet, gewogen und auf seine Zusammensetzung untersucht. In dem mit Wasser auf 500 ccm gebrachten Filtrat wurde das in Lösung befindliche Mercurisalz entweder gewichtsanalytisch als Quecksilbersulfid oder aber titrimetrisch nach Rupp¹⁾ ermittelt. Letztere Methode — Reduktion des Mercurisalzes zu Quecksilber mit Formaldehyd in alkalischer Lösung und Bestimmung des Quecksilbers mit Jodlösung — ergab durchaus befriedigende Resultate, wenn vorsichtig gearbeitet wurde. Die Ermittlung der entstandenen Salzsäure wurde maßanalytisch in der von Quecksilber befreiten Lösung vorgenommen. Auch die Gesamtsäure, d. i. die freie und die an Quecksilber gebundene Säure, wurde in der mit H₂S vom Quecksilber befreiten Lösung bestimmt. Durch besondere Versuche überzeugte ich mich davon, daß beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die noch Trichloressigsäure haltende Lösung eine Reaktion im Sinne der Gleichung:

in nennenswertem Umfange nicht stattfand.

I. Versuche bei 100°.

Schon zu Anfang wies ich darauf hin, daß Quecksilberoxyd und Trichloressigsäure beim Erhitzen sehr heftig mitein-

¹⁾ Vgl. E. Schmidt, Lehrbuch der Pharmaz. Chemie.

350 Brand: Zersetzung von Trichloressigsäure etc.

ander reagieren. Die Mischung der beiden Komponenten muß deshalb sehr vorsichtig und allmählich vor sich gehen. Die ersten Versuche haben nur qualitativen Wert, sie dienten zur Orientierung. Die entstandenen Gase wurden deshalb direkt in das Gasometer geleitet, dessen Wasser mit Kohlensäure gesättigt war. Nach Aufhören der Gasentwicklung wurde noch ein abgemessenes Quantum Kohlensäure durch den Apparat gesandt, um sicher zu sein, daß auch die gesamte Menge der bei der Reaktion entstandenen Gase in das Gasometer gelangte.

Versuch 1. 0,05 Mol. HgO und 0,1 Mol. CCl_3COOH .

In dem Rundkolben wurden 75 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und hierzu durch den Tropftrichter eine kalte Lösung von 11 g HgO in 16,5 g CCl_3COOH und 75 ccm Wasser in kleinen Portionen gegeben. Dabei wurde das Sieden nicht unterbrochen, aber vor jedem neuen Zusatz der Lösung das Ende der heftig verlaufenden Reaktion abgewartet. Im Gasometer sammelten sich etwa 1500 ccm Gas an. Es bestand aus 250 ccm Kohlenoxyd und 1250 ccm Kohlendioxyd. Im Kolben befanden sich Chloroform — mit Hilfe der Isonitrilreaktion identifiziert —, Mercurochlorid und eine Lösung von Mercurichlorid vor.

Versuch 2. 0,05 Mol. HgO und 0,1 Mol. CCl_3COOH .

Der Versuch wurde genau so ausgeführt wie der vorhergehende. Erhalten wurden 2000 ccm Kohlendioxyd und 300 ccm Kohlenoxyd. Im Kolben befanden sich wiederum Chloroform, Mercurochlorid und Mercurichlorid. Nach Abdestillieren des Chloroforms wurde das Mercurochlorid abgesaugt. Es wog nach dem Trocknen 6,4 g. Im Filtrat wurde die gelöste Menge Mercurisalz und Säure in der oben beschriebenen Weise ermittelt. Das Mercurisalz wurde als Mercurichlorid berechnet. Gefunden wurden:

Mercurichlorid:	5,85 g	= 0,025 Mol.
Gesamtsäure:	Zur Neutralisation waren	
	470 ccm n/10-Natronlauge nötig . . .	= 0,047 Mol. ¹⁾
Salzsäure:	Zur Fällung waren 450 ccm	
	n/10- AgNO_3 -Lösung erforderlich . . .	= 0,045 Mol.

¹⁾ Auf einbasische Säuren berechnet. Das gleiche gilt auch für die folgenden Versuche.

Die Resultate zeigen, daß die gesamte Menge des angewandten HgO in HgCl und HgCl_2 übergeführt worden ist. Die für diese Umwandlung gebrauchte Trichloressigsäure ist in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Salzsäure übergegangen. Der Rest der Trichloressigsäure — da zur Umwandlung von 0,05 Mol. HgO etwa nur 0,02 Mol. CCl_3COOH erforderlich sind, etwa 0,08 Mol. — ist durch das Kochen mit Wasser in Chloroform und Kohlendioxyd verwandelt worden, denn von den in der Reaktionsflüssigkeit gefundenen 0,047 Mol. Gesamtsäure sind 0,045 Mol. Salzsäure.

Versuch 3. 0,05 Mol. HgO und 0,1 Mol. CCl_3COOH .

Im Kolben wurden 4 g HgO und 50 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und hierzu in der oben angegebenen Weise eine Lösung von 16,5 g CCl_3COOH und 7 g HgO in 60 ccm Wasser gegeben.

Erhalten wurden 1300 ccm Kohlendioxyd und 300 ccm Kohlenoxyd. Der Kolbeninhalt zeigte dieselbe qualitative Zusammensetzung wie bei den vorhergehenden Versuchen. Die quantitative Bestimmung ergab:

Mereurochlorid 6,3 g	= 0,027 Mol.
Mercurichlorid 6,5 g	= 0,024 „
Gesamtsäure	= 0,069 „
Salzsäure	= 0,052 „
Unveränderte Trichloressigsäure . .	= 0,017 „

Versuch 4. 0,05 Mol. HgO und 0,1 Mol. CCl_3COOH .

Der Versuch wurde ganz genau so ausgeführt wie der Versuch 3. Gefunden wurden außer Chloroform:

1500 ccm Kohlendioxyd und 250 ccm Kohlenoxyd.	
Mercurichlorid 6,7 g	= 0,025 Mol.
Mereurochlorid 6,3 g	= 0,027 „
Gesamtsäure	= 0,065 „
Salzsäure	= 0,051 „
Unveränderte Trichloressigsäure . .	= 0,014 „

Im großen ganzen zeigen also die Versuche 3 und 4 dasselbe Bild wie der Versuch 2, wenn auch etwas mehr Trichloressigsäure der Chloroformbildung entgangen ist als bei dem Versuch 2.

Bei den folgenden Versuchen wurde die entstandene Kohlensäure gewichtsanalytisch bestimmt. Zur Absorption

352 Brand: Zersetzung von Trichloressigsäure etc.

dienten zwei Kaliapparate. Der zweite zeigte allerdings nur eine sehr geringe Kohlensäureaufnahme. Nach Beendigung jedes Versuches wurde eine bestimmte Menge Sauerstoff durch den Kolben geleitet und so dafür gesorgt, daß die gesamte Gasmenge die Absorptionsgefäße passierte bzw. in das Gasometer gelangte.

Chloroform entstand bei den folgenden Versuchen stets nur in ganz geringer Menge. Ich werde auf diese Erscheinung später noch zu sprechen kommen.

Versuch 5. 0,1 Mol. HgO und 0,05 Mol. CCl_3COOH .

22 g HgO und 75 ccm Wasser wurden in dem Rundkolben zum Sieden erhitzt und in der oben angegebenen Weise mit einer Lösung von 8,3 g Trichloressigsäure in 50 ccm Wasser versetzt. Erhalten wurden:

Kohlenoxyd 260 ccm	= 0,012 Mol.
Kohlendioxyd 3,26 g	= 0,074 „
Mercurichlorid 8 g	= 0,03 „
Gesamtsäure	= 0,058 „
Salzsäure	= 0,051 „
Unveränderte Trichloressigsäure . .	= 0,007 „
Unlöslich waren 18 g, ber. als HgCl	= 0,078 „

Der unlösliche Rückstand bestand dieses Mal nicht aus reinem Mercurochlorid. Er enthielt, seiner bräunlichen Farbe nach zu urteilen, noch unverändertes HgO , vielleicht auch Oxychloride. Es ist also nicht ganz korrekt, wenn er als Mercurochlorid in Rechnung gesetzt wurde.

Versuch 6. 0,1 Mol. HgO und 0,05 Mol. CCl_3COOH .

Es wurde genau so gearbeitet wie bei Versuch 5. Erhalten wurden:

Kohlenoxyd 260 ccm	= 0,012 Mol.
Kohlendioxyd 3,36 g	= 0,076 „
Mercurichlorid 7 g	= 0,025 „
Gesamtsäure	= 0,05 „
Salzsäure	= 0,05 „
Unlöslicher Rückstand 18 g . . .	= 0,078 „

Auch hier bestand der als HgCl gerechnete Rückstand nicht aus reinem HgCl , sondern enthielt noch HgO .

Versuch 7. ca. 0,2 Mol. HgO und 0,05 Mol. CCl_3COOH .

Der Versuch wurde genau so ausgeführt wie die beiden vorigen, nur wurden dieses Mal 40 g HgO und 8,3 g CCl_3COOH angewandt. Erhalten wurden:

Kohlenoxyd 480 ccm	= 0,022 Mol.
Kohlendioxyd 3,44 g	= 0,078 „
Mercurichlorid 1,62 g	= 0,006 „
Gesamtsäure und Salzsäure	Spuren.

Unlöslicher Rückstand von brauner Farbe 41 g.

Versuch 8. ca. 0,2 Mol. HgO und 0,05 Mol. CCl_3COOH .

Bei dem ebenso wie 7. ausgeführten Versuche erhielt ich:

Kohlenoxyd 340 ccm	= 0,0155 Mol.
Kohlendioxyd 3,69 g	= 0,084 „
Mercurichlorid 1,21 g	= 0,005 „
Gesamtsäure und Salzsäure	Spuren.

Der braun gefärbte, unlösliche Rückstand wog 40 g.

II. Versuche bei 60°.

Der Rundkolben befand sich bei diesen Versuchen in einem Wasserbade, dessen Temperatur mit Hilfe eines Thermoregulators zwischen 59° und 60° gehalten wurde. Sonst wurde genau so verfahren wie bei den Versuchen 5—8. Kohlenoxyd ließ sich bei den folgenden Versuchen mit Hilfe von Kupferchlorür nicht sicher nachweisen. War Kohlenoxyd entstanden, so können es nur Spuren gewesen sein. Auch Chloroform konnte bei keinem der folgenden Versuche nachgewiesen werden.

Die Reaktion zwischen HgO und CCl_3COOH verläuft bei 60° viel weniger stürmisch als bei 100°.

Versuch 9. 0,05 Mol. HgO und 0,1 Mol. CCl_3COOH .

11 g HgO , 16,5 g CCl_3COOH und 200 ccm Wasser wurden so lange auf 60° erwärmt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfand. Dies dauerte etwa 7 Stunden. Es wurden folgende Resultate erhalten:

Kohlendioxyd 1,86 g	= 0,0423 Mol.
Mercurichlorid 2,87 g	= 0,0106 „
Mercurchlorid 9,5 g	= 0,0406 „
Gesamtsäure	= 0,0944 „
Salzsäure	= 0,0205 „
Unveränderte Trichloressigsäure .	= 0,0739 „

354 Brand: Zersetzung von Trichloressigsäure etc.

Der Gehalt des erhaltenen Mercurochlorids an Hg betrug 84,5 % gegen 84,9 % der Theorie. Die Kalilauge im Kaliapparat zeigte nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitrat nur eine ganz schwache Opaleszenz.

Versuch 10. 0,05 Mol. HgO und 0,1 Mol. CCl_3COOH .

Die Bedingungen waren die gleichen wie bei Versuch 9. Erhalten wurden:

Kohlensäureanhydrid 1,83 g . . .	= 0,0418 Mol.
Mercurichlorid 2,87 g	= 0,0106 „
Mercurochlorid 9,7 g	= 0,0411 „
Gesamtsäure	= 0,099 „
Salzsäure	= 0,0205 „
Unveränderte Trichloressigsäure .	= 0,0785 „

Das erhaltene Mercurochlorid enthielt 84,7 % Hg. Ein Teil der unveränderten Trichloressigsäure wurde in Substanz gewonnen und als solche identifiziert.

Versuch 11. 0,1 Mol. HgO und 0,1 Mol. CCl_3COOH .

22 g HgO und 16,5 g CCl_3COOH wurden mit 200 ccm Wasser bis zum Aufhören der Gasentwicklung — 6 Stunden — auf 60° erwärmt. Erhalten wurden:

Kohlendioxyd 3,5 g	= 0,0795 Mol.
Mercurichlorid 5,42 g	= 0,02 „
Mercurochlorid 19 g	= 0,0807 „
Gesamtsäure	= 0,0995 „
Salzsäure	= 0,085 „
Unveränderte Trichloressigsäure .	= 0,0645 „

Der Hg-Gehalt des Mercurochlorids betrug 84 %.

Versuch 12. 0,125 Mol. HgO und 0,05 Mol. CCl_3COOH .

Angewandt wurden 27 g HgO, 8,3 g CCl_3COOH und 200 ccm Wasser. Ein Teil des Mercurioxyds war auch nach 7 Stunden noch unangegriffen. Der unlösliche Niederschlag besaß deshalb eine rotgelbe Farbe. Erhalten wurden:

Kohlendioxyd 3,1 g	= 0,0705 Mol.
Mercurichlorid 4,88 g	= 0,018 „
Gesamtsäure	= 0,041 „
Salzsäure	= 0,029 „
Unveränderte Trichloressigsäure .	= 0,012 „ ?

Der rotgelbe Niederschlag wog 24 g.

In der folgenden Tabelle¹⁾ sind die gewonnenen Versuchsergebnisse vereinigt:

¹⁾ Die angegebenen Zahlen bedeuten Mol. Der Berechnung wurde die Gleichung I auf S. 344 zugrunde gelegt.

Versuche bei 100°.

Nr.	Angewandt		Erhalten					Bemerkung
	HgO	Cl ₃ C. COOH	CO	CO ₂	HgCl ₂	HgCl	Gelöste HCl	
2	0,05	0,1	300 ccm	2000 ccm	0,025	0,027	0,046	Chloroform
3	0,05	0,1	300 "	1300 "	0,024	0,027	0,052	Chloroform
4	0,05	0,1	250 "	1500 "	0,025	0,027	0,051	Chloroform
5	0,1	0,05	0,012 ?	0,074	0,03	0,078	0,051	Chloroform, nur Spuren
6	0,1	0,05	0,012 ?	0,076	0,025	0,078	0,05	
7	0,2	0,05	0,022 ?	0,078	0,006	—	—	
8	0,2	0,05	0,0155 ?	0,084	0,005	—	—	

Versuche bei 60°

Nr.	Angewandt		CO ₂		HgCl ₂		HgCl		Cl ₃ C. COOH	
	HgO	Cl ₃ C. COOH	Erh.	Ber.	Erh.	Ber.	Erh.	Ber.	Erh.	Ber.
9	0,05	0,1	0,0423	0,04	0,0106	0,01	0,0406	0,04	0,0739	0,08
10	0,05	0,1	0,0418	0,04	0,0106	0,01	0,0411	0,04	0,0785	0,08
11	0,1	0,1	0,0795	0,08	0,02	0,02	0,0807	0,08	0,0845	0,08
12	0,125	0,05	0,0705	0,1	0,018	0,025	—	0,1	0,012 ?	0,00

Nennenswerte Mengen Chloroform wurden nur bei den Versuchen 1—4 beobachtet. Bei diesen Versuchen wurde gerade so viel Quecksilberoxyd angewandt, als zur Bildung von trichloressigsäurem Quecksilber nötig war. Hiermit sind aber die auf S. 346 dargelegten Bedingungen für die Bildung freier Trichloressigsäure bzw. für die Bildung von Chloroform gegeben. Bei den Versuchen 5—8 kam dagegen eine beträchtlich größere Menge Quecksilberoxyd zur Verwendung. Sie verhinderte das Auftreten freier Trichloressigsäure. Chloroform konnte deshalb nur in Spuren unter den Reaktionsprodukten gefunden werden. Die Menge des bei den Versuchen 1—4 gefundenen Chloroforms wird auch durch äußere Zufälligkeiten beeinflusst, namentlich durch die Dauer der Wechselwirkung zwischen Trichloressigsäure und Wasser. Obgleich die gleichen Mengen Trichloressigsäure und Quecksilberoxyd in Reaktion gebracht worden waren, so war das Verhältnis der Menge des gebildeten Kohlendioxyds und der unveränderten Trichloressigsäure bei den Versuchen 2—4 verschieden, wenn auch die Mengen der beiden Produkte in sinngemäßem Verhältnis zueinander standen. Je weniger Kohlendioxyd erhalten wurde, um so mehr unveränderte Trichloressigsäure fand sich unter den Reaktionsprodukten.

Bei dem Versuch 5 hatte sich nur wenig, bei den Versuchen 6, 7, 8 gar keine Trichloressigsäure der Zersetzung entzogen. Hier steht dies aber nicht mit der Bildung des Chloroforms in kausalem Zusammenhang, da bei diesen Versuchen Chloroform nur in Spuren gefunden werden konnte. Das Verschwinden der Trichloressigsäure ist bei den letztgenannten Versuchen vielmehr darauf zurückzuführen, daß die auf S. 347 genannten, den Gleichungen IV—VIII entsprechenden Reaktionen in weitgehendem Maße stattgefunden haben. Der bei den Versuchen 7 und 8 angewandte große Quecksilberüberschuß hatte zur Folge, daß infolge der Bildung basischer Chlorquecksilberverbindungen die Menge des in Lösung befindlichen Mercurichlorids beträchtlich abnahm. Bei beiden Versuchen differieren auch die Mengen des gefundenen Kohlendioxyds und Kohlendioxyds. Die Summe beider war aber bei beiden Versuchen die gleiche: bei Versuch 7 0,1, bei Versuch 8 0,0995 Mol. Beim Versuch 7 hatte also die Reaktion:

in größerem Umfange als bei Versuch 8 stattgefunden und bei diesem war mehr Kohlenoxydhydrat in Ameisensäure verwandelt worden:

als bei dem Versuch 7. Hiermit steht im besten Einklang, daß beim Versuch 7 etwas mehr Mercurichlorid gefunden wurde als bei dem Versuch 8.

Versuche 9—12 wurden bei 60° ausgeführt. Bei ihnen fehlte, gleichgültig, in welchen Mengenverhältnissen Trichloressigsäure und Mercurichlorid zueinander standen, stets das Chloroform unter den Reaktionsprodukten. Dies ist darauf zurückzuführen, daß Trichloressigsäure bei 60° relativ beständig gegen Wasser ist. Die bei den Versuchen 9—11 erhaltenen Versuchsergebnisse stehen im besten Einklang mit der schon oben angegebenen Reaktionsgleichung:

wie die Gegenüberstellung der gefundenen und berechneten Werte in der obigen Tabelle zeigt. Nur der Versuch 12 macht eine Ausnahme. Dies ist aber wohl darauf zurückzuführen, daß sich hier ein Teil des Mercurioxyds unter Bildung von basischen Chlorquecksilberverbindungen der Reaktion mit Trichloressigsäure entzogen hat.

Schließlich sei noch bemerkt, daß Trichloressigsäure und Mercurioxyd auch in benzolischer Lösung energisch miteinander reagieren. Welcher Art die entstandenen Produkte sind, bedarf noch der näheren Untersuchung.

Gießen, Physik.-chem. Laboratorium der Universität.