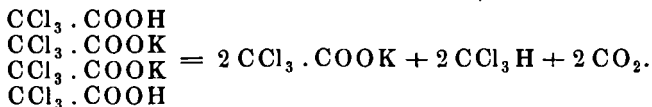


wird, hängt es zusammen, dass bei stürmischer Oxydation neben dem sauren auch viel neutrales Trichloracetat entsteht, nach der Gleichung:



Hat die Reaction in Bezug auf die Grösse der Ausbeute die gegebenen Erwartungen auch nicht erfüllt, so kann sie gleichwohl zur directen Darstellung kleinerer Mengen des gut krystallisirenden sauren Kaliumtrichloracetates Verwendung finden.

Tübingen, im December 1885.

654. Karl Seubert: Ueber die Zersetzung der Trichloressigsäure und ihrer Kaliumsalze durch Wasser.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium zu Tübingen.]

(Eingegangen am 15. December.)

Gelegentlich der Darstellung des sauren Kaliumtrichloracetates aus Chloralhydrat und Kaliumchlorat (vergl. vorstehende Abhandlung) beobachtete ich beim Auflösen des erstgenannten Salzes in warmem Wasser stets eine leichte Trübung und beim Aufgiessen der warmen Lösung auf ein Filter ein reichliches Aufperlen von Gasbläschen. Auffallender war die Erscheinung, als solche Lösungen zum Zwecke von Löslichkeitsbestimmungen zur Trockne verdampft wurden; in der Flüssigkeit schieden sich Tropfen von Chloroform ab und die erst saure Reaction des Salzes war im Rückstande in die alkalische umgeschlagen, während Aufbrausen beim Uebergiessen mit verdünnter Essigsäure die stattgehabte Bildung von Carbonat anzeigte.

Zur nähern Kenntniss dieser offenbar dem Einflusse des Wassers zuzuschreibenden Zersetzung wurden nachstehende Versuche ausgeführt und damit zugleich Löslichkeitsbestimmungen der beiden Kaliumsalze der Trichloressigsäure verbunden.

1. Saures Kaliumtrichloracetat¹⁾, $(\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}_2)_2\text{KH}$.

Kaliumbestimmung:

I. 1.6325 g Substanz gaben 0.3945 g K_2SO_4 , entsprechend 0.17713 g oder 10.85 pCt. K_2 .

II. 1.9695 g Substanz gaben 0.4760 g K_2SO_4 , entsprechend 0.21372 g oder 10.85 pCt. K_2 .

¹⁾ A. Clermont, Compt. rend 74, 943. Dasselbst in Folge eines Druckfehlers die Formel: $\text{KO} \cdot \text{C}_4\text{Cl}_3$; $\text{HO} \cdot \text{C}_4\text{Cl}_3\text{O}_3$.

	Berechnet	Gefunden	
	für $(C_2Cl_3O_2)_2KH$	I.	II.
K	10.72	10.85	10.85 pCt.

Das Salz war demnach rein.

Löslichkeitsbestimmung:

I. Temperatur 0°. 6.6650 g Lösung gaben 0.4155 g K_2SO_4 , entsprechend 0.18656 g K_2 oder 1.7407 g des Salzes.

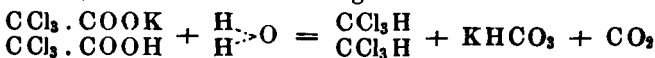
II. Temperatur 20.5°. 3.5300 g Lösung gaben 0.2880 g K_2SO_4 , entsprechend 0.1293 g K_2 oder 1.1918 g des Salzes.

Hieraus berechnet sich die Löslichkeit:

	bei 0°	bei 20.5°
	zu 26.12	33.76 pCt.

Ein erster Versuch, die Löslichkeit durch Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade zu bestimmen, hatte bei einer Temperatur von 20.5° aus 13.6035 g Lösung 2.6115 g Rückstand oder 19.20 pCt. ergeben. Bei der Kaliumbestimmung in diesem Rückstande wurden aus 1.0165 g desselben 0.4270 g K_2SO_4 , entsprechend 0.19172 g oder 18.86 pCt. Kalium erhalten statt der für das saure Salz sich berechnenden 10.72 pCt. Es hatte anscheinend ein Verlust an Trichloressigsäure stattgefunden und der Rückstand konnte aus neutralem trichloressigsaurem Kalium bestehen, für welches sich im krystallisirten wasserhaltigen Zustande ein Kaliumgehalt von 17.82 pCt., im wasserfreien ein solcher von 19.41 pCt. berechnet. Die alkalische Reaction und ein Kohlensäuregehalt der Salzmasse deutete aber auf eine tiefere Zersetzung hin. Nun wurden 5 g saures trichloressigsaures Kalium mit 10 ccm Wasser in ein starkwandiges Rohr eingeschmolzen und 12 Stunden im Wasserbade erhitzt. Schon nach wenigen Minuten trat Trübung der Lösung ein, es schied sich allmählich eine schwere Flüssigkeit ab, die zu Boden sank, während in der Mischung ein Aufperlen von Gasbläschen stattfand und in dem kälteren Theile des Rohres sich farblose Tropfen verdichteten. Beim Oeffnen entwich unter starkem Druck Kohlensäure, wie durch Einleiten des Gases in Kalkwasser leicht nachgewiesen werden konnte. Die schwere Flüssigkeit war Chloroform, dessen Menge sich annähernd ermitteln liess durch Eingiessen des Röhreninhaltes in ein cylindrisches Glasgefäss, das sich nach unten zu einer Röhre von etwa 5 mm Durchmesser verjüngte, welche eine Theilung in $\frac{1}{20}$ ccm aufgeätzt trug. Nach längerer Ruhe betrug die Chloroformschicht 1.92 ccm oder (spec. Gewicht = 1.526) 2.93 g.

Es hatte offenbar die Zersetzung beider Trichloressigsäurereste stattgefunden, denn aus der Gleichung:



berechnen sich 3.27 g Chloroform. Die gefundenen 2.93 g Chloroform entsprechen einer Zersetzung von mindestens 89.6 pCt. des Salzes, denn die für das Chloroform angewandte Bestimmungsmethode wird die Resultate jedenfalls zu klein ergeben haben.

2. Neutrales Kaliumtrichloracetat, $C_2Cl_3O_2K + H_2O$.

Dieses Salz wurde durch vorsichtiges Neutralisiren der sauren Mutterlaugen des vorgenannten Salzes (vergl. die vorhergehende Abhandlung) mit Kaliumcarbonat erhalten. Es krystallisirt aus Lösung nur sehr schwer und wird meist durch Effloresciren beim freiwilligen Abdunsten in Gestalt sehr feiner seidenglänzender Nadelchen erhalten. Doch gelang es mir, aus einer sehr concentrirten Lösung nach monatelangem Stehen 2 bis 3 cm lange flache Nadeln zu erzielen. Dieselben sind, wie schon Dumas ¹⁾ anführt, luftbeständig, ziemlich weich und zähe und enthalten Krystallwasser.

Kalium- und Wasserbestimmung:

I. 0.8705 g Substanz gaben 0.3485 g K_2SO_4 , entspr. 0.15648 g oder 17.98 pCt. Kalium.

II. 1.2165 g Substanz wurden zur Bestimmung des Krystallwassers bei 90—95° getrocknet und ergaben einen Gewichtsverlust von 0.1460 g oder 12.0 pCt. Beim Zusetzen der Schwefelsäure ergab sich die Bildung von Carbonat, was auf eine tiefere Zersetzung hinwies. Nach dem Eindampfen wurden 0.4870 g K_2SO_4 erhalten, entspr. 0.21866 g oder 17.97 pCt. Kalium.

III. 1.1795 g wurden zerrieben und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Nach zwei Tagen betrug die Gewichtsabnahme 0.0915 g oder 7.76 pCt., nach zwei weiteren Tagen 0.0970 g oder 8.22 pCt. Der trockene Rückstand wurde in einen Tiegel übergefüllt und ergab aus 1.0935 g Substanz 0.4740 g K_2SO_4 , entspr. 0.21282 g oder 19.46 pCt. Kalium. Für die ursprüngliche Substanz berechnet sich hieraus ein Gehalt von 18.04 pCt. Kalium.

Berechnet		Gefunden		
für $C_2Cl_3O_2K + H_2O$		I.	II.	III.
Kalium	17.82	17.98	17.97	18.04 pCt.
Wasser	8.20	—	—	8.22 „
Ber. für $C_2Cl_3O_2K$		Gefunden		
Kalium	19.42	19.46 pCt.		

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist sonach $C_2Cl_3O_2K + H_2O$, wie auch Dumas ²⁾ angegeben hat.

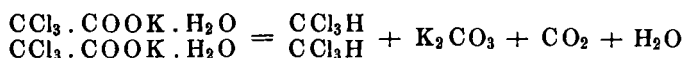
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 32, 101.

²⁾ A. a. O.: $C_4Cl_6O_3KO + 2aq$.

Die Löslichkeit in Wasser oder Alkohol ist eine sehr bedeutende; 1.2495 g einer auf 0° abgekühlten Lösung, aus welcher sich gleichwohl noch kein festes Salz abgeschieden hatte, lieferten beim Eindampfen mit Schwefelsäure 0.1715 K₂SO₄, entsprechend 0.0770 g K₂ = 0.4321 g des Salzes oder 34.58 pCt.

7.1 g dieser Lösung (mit einem Gehalte von 2.4553 g des Salzes) wurden während vier Stunden im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade erhitzt. Das abgeschiedene Chloroform wurde wie oben durch Messung zu 0.6 ccm oder 0.9156 g bestimmt.

Eine vollständige Zersetzung nach der Formel:



würde 1.335 g Chloroform liefern.

Es waren demnach mindestens 70 pCt. des Salzes in dieser Weise zerfallen.

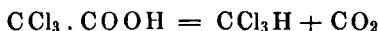
3. Trichloressigsäure, C₂Cl₃O₂H.

Schliesslich war noch die Zersetzung der freien Säure durch Wasser nachzuweisen, über deren Stattfinden freilich kaum mehr ein Zweifel bestehen konnte.

In einem zerflossenen Präparate wurde zunächst durch Titiren der Gehalt festgestellt. 5 g erforderten zur Sättigung 29.8 ccm Normalnatron, woraus sich ein Gehalt von 4.8574 g oder 97.15 pCt. Trichloressigsäure berechnet.

3 g dieser wasserhaltigen Säure wurden mit 10 ccm Wasser sieben Stunden im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit hatte sich reichlich Chloroform abgeschieden und Kohlensäure gebildet, die beim Oeffnen des Rohres mit Gewalt entwich. Die Menge des Chloroforms betrug 1.13 ccm oder 1.7244 g.

Die Lösung brauchte zur Sättigung der freien Säure noch 2 ccm Normalnatron, was einem Rest von 0.326 g an unzersetzter Säure entspricht. In den angewandten 3 g waren enthalten 2.914 g Säure, wovon 0.326 g unzersetzt blieben. Zerlegt wurden demnach 2.588 g Säure oder 88.81 pCt. der angewandten Menge, welche nach der Gleichung



1.891 g Chloroform zu bilden vermögen, wogegen 1.7244 g gefunden sind. Dieser Verlust kann leicht auf Rechnung der unvollkommenen Methode gesetzt werden.

Die Trichloressigsäure sowohl als ihre Kaliumsalze (und wohl auch die übrigen Salze dieser Säure) erleiden sonach beim Erhitzen mit Wasser eine Spaltung in Chloroform und Kohlendioxyd, bezw. Carbonat. Dies erklärt zur Genüge die schon länger beobachtete

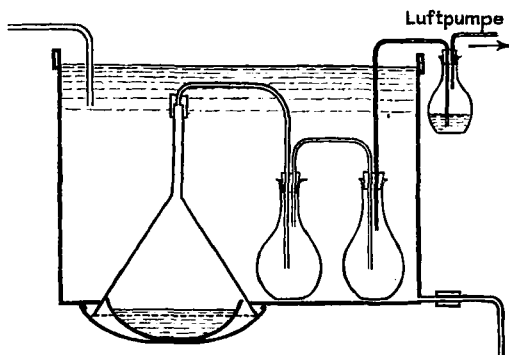
Empfindlichkeit dieser Salzlösungen gegen das Abdampfen. Eine entsprechende Wirkung der Alkalien findet sich öfter erwähnt, diejenige des Wassers scheint nirgends bestimmt ausgesprochen ¹⁾, was die Veröffentlichung dieser Versuche rechtfertigen mag, um so mehr, als die sonstigen Eigenschaften dieser Säure, ihre Beständigkeit gegen die Einwirkung vieler Reagentien und bei Temperaturerhöhung, sowie ihre grosse Acidität ($\frac{4}{5}$ von jener der Salpetersäure) eine so leicht und glatt verlaufende Zersetzung durch Wasser nicht gerade voraussehen lassen.

Tübingen, im December 1885.

655. L. Legler: Ueber Producte der langsamen Verbrennung des Aethyläthers.

(Eingegangen am 21. December.)

Ueber ein neues Product der langsamen Verbrennung des Aethers habe ich bereits berichtet ²⁾; ich erhielt dasselbe in rhombischen Prismen krystallisirt durch rasches Verdunsten der bei diesem Verbrennungs-¹⁾ process sich bildenden Flüssigkeit. Zur Darstellung der letzteren habe ich den in nebenstehender Figur gezeichneten Apparat verwendet,



¹⁾ Bei der Durchsicht der Literatur nach Abschluss meiner Versuche fand ich eine Bemerkung von A. Clermont (Compt. rend. 73, 501), welche auf diesen Gegenstand hindeutet: »ne pouvant évaporer à chaud les solutions de ces sels, qui se décomposent dès qu'on élève leur température . . .« und in Anmerkung: »Je reviendrai sur l'étude de cette décomposition et des produits qui en résultent.« Eine weitere Mittheilung Clermont's hierüber konnte ich jedoch nicht auffinden.

²⁾ Diese Berichte XIV, 602; Ann. Chem. Pharm. 217, 381.