

Chlorwasserstoffsäure, Kohlensäure, Wasser, Kohlenoxyd, und Chlorsilber bleibt rückständig. Diese Zersetzung erleidet selbst das gelöste Salz; erhitzt man die Lösung auf 75 bis 80°, so zeigt sich eine Gasentwicklung und es entweicht ein Gemische gleicher Volume Kohlensäure - und Kohlenoxydgas, was sich aus der Gleichung :

$C_4HCl_2AgO_4 + 3 AgO = C_2O_2 + C_2O_2 + 2 AgCl + 2 Ag + HO$
erklärt. Die Analyse dieses Salzes ergab Zahlen, welche der Formel $C_4HCl_2O_3, AgO$ entsprechen :

	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	10,16	10,09	10,19
Wasserstoff	0,44	0,51	
Chlor	30,08	30,00	
Silber	45,76	45,57	45,01
Sauerstoff	13,56	—	
	100,00.		

Es blieb mir nicht mehr genug freie Säure im reinen Zustand, um sie zu analysiren und ihre Dampfdichte zu ermitteln. Ich konnte nur den Chlorgehalt bestimmen, und dieser wurde der Formel $C_4H_2Cl_2O_4$ gut entsprechend gefunden.

Ueber die Darstellung der Mono- und der Bichloressigsäure; von *Hugo Müller**).

In einer schon vor einigen Jahren veröffentlichten Abhandlung**) beschrieb ich die Darstellung verschiedener

*) Bulletin de la société chimique 1864, II, 126.

**) Chem. Soc. Journ. XV, 41 und Zeitschrift f. Chem. u. Pharm. 1862, S. 99.

Substitutionsproducte, und bezüglich der Einwirkung des Chlors auf die Essigsäure gab ich an, daß bei Anwesenheit von Jod der Chlorstrom auf die Essigsäure unter Bildung von *Monochloressigsäure* einwirkt, die sich dann wiederum zu einer sauren, von mir als *Bichloressigsäure* betrachteten Flüssigkeit umwandelt. -- Bei der Verfolgung meiner Untersuchungen über die Malonsäure und die Bernsteinsäure, deren hauptsächlichste Resultate ich vor Kurzem kennen gelehrt habe *), hatte ich mir vorgenommen, meine Versuche auf die Bichloressigsäure selbst auszudehnen. Da jetzt Maumené eine Mittheilung über die Bichloressigsäure gemacht hat **), so will ich angeben, was ich bezüglich der Mono- und der Bichloressigsäure beobachtet habe.

Die Einwirkung des trocknen Chlorgases auf krystallisirbare Essigsäure wird in bemerkenswerthem Grade durch die Gegenwart von Jod begünstigt in der Art, daß die Mitwirkung des Sonnenlichtes dann nicht mehr nothwendig ist. Ich habe mich der nach diesem Verfahren dargestellten Monochloressigsäure bedient, um die Umwandlung der Essigsäure zu Malonsäure zu bewirken. Ich habe bald erkannt, daß es Vortheil bietet, an der Stelle der krystallisirbaren Essigsäure eine mit so viel Wasser versetzte anzuwenden, daß sie nicht mehr gegen 0° hin erstarrt; Maumené hat dieselbe Beobachtung gemacht.

Für die Darstellung der Monochloressigsäure wende ich eine Kolben-Retorte mit sehr langem Halse an, in welche ich $\frac{1}{2}$ Liter Essigsäure und 40 bis 60 Grm. Jod bringe. Ein in das Innere der Retorte tauchendes Rohr führt das trockene Chlorgas zu, und die gebildete Chlorwasserstoffsäure entweicht durch ein oben an dem Apparate seitlich

*) Vgl. diese Annalen CXXXI, 350.

D. R.

**) Vgl. den vorbergehenden Aufsatz.

D. R.

angebrachtes Rohr. Die Säure, welche sich bei dem Erhitzen bildet, verdichtet sich in dem Halse des Apparates und die Anwendung einer Kühlröhre ist nicht nothwendig. — Die Einwirkung des Chlors wird erst von dem Augenblick an eine kräftige, wo das Jod vollständig zu Dreifach-Chlorjod geworden ist. — Ist der Chlorstrom gemäfsigt, so wird alles Chlor absorhirt, und bei einer gut geleiteten Operation entweicht nur Chlorwasserstoffsäure. Ist der Chlorstrom zu langsam, so bemerkt man bald, dafs ein Theil des Jods frei wird, welcher in den Hals des Apparates sublimirt. Beschleunigt man die Chlorentwicklung, so wird dieses Jod zu Einfach-Chlorjod, welches in den Kolben zurückfliesst, wo es bald wieder zu Dreifach-Chlorjod wird, und die Einwirkung auf die Essigsäure beginnt wiederum. Diese Erscheinungen geben Anhaltspunkte ab, die Operation zu reguliren. Nachdem die Einwirkung des Chlors einige Tage lang angedauert hat, unterbricht man die Entwicklung desselben und läfst die Flüssigkeit so lange sieden, bis die Dämpfe eine auf freiem Jod beruhende violette Färbung zeigen. Man läfst erkalten, decantirt und destillirt. Ist die Temperatur auf 180° gestiegen, so ist die gröfsere Menge des Jods mit der unverändert gebliebenen Essigsäure übergegangen, und dieses Destillat kann abermaliger Einwirkung des Chlors unterworfen werden. Der zwischen 180 und 188° übergehende Theil krystallisirt bei dem Erkalten, und durch wiederholte Destillationen und Krystallisationen erhält man die Monochloressigsäure rein.

Bei dieser Art zu operiren bildet sich immer eine gewisse Menge Jodessigsäure, und da diese Säure durch Wärme zersetzt wird, beobachtet man die Bildung von Joddämpfen während der Destillation. Dafs Jodessigsäure entsteht, ist der einzige Uebelstand bei dieser Darstellungsweise, aber dieser Umstand schadet für die Mehrzahl der Anwendungen

der Monochloressigsäure Nichts. Man kann überdies die Jodessigsäure beseitigen, entweder durch wiederholte Destillationen oder durch Benutzung der von Kekulé angegebenen Reaction, d. i. durch Zersetzung der Jodessigsäure mittelst einer kleinen Menge concentrirter Jodwasserstoffsäure.

Je nach der Dauer der Einwirkung des Chlors ist die nach dem Erhitzen auf 188° noch in dem Destillationsgefäß befindliche Menge Flüssigkeit mehr oder minder beträchtlich; im günstigsten Falle ist ihre Menge der erhaltenen Monochloressigsäure gleich. Da das Chlor leichter auf die Monochloressigsäure als auf die Essigsäure einzuwirken scheint, unterbricht man zweckmäfsig die Operation nach höchstens 60 Stunden, wenn man nur Monochloressigsäure erhalten will.

Der Theil, welcher bei 188° noch nicht übergegangen ist, besteht hauptsächlich aus Bichloressigsäure und enthält auch jodhaltige Derivate der Essigsäure, welche man in gleicher Weise, wie es bezüglich der Reinigung der Monochloressigsäure angegeben wurde, beseitigen kann. Durch fractionirte Destillationen scheidet man aus dieser Flüssigkeit leicht Bichloressigsäure ab, welche einen constanten Siedepunkt besitzt, wiewohl sich immer in Folge einer Zersetzung etwas Chlorwasserstoffsäure entwickelt; aber die Menge der dieser Zersetzung unterliegenden Bichloressigsäure ist unbedeutend.

Die Bichloressigsäure siedet bei 195°. Ich habe bis zu 500 Grm. von dieser Säure destillirt, ohne während des ganzen Verlaufs der Destillation gröfsere Schwankungen im Siedepunkt, als 2°, zu beobachten. Die Bichloressigsäure ist eine ungemein ätzende Säure; in der Wärme ist ihr Geruch erstickend und characteristisch. Es gelang mir nicht, diese Säure durch Erkalten zum Erstarren zu bringen, aber ich habe das von Maumené angegebene Verfahren nicht versucht. Sie scheint sich in Berührung mit Wasser leicht zu zersetzen;

man beobachtet bald eine Bildung von Chlorwasserstoffsäure und die Flüssigkeit giebt dann nach dem Neutralisiren mit Ammoniak mit Chlorcalcium einen Niederschlag.

Die bichloressigsäuren Salze sind im Allgemeinen leichtlöslich in Wasser. Die Alkalisalze krystallisiren nur schwierig, und dasselbe gilt für das Blei- und für das Barytsalz. Bei dem Eindampfen der Lösung des Bleisalzes zur Trockne bleibt eine farblose durchsichtige harzartige Masse, die in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich ist. Das Silbersalz bildet kleine weisse, undeutliche und nicht wohl zu bestimmende Krystalle; die Lösung dieser Krystalle bräunt sich bald, und es scheiden sich Chlorsilber und metallisches Silber aus; da diese Erscheinung an Mutterlaugen beobachtet wurde, welche während langer Zeit sich selbst überlassen gewesen waren, könnte sie wohl auf der Anwesenheit von etwas trichloressigsäurem Salz beruhen.

Der Aethyläther der Bichloressigsäure wird erhalten durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine Lösung von Bichloressigsäure in wasserfreiem Alkohol. Er ist eine schwere Flüssigkeit, welche bei 156° siedet, aber dabei immer einem kleinen Theile nach zersetzt wird. Durch Wasser wird er vollständig zersetzt. Concentrirte Ammoniakflüssigkeit und selbst verdünnte Lösungen von Alkalien zersetzen ihn unter Wärmeentwicklung.

Der Methyläther der Bichloressigsäure wird in derselben Weise wie der Aethyläther erhalten. Diese beiden Aetherarten haben unter einander grofse Aehnlichkeit; sie besitzen einen angenehmen aromatischen Geruch und einen süfsen Geschmack.

Die in der Retorte noch rückständige und erst zwischen 195 und 210° übergehende Flüssigkeit scheint Trichloressigsäure zu enthalten; mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit erwärmt giebt sie unter anderen Producten eine ölartige

Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften des Chloroforms besitzt; aber ich konnte nicht aus diesem Rückstand die Trichloressigsäure krystallisirt abscheiden.

Ich will zum Schlusse noch bemerken, dafs bei der gewöhnlichen Darstellung der Monochloressigsäure sich zugleich eine kleine Menge Bichloressigsäure bildet, wie dies die Analyse der von Foster erhaltenen ätherartigen Verbindungen beweist.

Ueber die Bromverbindungen des Iridiums; von *Carl Birnbaum*,

Assistent am chemischen Laboratorium der polytechnischen Schule zu Carlsruhe.

Diese Arbeit wurde veranlafst durch einen Regulus von Iridium, den der Herr Hofrath Marx in Braunschweig früher aus der Petersburger Münze bekommen hatte. Die von seinen Arbeiten übrige Menge hatte er die grofse Güte mir zu überlassen.

Der Regulus war von hellgrauer Farbe und schon sein äufseres Ansehen zeigte, dafs er nicht geschmolzen, sondern nur geschweisft war. Seine Oberfläche war mit feinen Linien und Punkten bedeckt, die ganze Masse war also porös, wie man eben Iridium bekommt durch Zusammenschweisfen von Iridiumschwamm. Sehr deutlich zeigten sich diese Poren auf frischen Bruchflächen, welche dadurch ein feinkörniges Ansehen bekamen. Der Regulus war länglich rund und plattgedrückt, wog 52,7 Grm. und zeigte bei 22° C. ein specifisches Gewicht von 15,54 (2,329 Grm. des Metalles verloren in Wasser von 22° 0,151 Grm.). Ein ähnliches auffallend niedriges specifisches Gewicht hat auch Berzelius am Iri-