

**160. C. L. Müller und G. Kircher: Ueber die Einwirkung von Blei- und Manganhyperoxyd auf Halogenmetalle bei Gegenwart von Essigsäure.**

(Eingegangen am 27. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit wurde von G. Vortmann<sup>1)</sup> eine Methode zur Trennung der Halogene von einander veröffentlicht, welche sich auf das verschiedene Verhalten der Chloride, Bromide und Jodide zu Mangan- und zu Bleihyperoxyd bei Gegenwart von Essigsäure gründet. Es sollen nämlich beim Kochen mit Bleihyperoxyd und Essigsäure die Chloride nicht, die Bromide und Jodide unter Freiwerden der Halogene dagegen vollständig zersetzt werden, ferner soll Manganhyperoxyd bei Gegenwart von Essigsäure blos die Jodide zersetzen.

Eine Prüfung dieser Methode hat uns zu Resultaten geführt, die mit obigen Angaben zum Theil nicht übereinstimmen, und hat uns überzeugt, dass sich eine Trennung der Halogene auf solche Weise jedenfalls nicht bewerkstelligen lässt.

Was zunächst die Einwirkung von Bleihyperoxyd und Essigsäure auf Chloride betrifft, so fanden wir, dass beim Kochen eines solchen Gemenges reichlich Chlor neben Kohlensäure entweicht, mag die angewandte Essigsäure absolut oder 50- oder nur 10procentig sein. Nach sechsständigem Kochen von 1 Theil Chlornatrium mit 10 Theilen Bleihyperoxyd und 20 Theilen 50procentiger Essigsäure am Rückflusskühler liess sich durch Silbernitrat nur noch  $\frac{2}{3}$  des ursprünglich vorhandenen Chlors ausfällen. Diese Thatsache findet ihre einfache Erklärung darin, dass Essigsäure und Chlornatrium beim Erhitzen Chlorwasserstoff liefern, wie wir uns durch einen Versuch überzeugten. Das aus der Salzsäure durch das Bleihyperoxyd freigemachte Chlor scheint nun zunächst die Essigsäure in Monochloressigsäure überzuführen, und diese wird dann zum Theil unter Bildung von Chlorblei, Kohlensäure und freiem Chlor weiter oxydirt. Unsere Versuche zeigten, dass eine wässrige Lösung von Monochloressigsäure beim Erhitzen mit  $\text{PbO}_2$  die genannten Produkte liefert, und dass die nach längerem Kochen von  $\text{NaCl}$ ,  $\text{PbO}_2$  und Essigsäure aus dem Gemenge abdestillirte Flüssigkeit eine ziemliche Menge Monochloressigsäure enthält.

Anders verläuft der Prozess, wenn man statt Bleihyperoxyd Manganhyperoxyd anwendet. Dabei wird zwar auch Chlornatrium zersetzt, aber es wird kein Chlor, sondern nur Kohlensäure entwickelt. Die auch in diesem Fall entstehende Chloressigsäure wird nämlich, wie Versuche mit reiner Monochloressigsäure bestätigten, von Manganhyperoxyd ohne Auftreten von freiem Chlor unter Bildung von Mangan-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 325.

chlorür zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Es findet demnach hier ein Verlust von Chlor nicht statt. 1 Theil Chlornatrium mit 10 Theilen Manganhyperoxyd und 20 Theilen 50procentiger Essigsäure sechs Stunden gekocht, lieferte beim Fällen mit Silbernitrat eine dem angewandten Chlornatrium fast genau entsprechende Menge Chlorsilber; Chloressigsäure war nur spurenweise vorhanden.

Die Angabe, dass Bleihyperoxyd die Bromide und Jodide bei Gegenwart von Essigsäure zersetzt, können wir bestätigen, dagegen fanden wir, dass Manganhyperoxyd und Essigsäure nicht allein auf Jodide, sondern auch, entgegen der Behauptung Vortmann's, auf Bromide unter Freiwerden von Brom beim Erhitzen einwirkt.

Eine Trennung von Brom und Jod durch Manganhyperoxyd in essigsaurer Lösung ist daher ebenfalls nicht möglich. Doch ist auch die Trennung von Chlor und Brom durch Kochen der essigsauren Lösung der Halogenmetalle mit Manganhyperoxyd kaum ausführbar, da die Zersetzung der Bromide nur sehr langsam und unvollständig erfolgt.

Bezüglich der Einwirkung der beiden Hyperoxyde auf die Halogenalkalimetalle in »neutraler« Lösung sind wir, soweit es die Bromide betrifft, zu anderen Resultaten als Vortmann gelangt. Chloride werden nicht, Jodide und Bromide dagegen sowohl durch Blei- als durch Manganhyperoxyd zersetzt. Auch diese Zersetzungen verlaufen sehr langsam und das Brom lässt sich selbst nach tagelangem Kochen oder Destilliren des Gemenges im Wasserdampfstrom nicht vollständig austreiben.

München, Erlenmeyer's Laboratorium.

### 161. K. Heumann: Die Nomenclatur complicirter Azoverbindungen.

(Eingegangen am 27. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Klärung der verwirren und oft schwer verständlichen Bezeichnungsweise der Azokörper habe ich im vorletzten Jahre <sup>1)</sup> u. A. vorgeschlagen, bei unsymmetrisch constituirten Verbindungen die Bezeichnung — Azo — zwischen die Namen der durch die  $-- N \equiv N --$  Gruppe verbundenen Kohlenwasserstoffe zu setzen, also an dieselbe Stelle im Namen, welche der Azogruppe in der Formel zukommt. Diese Bezeichnungsweise, welche seither in verschiedenen Werken Anwendung gefunden hat, erleichtert das Verständniss in hohem Grad, da die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2024.