

Nach nochmaligem Umlösen war:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-2.86^{\circ} \times 2.0433}{1 \times 0.8218 \times 0.1841} = -38.63^{\circ}.$$

Das Nitril schmilzt im Capillarrohr bei $129-130^{\circ}$ (korrig.). Es krystallisiert meist in sechsseitigen Platten, die manchmal nach Art flacher Nadeln in die Länge gestreckt sind. Es löst sich sehr leicht in Aceton, auch leicht in Essigäther und Benzol, erheblich schwerer in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Äther und fast gar nicht in Petroläther. In heißem Wasser ist es in beträchtlicher Menge löslich und krystallisiert daraus beim Erkalten ziemlich schnell in dünnen, sechsseitigen Tafeln. Von warmen Alkalien wird es schnell unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt. Fehlingsche Lösung wird auch beim Kochen nicht reduziert.

Wird dieses Tetracetat genau so wie die entsprechende Verbindung des Mandelnitrilglucosids mit methylalkoholischem Ammoniak behandelt, so entsteht zunächst eine amorphe Masse, die viel Acetamid enthält. Dieses lässt sich durch wiederholtes Auslaugen mit kaltem Essigäther entfernen. Dann bleibt ein dicker Sirup, der im Exsiccator zu einer glasigen, spröden Masse eintrocknet. Sie löst sich sehr leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, noch viel schwerer in Essigäther und fast gar nicht in Äther. Sie reduziert die Fehlingsche Lösung nicht, wohl aber sehr stark nach der Hydrolyse mit verdünnten Säuren. Beim Erwärmen mit Alkali gibt sie reichliche Mengen von Ammoniak. Sie enthält sehr wahrscheinlich das Glucosid des Glykolsäurenitrils. Wir hoffen, bald Näheres über die interessante Substanz berichten zu können.

148. Fritz Ephraim: Über die Natur der Nebenvalenzen.
XV.: Polyhalogenide.

(Eingegangen am 11. Mai 1917.)

Die vorausgegangenen Abhandlungen¹⁾ über die Natur der Nebenvalenzen haben eine Reihe von Resultaten ergeben, die die theoretische Vorausbestimmung der Existenzmöglichkeit chemischer Verbindungen in gewissem Umfange gestatten. Die Abhängigkeit der Beständigkeit vom chemischen Bau wurde für gewisse Körperklassen gesetzmäßig erfaßt und umgekehrt die Möglich-

¹⁾ XIV. Mitteilung: B. 50, 529 [1917].

keit gegeben, durch Prüfung der Stabilität die Konstitution zu ergründen.

Diese Resultate wurden an verhältnismäßig komplizierten Körperklassen gewonnen; ein noch klareres Bild läßt sich daher erhoffen, wenn die Untersuchung auf möglichst einfache Verbindungen übertragen wird. Die bisherige Untersuchungsmethode, die in der Ermittlung der thermischen Dissoziation besteht, sollte dabei unbedingt beibehalten werden, da sie den großen Vorteil hat, bei Ausschluß von Lösungsmitteln anwendbar zu sein.

Das Studium des thermischen Zerfalls sehr einfacher Körper ist aus verschiedenen Gründen bisher wenig fruchtbar gewesen, soweit es sich um den systematischen Vergleich größerer Verbindungsreihen handelt¹⁾. Man denke nur an die mühevollen Untersuchungen vieler Forscher über den Zerfall der Metalloxyde, die infolge verschiedenartigster Komplikationen bisher zu einer theoretischen Ausdeutung noch nicht geführt haben; und dabei liegen die experimentellen Verhältnisse bei den Oxyden noch verhältnismäßig einfach. Es war daher zunächst von Wichtigkeit, eine für die Untersuchung dankbarere Verbindungsklasse aufzufinden. Eine Körperreihe, die ziemlich einfach gebaut ist, aus einer genügend großen Anzahl von Gliedern besteht und in verhältnismäßig kurzer Zeit die Sammlung eines größeren Materials gestattet, liegt nun in den Polyhalogeniden vor, speziell denen der Alkalimetalle. Diese Körperklasse ist auch bereits mehrfach auf ihre Stabilität untersucht worden²⁾, doch führten die Ergebnisse immer nur zu relativen Zahlen, die die Beständigkeitsverhältnisse nur in gröbster Form erkennen lassen. In der nachfolgenden Untersuchung wird dagegen die absolute Beständigkeit ermittelt. —

Die Stabilität der Rubidium- und Caesium-polyhalogenide und ihre Vorausberechnung. — Die Stabilität der Polyhalogenverbindungen wurde durch Aufnahme ihrer Dissoziationskurven derart bestimmt, daß der Dampfdruck des durch Erwärmung austreibbaren Halogens gemessen wurde. Besondere Versuche zeigten, daß die Gleichgewichte $\text{MeHal}_x \rightleftharpoons \text{MeHal}_x \cdot \text{nHal}$ sich leicht einstellen. Die Ausführungsart der Untersuchung wird weiter unten beschrieben. Die folgende Tabelle enthält für eine Reihe von Caesium- und Rubidiumverbindungen in Rubrik p_{760} die experimentell ermittelten

¹⁾ Über günstigere Resultate hoffe ich, bei den Metallhydriden berichten zu können.

²⁾ Eine vorzügliche Wiedergabe unserer bisherigen Kenntnisse der Polyhalogenverbindungen vergl. bei Abel und Halla in Abeggs Handb. IV [2], 432 [1913].

Dissoziationstemperaturen bei Atmosphärendruck; in Rubrik $T:V^{\frac{1}{v}}$ den Quotienten aus dieser Dissoziations temperatur (absol.) und der Wurzel aus dem Atomvolumen des Alkalimetalls¹⁾), in Rubrik $T_{Cs}:T_{Rb}$ schließlich den Quotienten aus den Dissoziations temperaturen der Caesiumverbindung und der analogen Rubidiumverbindung.

Verbindung	p_{760}	$T:V^{\frac{1}{v}}$	$T_{Cs}:T_{Rb}$
CsJ_3 RbJ_3	250°	62.5	{ 1.126
	192°	62.2	
$CsBr_3$ $RbBr_3$	147.5°	50.2	{ 1.111
	105.5°	50.6	
CsJ_2Br RbJ_2Br	201.5°	56.7	{ —
	— ²⁾	—	
$CsJBr_2$ $RbJBr_2$	242.5°	61.8	{ 1.122
	186.5°	61.5	
$CsJCl_2$ $RbJCl_2$	209°	57.6	{ 1.137
	151°	56.8	
MeJ_2Cl	— ²⁾	—	—
$CsClBr_2$ $RbClBr_2$	124°	47.4	{ 1.121
	81°	47.7	
$CsCl_2Br$ $RbCl_2Br$	138°	49.1	{ 1.123
	93°	49.0	

Aus dieser Tabelle ergibt sich Folgendes: Bei analogen Verbindungen des Caesiums und Rubidiums ist der Quotient $T:V^{\frac{1}{v}}$ innerhalb der Grenzen der Messungsfehler gleich. Man kann daher, wenn man den Quotienten z. B. für die Caesiumverbindung experimentell ermittelt hat, den Zerfallspunkt der Rubidiumverbindung rechnerisch vorher bestimmen.

Für alle Paare ergibt ferner der Quotient $T_{Cs}:T_{Rb}$ annähernd den Wert 1.12. Eine außerhalb der Versuchsfehler fallende Differenz zeigt sich einzig bei den Jodo-dichloriden, hat aber hier einen im experimentellen Teil erläuterten besonderen Grund. Unter Benutzung dieser Konstanten gelingt natürlich gleichfalls die Vorausberechnung der Zerfallspunkte.

Will man die relativen Beständigkeiten der Verbindungen zahlenmäßig ausdrücken, so vergleicht man am besten ihre absoluten Disso-

¹⁾ Benutzt wurden die von Richards und Brink, Am. Soc. 29, 117 [1907] ermittelten Werte.

²⁾ Die mit — bezeichneten Verbindungen sind, wie schon Wells und Wheeler, Z. a. Ch. 1, 85, 442 [1892] fanden, nicht darstellbar.

ziationstemperaturen mit der Dissoziationstemperatur des beständigsten Gliedes der Verbindungsklasse, des Trijodides. Der Quotient aus diesen Temperaturen muß nach dem Vorhergehenden für die analogen Caesium- und Rubidiumpaare der gleiche sein. Daß dies zutrifft, sieht man aus folgender Zusammenstellung:

$T\text{CsJ}_3 : T\text{Cs}[\text{J}(\text{Br}_2)]$	$= 523^\circ : 515.5^\circ = 1.01$
$T\text{RbJ}_3 : T\text{Rb}[\text{J}(\text{Br}_2)]$	$= 465^\circ : 459.5^\circ = 1.01$
$T\text{CsJ}_3 : T\text{Cs}[\text{J}(\text{Cl}_2)]$	$= 523^\circ : 482^\circ = 1.09$
$T\text{RbJ}_3 : T\text{Rb}[\text{J}(\text{Cl}_2)]$	$= 465^\circ : 424^\circ = 1.09$
$T\text{CsJ}_3 : T\text{Cs}[\text{J}(\text{BrJ})]$	$= 523^\circ : 474.5^\circ = 1.11$
$T\text{RbJ}_3 : T\text{Rb}[\text{J}(\text{BrJ})]$	—
$T\text{CsJ}_3 : T\text{Cs}[\text{Br}(\text{Br}_2)]$	$= 523^\circ : 420.5^\circ = 1.24$
$T\text{RbJ}_3 : T\text{Rb}[\text{Br}(\text{Br}_2)]$	$= 465^\circ : 378.5^\circ = 1.23$
$T\text{CsJ}_3 : T\text{Cs}[\text{Br}(\text{Cl}_2)]$	$= 523^\circ : 411^\circ = 1.27$
$T\text{RbBr}_3 : T\text{Rb}[\text{Br}(\text{Cl}_2)]$	$= 465^\circ : 366^\circ = 1.27$
$T\text{CsJ}_3 : T\text{Cs}[\text{Br}(\text{BrCl})]$	$= 523^\circ : 397^\circ = 1.32$
$T\text{RbJ}_3 : T\text{Rb}[\text{Br}(\text{BrCl})]$	$= 465^\circ : 354^\circ = 1.32$

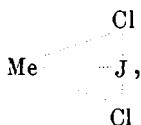
Diese Tabelle gibt zugleich die Reihenfolge der Beständigkeit der Verbindungen. Die Beständigkeit ist nämlich um so geringer, je größer der Quotient ist. Der Quotient $\text{J}_3 : \text{J}(\text{Br}_2)$ (1.01) ist nur wenig größer als 1, d. h. die Beständigkeit der Dibromojodide ist nur wenig kleiner als die des Trijodides. Ähnlich sind auch die Dichlorobromide fast so beständig wie die Tribromide. Solange überhaupt noch ein Jodatom in der Verbindung bleibt, solange sinkt die Beständigkeit nicht allzu stark unter die des Trijodides, die Quotienten bewegen sich zwischen 1.01 und 1.11. Sobald aber kein Jodatom mehr in der Verbindung ist, steigt der Quotient bedeutend. Ebenso sind auch die Quotienten aller derjenigen Verbindungen, die Brom, aber kein Jod mehr enthalten, einander recht ähnlich (1.24—1.32). Daß mit Austritt auch des letzten Bromatoms wieder ein bedeutender Sprung in der Stabilität eintritt, folgt aus dem Fehlen der Trichloride. — Es bilden also gewissermaßen die jodhaltigen Verbindungen eine Klasse für sich, die jodfreien, jedoch bromhaltigen eine zweite, gleichfalls abgeschlossene Klasse. Dies kommt übrigens auch in ihrem krystallographischen Charakter zum Ausdruck¹⁾.

Konstitution und Beständigkeit. — Das Halogen mit höchstem Atomgewicht hat demnach den maßgebenden Einfluß auf die Stabilität, in guter Übereinstimmung mit der Anschauung Werners²⁾, der das positivste Halogen stets als Zentrumatom annimmt. Dieser

¹⁾ Wells und Wheeler, I. c. ²⁾ Mod. Anschauungen, 3. Aufl., S. 110.

Anschaugung widersprechen allerdings die Reaktionsprodukte der thermischen Zersetzung. Nach ihr sollte man erwarten, daß eine Verbindung $\text{Cs}[\text{J}(\text{Cl}_2)]$ sich in CsJ und Cl_2 spaltet. In Wirklichkeit vollzieht sich aber die Spaltung in CsCl und ClJ . Man könnte dies dadurch erklären, daß unter Mithilfe gegenwärtiger, wenn auch noch so kleiner Mengen Wasser eine sekundäre Umsetzung zwischen dem primär gebildeten Metalljodid und dem Chlor vor sich geht, zumal, wie der Versuch zeigte, kleine Mengen von Jod oft noch in der zersetzen Verbindung zurückbleiben. Aber gerade eine Reihe von Versuchen, bei denen unter größtmöglichem Ausschluß von Feuchtigkeit gearbeitet wurde, gaben besonders jodfreie Rückstände. So ließ über Phosphorpentoxyd getrocknetes Caesiumjodo-dichlorid, das bei Zimmertemperatur über Ätzkalk verwitterte, einen vollkommen jodfreien Rückstand.

Man muß daraus schließen, daß die Formel $\text{Cs}[\text{J}(\text{Cl}_2)]$ die Konstitution nicht ganz richtig wiedergibt. Es ist auch schwer, anzunehmen, daß das bei Addition von Chlor an Jodalkali neu eintretende Halogen in gar keine Beziehung zum Alkalimetall treten soll. Einleuchtender erscheint die folgende Formulierung:



in der die punktierten Linien die Richtung der Bindungen andeuten, aber nichts über ihre Intensität aussagen sollen. Anzunehmen ist in einem solchen Falle, daß die Bindung zwischen Chlor und Metall intensiver ist als die zwischen Jod und Metall, was aber doch nicht ausschließt, daß das Jodatom sehr wesentlichen Einfluß auf Form und Beständigkeit des Körpers hat. Man muß übrigens niemals vergessen, daß die Konstitution eines festen Körpers durch so einfache Formulierung nicht wiedergegeben werden kann; wenn allerdings, wie hier, auch in Lösung wesentliche Eigenschaften der Verbindung beibehalten werden, so ist es mit Einschränkung gestattet, die Konstitution der Teile des Krystals mit dem Maßstab der Konstitution von Einzelmolekülen zu messen.

Die direkte Verbindung aller drei Halogenatome mit dem Metall erschwert auch das Auftreten von Isomerie-Erscheinungen¹⁾, z. B. im Sinne von $\text{Me}[\text{J}(\text{Cl}_2)]$ und $\text{Me}[\text{Cl}(\text{JCl})]$. Sie fehlen aber doch nicht gänzlich, z. B. kommen die Verbindungen $\text{Cs}(\text{JBr}_2)$ und $\text{Cs}(\text{JCl}_2)$ wirklich in je zwei verschiedenen Formen vor, die sich nicht nur kry-

¹⁾ Vergl. A. Hantzsch, B. 28, 2758 [1895].

stallographisch, sondern auch durch die Farbe von einander unterscheiden. Es läßt sich aber auch bei obiger Auffassung der Konstitution sehr wohl eine verschiedenartige Verteilung der Bindungsenergie denken; die Formel schließt durchaus nicht aus, daß in einem Falle das Jod, in einem anderen das Chlor fester an das Metallatom gebunden ist. Wenn dabei dann eines der Halogene mit höherem Atomgewicht in intensiverer Bindung mit dem Metall zu stehen vermag als das mit niederm Atomgewicht — ein Fall, der im Extrem durch die Formeln $Me[J(JBr)]$ oder $Me[J(Cl_2)]$ ausgedrückt wird —, so erklärt sich vielleicht die auffallende Erscheinung, daß die Verbindungen MeJ_2Br die unbeständigsten der ganzen Jodreihe sind, obwohl sie der beständigsten, MeJ_3 , am ähnlichsten zusammengesetzt sind, und daß ebenso der Typus $MeBr_2Cl$ der unbeständigste der Bromreihe ist und doch dem beständigsten, $MeBr_3$, mehr als alle anderen ähnelt. Diese Verbindungen würden nämlich als $Me[J(JBr)]$ und $Me[Br(BrCl)]$ die Neutralteile JBr und $BrCl$ enthalten, deren Unbeständigkeit bekannt ist.

Im Gegensatz zu den Abegg-Bodländerschen Anschauungen kommt der Elektroaffinität der Bestandteile keine maßgebende Bedeutung für die Beständigkeit zu, denn neben den stark elektropositiven Metallen Rubidium und Caesium sind es die viel schwächeren organischen Basen, Alkaloide usw., die Polyhalogenverbindungen bilden, während Natriumbromide kaum, Kaliumbromide nur in geringem Maße dazu befähigt sind. Die räumliche Größe des kationischen Teils ist hier vielmehr wieder der maßgebende Faktor für ihre Fähigkeit, Polyhalogenide zu bilden. Deren Stabilität steigt deutlich mit zunehmendem Atomvolumen des Kations¹⁾.

Nutzanwendung auf andere Polyhalogenide. — Zur Verallgemeinerung der bei den Caesium- und Rubidium-polyhalogeniden gemachten Erfahrungen wurden zunächst die Trihalogenide des Kaliums in Betracht gezogen. Man kennt hier nur die Verbindungen $KJCl_2$, $KJBr_2$ und vielleicht KJ_3 , dessen Existenz jedoch von Abegg und Hamburger²⁾ bestritten wird. Die von verschiedenen Autoren vermutete und angeblich in unreinem Zustande erhaltene Verbindung KBr_3 existiert sicher nicht, wie unten dargetan werden wird.

— Man wird sich zunächst fragen, ob nicht unter anderen als den bis-

¹⁾ Bei den Polyhalogeniden wahrscheinlich auch mit zunehmendem Atomvolumen des anionischen Zentralatoms und zunehmendem Molekularvolumen des angelagerten Neutralteils, doch läßt sich hierüber in Anbetracht der Unsicherheit über die Konstitution des anionischen Teils noch kein völlig sicheres Urteil fällen.

²⁾ Z. a. Ch. 50, 403 [1906].

her angewandten Bedingungen auch die noch fehlenden Kaliumhalogenide erhältlich sind. Nach einem bekannten Satze werden aber nur diejenigen in stabiler Form vorliegen können, deren Halogendruck geringer ist als der des freien Halogens. Wir werden sofort sehen, daß sich dieser Satz in seiner Anwendung auf die Kaliumtribhalogenide bewährt, und daß in der Tat wenig Aussicht vorhanden ist, die noch fehlenden Polyhalogenide des Kaliums kennen zu lernen.

Die drei in festem Zustande isolierbaren Trihalogenide des Kaliums schmelzen verhältnismäßig niedrig. Beim Schmelzen erleiden sie eine Umwandlung, nach der sie ganz oder teilweise als Lösung des Kaliumhalogenides in abgespaltenem Halogen betrachtet werden dürfen. Zur Ermittlung ihrer wahren Dissoziationsstension bei Atmosphärendruck können daher nur die Druckwerte dienen, die sich durch Messung der noch ungeschmolzenen Verbindung ergeben haben. Da diese nur niedrig sind, so ist die Extrapolation einigermaßen unsicher. Sie führt zu Zahlen, die den nach der Formel $T : \nu = K$ theoretisch berechneten sicherlich sehr ähnlich sind, hier aber wegen der Unsicherheit der Extrapolation nicht wiedergegeben werden sollen. Dagegen gibt die folgende Tabelle eine Übersicht über die nach der Formel $T : \nu = K$ theoretisch berechneten Dissoziationspunkte der Kaliumtribhalogenide. Als K wurden die Mittelwerte benutzt, die sich experimentell bei den analogen Rubidium- und Caesiumverbindungen ergeben haben:

Verbindung:	KJ_3	KBr_3	KJ_2Br	$KJBr_2$	$KJCl_2$	$KClBr_2$	$KClBr_3$
Ber. Dissoz.-Temp.:	146.5	66	108.5	142	109	47	57°

Man sieht, daß in allen Fällen, in denen die Verbindung nicht existiert, außer beim Kaliumtribromid, die Dissoziationsstemperatur wirklich höher liegen müßte als der Siedepunkt des abdissoziierenden Halogens. Es wird also immer das Trihalogenid instabil sein und sich in freies Halogen und Alkalimonohalogenid umzuwandeln suchen. Daher werden wir wenig Hoffnung haben, die Dissoziationstemperaturen der noch unbekannten Kaliumtribhalogenide experimentell prüfen zu können. Bei niederen Temperaturen werden aber diese Verbindungen eventuell beständig sein können, weil ihre Dissoziationskurven im allgemeinen steiler ansteigen als die Tensionskurven des freien Halogens, so daß beide einmal zu einem Schnittpunkt gelangen können. Wenn nach obiger Tabelle die Dissoziationsstemperatur des Kaliumtribromides (66°) ein wenig höher liegt als der Siedepunkt des freien Broms (58.7°), also die Existenz des Kaliumtribromids folgen sollte, so glaube ich, hier noch mit einem Versuchsfehler rechnen zu dürfen.

Die Dissoziationstemperaturen der Caesium- und Rubidiumtribhalogenide liegen dagegen alle höher als die Siedetemperaturen der

abdissoziierenden Halogene; daher ihre Beständigkeit. Nur die Verbindung RbJ_2Br läßt theoretisch eine Dissoziation bei 150.5° voraussehen, also bei einer Temperatur, die tiefer liegt als der Siedepunkt des Jods, und in der Tat ist sie die einzige, die experimentell nicht dargestellt werden konnte.

Günstigere Beständigkeitsverhältnisse als die Polyhalogenide des Kaliums haben diejenigen des Ammoniums. Es ist bereits bekannt, daß das wirksame Volumen des Ammonium-Radikals häufig dem des Rubidiums nahekommt, und so konnte die Existenz einer größeren Reihe von Ammoniumpolyhalogeniden vorausgesehen werden. In der Tat wurden gerade in neuester Zeit von verschiedenen Chemikern solche Verbindungen beschrieben. Die thermische Untersuchung von Ammoniumpolyhalogeniden schien etwas bedenklich, da ihr Übergang in die explosiven Halogenstickstoffkörper im Bereich der Möglichkeit liegt, wenn sie auch bisher nicht zur Beobachtung kam. Ich habe mich daher darauf beschränkt, nur drei Repräsentanten dieser Körperklasse durch Aufnahme ihrer Tensionskurven zu prüfen, und erhielt dabei Resultate, die den beim Caesium und Rubidium gewonnenen so ähnlich sind, daß ohne Bedenken auf völlige Analogie der Verbindungsklassen geschlossen werden darf.

Vergleich der Polyhalogenide mit anderen Nebenvalenzverbindungen. — Zum Schluß sei darauf aufmerksam gemacht, daß die Berechnung der Beständigkeit der Polyhalogenide zu derjenigen von Nebenvalenzverbindungen ganz anderer Natur in nahe Beziehung gebracht werden kann. Gelegentlich der Untersuchung von Ammoniakaten von Salzen konnte ich zeigen¹⁾, daß der Verlauf ihrer Tensionskurven von der Natur des Metalls und von der Natur des negativen Restes insofern ganz unabhängig ist, als die Vorausberechnung nach der Ramsay-Youngschen Regel gelingt. Es ist nun nicht weiter merkwürdig, daß auch in der Gruppe der Polyhalogenide die Regel von Ramsay-Young anwendbar ist, mit Sicherheit wenigstens dann, wenn das abgespaltene Halogen keine weitere Veränderung erleidet. Als einziges Beispiel dafür diene der Vergleich der Tensionskurven von CsBr_3 und CsJCl_2 :

Druck in mm	Wird erreicht von CsJCl_2 bei	Wird erreicht von CsBr_3 bei	$T_{\text{CsJCl}_2} : T_{\text{CsBr}_3}$
200	169°	115°	1.139
300	181°	125°	1.141
400	189°	132°	1.141
500	196°	137°	1.144
600	202°	141°	1.147
700	206.5°	145°	1.144

Mittel: 1.143

Bemerkenswerter als dies ist aber, daß der Dissoziationsverlauf auch durch Vergleich solcher Nebenvalenzverbindungen recht annähernd nach der Ramsay-Youngschen Regel berechnet werden kann, die ihrer chemischen Natur nach sehr wesentlich verschieden sind. Zur Erläuterung diene die folgende Tabelle. Als Vergleichskurve wähle ich beliebig die Tensionskurve der Verbindung $ZnCl_2 \cdot 6NH_3$ und dividiere die absoluten Dissoziationstemperaturen (T) einiger anderer Verbindungen durch die zu gleichen Drucken gehörigen absoluten Dissoziationstemperaturen des Hexammin-zinkchlorides (oder umgekehrt). Die Quotienten sind für die verschiedenen Temperaturen sehr ähnlich.

Druck in mm	$ZnCl_2 \cdot 6NH_3$	$CsBr_3$	$T_{CsBr_3} : T_{ZnCl_2 \cdot 6NH_3}$	$CsJ \cdot 4SO_2$	$T_{CsJ \cdot 4SO_2} : T_{ZnCl_2 \cdot 6NH_3}$
200	34 ¹⁾	115°	1.264	-4.5 ²⁾	1.143
300	41°	125°	1.267	2	1.141
400	46.5°	132°	1.267	6.5	1.143
500	51°	137°	1.266	10	1.145
600	55°	141°	1.262	18	1.147
700	57.5°	145°	1.265	15.5	1.146
Mittel: 1.265				1.144	

Druck in mm	$C_6H_4(NO_2)_2$ $N(CH_3)_2 \cdot 2HCl$	$T_{Zn...} : T_{C_6H_4...}$	$NiJ_2 \cdot 6NH_2 \cdot C_2H_5$	$T_{Ni...} : T_{Zn...}$
200	30 ³⁾	1.013	75.5 ⁴⁾	1.135
300	37°	1.013	82.7°	1.133
400	42°	1.014	88.5°	1.132
500	46°	1.016	93.2°	1.130
600	49.5°	1.017	97.4°	1.130
700	53°	1.014	100.5°	1.133
Mittel: 1.014				1.132

Druck in mm	$CsAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$T_{Al...} : T_{Zn...}$	BaO_2	$T_{BaO_2...} : T_{Zn...}$
200	89 ⁵⁾	1.179	717 ⁶⁾	3.227
300	96.5°	1.177	741.5°	3.231
400	102°	1.174	759°	3.230
500	—	—	774°	3.231
600	—	—	784°	3.222
700	—	—	792°	3.223
Mittel: 1.177				3.227

¹⁾ B. 45, 1327 [1912]. ²⁾ B. 49, 2015 [1916]. ³⁾ B. 47, 1834 [1914].

⁴⁾ B. 46, 3749 [1913]. ⁵⁾ Vergl. folgende Abhandlung.

⁶⁾ Le Chatelier, C. r. 115, 654 [1892].

Die abgespaltenen Gase, die das Auftreten des Druckes verursachen, sind ihrer chemischen Natur nach ganz verschieden, nämlich Ammoniak, Brom, Schwefeldioxyd, Salzsäure, Äthylamin, Wasser und Sauerstoff. Dennoch ist der Kurvenverlauf so ähnlich, daß ein Gang der Konstanten kaum bemerklich ist¹⁾. Die Regel von Ramsay und Young gibt also ein vorzügliches Kontrollmittel für die Richtigkeit der Aufnahmen, sie gibt aber vor allem die Möglichkeit der Vorausberechnung von Drucken bei Kenntnis eines einzigen Tensionspunktes, wie ich früher bereits ausgeführt habe²⁾.

Weitere Untersuchungen über Polyhalogenide sind noch im Gange. Die beschriebenen Tatsachen genügen aber schon, zu zeigen, daß bei dieser Verbindungsklasse die theoretische Vorausbestimmung der Existenz oder Nichtexistenz in nicht unbeträchtlichem Umfange gelingt.

Die Versuchsanordnung.

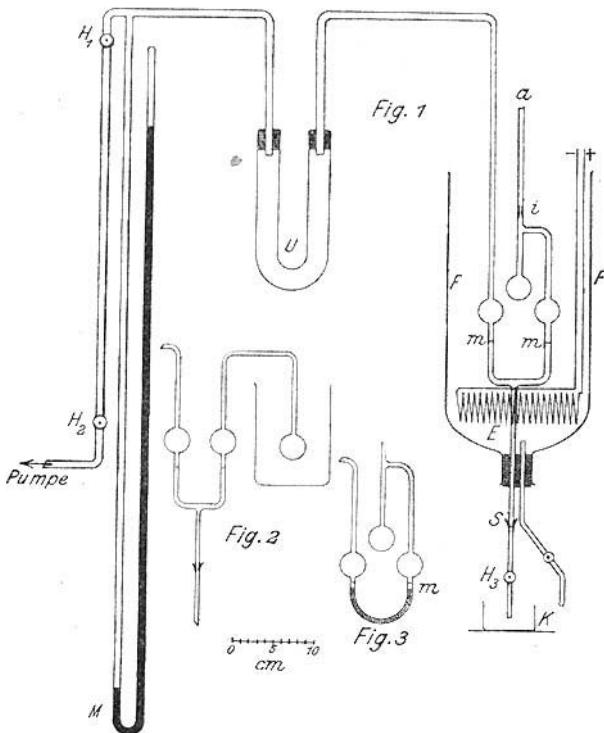
Die Tensionsaufnahme bei den beschriebenen Verbindungen gelingt nicht durch einfachen Anschluß an ein Quecksilbermanometer und Erwärmen der Substanz. Denn das freiwerdende Halogen würde das Quecksilber angreifen, Brom und Jod würden sich noch dazu in den kälteren Teilen des Apparates kondensieren, so daß eine Druckmessung ganz unmöglich gemacht wäre. Diese Schwierigkeiten wurden durch die folgende Apparatur in so bequemer Weise überwunden, daß die Druckmessungen nicht mehr Aufenthalt verursachten als die mit solchen Körpern, die weder das Quecksilber angreifen, noch sich kondensieren.

M ist das Quecksilbermanometer, an dem der Druck abgelesen wird. Zwischen ihm und der Luftpumpe sitzen 2 Hähne H₁ und H₂, die ein als Luftp reservoir dienendes kleines Glasrohr von etwa 3 ccm Inhalt einschließen. U ist ein 18 cm hohes und entsprechend weites U-Rohr, das mit Glasscherben und rotem Phosphor gefüllt ist und erstens dazu dient, etwa austretende Halogendämpfe durch Absorption im Phosphor vom Quecksilber fernzuhalten, zweitens gleichfalls als Luftp reservoir, und zwar als größeres benutzt wird. F ist eine große Flasche mit abgesprengtem Boden, die als Heizbad für die zu erwärmende Substanz dient. Sie wird unten durch einen Gummistopfen abgeschlossen, durch dessen Bohrung das die zu messende Substanz enthal-

¹⁾ Bei den Hydraten steigt, nicht nur bei dem in der Tabelle gewählten Beispiel, die Kurve um ein Geringes steiler an als bei den übrigen Neutralteilen. Dies steht im Zusammenhang damit, daß die Nernstsche »Konstante« für Wasser nicht unerheblich größer ist als für die anderen Neutralteile.

²⁾ B. 45, 1327 [1912].

tende Gefäß gesteckt wird, das unten in den Schliff S ausläuft; an diesen Schliff kann der Hahn H_3 angesetzt werden. Er taucht in eine kleine Kry stallisierschale K. Das Gefäß für die Substanz hat die aus der Zeichnung ersichtliche Form, der Inhalt jeder Kugel beträgt etwa 5 cm, unter den beiden seitlichen Kugeln befindet sich je eine Marke m.



Die Messung wird nun folgendermaßen vorgenommen: Die Substanz wird durch den Ansatz a in das mittlere Kölbchen eingefüllt, sodann bei i abgeschmolzen und das Gefäß mit der Substanz in der Flasche F installiert und mit U verbunden. Das Hahnstück H_3 wird an S angesetzt, in das Schälchen K wird konzentrierte Schwefelsäure gegossen und bei geöffnetem H_3 durch die Luftpumpe so schwach evakuiert, daß die Schwefelsäure durch H_3 emporsteigt und gerade den Schliff S abdichtet. Darauf wird H_3 zugedreht und nun der ganze Apparat mit der Quecksilberpumpe völlig evakuiert. Ist dies geschehen, so wird H_3 wieder vorsichtig soweit geöffnet, daß die Schwefelsäure in den Apparat bis zu den Marken m steigt. Nun wird H_3 wieder geschlossen, und der Apparat ist gebrauchsfertig. Die Heizflüssigkeit wird in die Flasche F gefüllt und die elektrische Heizung E in Gang gesetzt, selbstverständlich unter kräftigem Röhren der Flüssigkeit. Mit steigender Temperatur entwickelt die im inneren Kugelchen befindliche Substanz Druck; dieser

treibt die im Verbindungsrohr zwischen den äußeren Kugeln befindliche Schwefelsäure links in die Höhe. — Nunmehr läßt man Außenluft in den Raum zwischen den Hähnen H_1 und H_2 , schließt H_2 und öffnet vorsichtig H_1 , so daß das geringe Luftquantum in den Apparat dringt. Da das Lufterervoir zwischen H_1 und H_2 sehr klein ist gegen den Raum in U, so läßt sich in diesem eine sehr geringe Drucksteigerung ausführen. Der in U befindliche Druck wird durch das Quecksilbermanometer angezeigt. Man reguliert ihn so, daß der Meniscus der im inneren Gefäß befindlichen Flüssigkeit wieder die Marken m berührt, und ermittelt dadurch am Quecksilbermanometer, welcher Druck über der zu messenden Substanz herrscht, die doch durch Schwefelsäure und eine Luftsicht vom Quecksilber getrennt bleibt.

Noch einfacher gestaltet sich der Apparat, wenn die zu messende Substanz beim Erhitzen nur Chlor, aber kein Brom oder Jod abgibt. Weil dann keine Kondensation an den kälteren Stellen des Apparates eintreten kann, so braucht sich nur das Kölbchen mit der Substanz im Heizbad zu befinden, nicht aber das Hilfsmanometer mit der Schwefelsäure. Der Apparat nimmt dann die in Fig. 2 wiedergegebene Form an, die nach dem Gesagten ohne weiteres verständlich ist.

Liegt die Dissoziations temperatur so hoch, daß die im Hilfsmanometer befindliche Schwefelsäure bereits einen störenden Dampfdruck besitzen würde, so ersetzt man sie durch die Verbindung $KHSO_4$, H_2SO_4 , die auch wesentlich über 200° nur sehr geringe Tension zeigt. Da sie bei Zimmertemperatur fest ist und erst gegen 100° schmilzt, so gibt man dem Kölbchen die Form der Figur 3, in der also das nach unten führende Ansatzrohr fehlt. Man füllt zuerst die Substanz in das mittlere Gefäß, schmilzt zu und füllt das in kleine Stücke geschlagene Sulfat durch das noch offene Seitenrohr ein. Nun verbindet man den Apparat mit dem phosphorhaltigen U-Rohr, evakuiert vollständig und erhitzt schließlich das Kölbchen und das Hilfsmanometer im Heizbade. Dabei schmilzt das saure Sulfat, und die Substanz ist nunmehr wieder durch dessen Schmelze als Hilfsmanometer abgeschlossen. Da in dieser Form das nach unten führende Ansatzrohr des Hilfsmanometers fehlt, so kann man hier die elektrische Heizung durch Flammenheizung ersetzen.

Für die Genauigkeit der Messung ist es günstig, das Hilfsmanometer nicht allzu weit aus der Gleichgewichtslage kommen zu lassen, da eine Druckvermehrung am Quecksilbermanometer immer eine Kompression des Gases im innersten Meßraum bewirkt, und die Erreichung des Gleichgewichts bei der zu messenden Substanz durch Gasabgabe zwar sehr schnell, durch nachherige Wiederaufnahme, die sich durch die Kompression nötig macht aber nur langsam vorstatten geht.

Die Schwefelsäure und das saure Kaliumsulfat lösen zwar geringe Mengen des freiwerdenden Halogens, aber hierdurch wird kein Fehler verursacht, falls die zu messende Substanz in so reichlicher Menge angewandt wird, daß die in der Säure sich lösende Halogenmenge nicht in Betracht kommt. Blinde Versuche wurden mit Brom, Jod und Chlorjod als Füllungsmittel ausgeführt; sie ergaben völlige Übereinstimmung der Messungsresultate

mit den in der Literatur bereits vorhandenen Daten. Etwas größer können die Fehler sein, wenn gleichzeitig zwei verschiedene Halogene abgespalten werden, deren Löslichkeit in Schwefelsäure verschieden ist. Gelegentlich einer späteren Mitteilung wird ein Verfahren angegeben werden, bei dem auch dieser Fehler fortfällt. Erwähnt sei noch, daß sich zur Verbindung der Teile des Apparates Bleicapillaren sehr gut bewährten, die, einmal mit einem Überzug von Halogenblei versehen, fast gar nicht weiter angegriffen wurden. Die Bleicapillaren wurden mit Picein eingedichtet, das zwar gegen Halogen nicht unempfindlich ist, aber damit in der Kälte keine wesentlichen Gasmengen entwickelt; vorzuziehen ist natürlich, den Apparat ganz aus Glas anzufertigen. Will man ganze Serien von Messungen ausführen, so lege man von dem mit Phosphor gefüllten Rohr noch eine Nebenleitung direkt zur Wasserluftpumpe, um nicht bei der Evakuierung zu viel des sich bildenden Halogenphosphors durch die Quecksilberluftpumpe und das Manometer saugen zu müssen. Trockner Halogenphosphor reagiert allerdings mit Quecksilber kaum. Als Heizbäder dienten, je nach der anzuwendenden Temperatur, Wasser, Paraffin oder die Verbindung $\text{KH}_3(\text{SO}_4)_2$. Die Durchmischung des Heizbades geschah durch einen elektrischen Rührer, zum Teil auch durch Einpressen von Luftblasen.

Gelegentlich der Ausprobierung des Apparates wurden auch einige Schwermetallchloride auf ihre Chortension geprüft.

Das Einzelmaterial.

Die Polyhalogenide wurden, wenn nicht anders bemerkt, nach den Vorschriften von Wells und Wheeler¹⁾ dargestellt; sie wurden vor der Verwendung analysiert, vor der Messung pulverisiert und in einem als Exsiccator dienenden großen Wägeglas über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die gemessenen Temperaturen sind unkorrigiert wiedergegeben, das benutzte Thermometer hatte pro 10° eine Länge von 10 mm und tauchte bis $+30^{\circ}$ in die Heizflüssigkeit ein. Die Temperaturen für Atmosphärendruck, die bei den folgenden Messungen angegeben sind, sind extrapoliert. Bemerkt sei, daß das beim Erhitzen abgespaltene Halogen beim nachherigen Erkalten meist auch schnell wieder aufgenommen wird.

Caesiumverbindungen.



Die Druckmessung ergab:

Temp.:	159	171	185	190	197	206	215	226	237 ⁰
Druck:	20	39	69	86	112	160	193	245	345 mm.

Diese Kurve setzt sich aus zwei Ästen zusammen, die sich bei etwa 207.5° schneiden. Annähernd bei dieser Temperatur tritt

¹⁾ Z. a. Ch. 1, 85, 442 [1892].

Schmelzung ein, so daß der niedere Kurvenzweig der festen Substanz, der höhere der flüssigen Substanz angehört. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sank der Druck zuerst ein wenig, was auf eine Überschreitungerscheinung beim Übergang in den flüssigen Zustand deutet. Extrapoliert man den unteren Teil der Kurve, so erreicht man einen Druck von 760 mm bei etwa 250°.

CsJ_2Br .

Die Verbindung zeigte folgende Drucke:

Temp.:	172	182.5	191	200°
Druck:	290	395	511	655 mm.

Schmelzung trat ein, als der Druck etwa 620 mm betrug, was in Fortsetzung des unteren Kurvenzuges einer Temperatur von 195.5° entspricht. Der letzte gemessene Punkt liegt, als zur Schmelze gehörig, wesentlich unterhalb der Fortsetzung des anfänglichen Kurvenzuges, der bei etwa 201.5° Atmosphärendruck erreichen würde.

CsJBr_2 .

Eine Lösung von gleichen Molekülen Caesiumjodid und Brom in zehnmal soviel Wasser, wie das Gewicht des Caesiumbromids betrug, wurde unter mäßigem Erwärmen geschüttelt. Die zuerst dunkle und undurchsichtige Flüssigkeit wird bichromatfarben mit einem Stich ins Rötliche, sobald alles Brom gelöst ist. Die gleiche Farbe haben die sich beim Erkalten ausscheidenden, prächtig glänzenden Krystalle. Wells und Wheeler beschreiben dagegen die Verbindung als dunkel kirschrot. Diese Farbe haben die von mir dargestellten analogen Verbindungen RbBr_2J und $\text{NH}_4\text{Br}_2\text{J}$ wirklich, so daß vielleicht eine Isomerie-Erscheinung vorliegt, ähnlich wie Wells und Wheeler sie bei der Verbindung CsCl_2J als vorhanden festgestellt haben. Solche Isomerie könnte gemäß den Formeln $\text{Cs}[\text{J}(\text{Cl}_2)]$ und $\text{Cs}[\text{Cl}(\text{JCl})]$ gedeutet werden, sie könnte aber auch eine Folge von Polymerisation sein; die Farben sind nämlich nicht sehr unähnlich denen der Additionsprodukte von Schwefeldioxyd an Alkalijodide, bei denen gleichfalls Isomerie-Erscheinungen beobachtet wurden¹⁾, die eine Folge ihrer polymolekularen Natur sind. Der Schmelzpunkt der von mir erhaltenen hellen Verbindung (246—248°) ist dem der von Wells und Wheeler erhaltenen (243—248°) sehr ähnlich, wahrscheinlich ist das Schmelzen mit der Umwandlung verbunden.

Tensionsunterschiede zwischen den beiden Formen würden sich sicherlich feststellen lassen, sind aber wohl nicht groß genug, um neben den unvermeidlichen Versuchsfehlern mit Sicherheit nachweisbar zu sein. Nach Auf-

¹⁾ Ephraim und Kornblum, B. 49, 2007 [1916].

nahme der Tensionskurve erwies sich die Farbe der hellen Verbindung als unverändert.

Temp.:	157	170	189.5	206	219	231	235	242.5°
Druck:	45	85	160	240	342	506	600	760 mm.

CsJCl_2 .

Temp.:	112	134	147	157	166	169	178.5	193	199.5	204.5	206	207	209°
Druck:	24	70	103	140	185	203	273	455	555	640	680	705	760 mm

CsBr_3 .

Temp.:	91.8	109.5	131	138.5	143.5	147.5°
Druck:	66	155	387	545	655	760 mm.

CsBr_2Cl .

Zur Darstellung wurde Caesiumchlorid im dreifachen Gewicht Wasser gelöst und unter Erwärmung auf etwa 50° so lange Brom eingetröpfelt, als sich dies bei lebhaftem Schütteln noch löste. Die Substanz krystallisierte dann beim Erkalten und ist reiner, als die nach der Methode von Wells und Wheeler erhaltene.

Temp.:	54	77	91	104	114	120	122.5	124°
Druck:	15	90	170	317	482	624	685	760 mm.

CsBrCl_2 .

In Abweichung von der Wells-Wheelerschen Methode wurde Caesiumbromid in der 2 1/2-fachen Menge Wasser gelöst und unter Schütteln Chlor bis zur völligen Sättigung eingeleitet; dies Einleiten geschah so langsam, daß alles Chlor absorbiert wurde, damit etwa fortgehendes Chlor kein Brom mitreißen kann. Die Verbindung ist schwefelgelb. Sie nimmt in trocknem Zustande bei Zimmertemperatur ^I kein Chlor mehr auf; eine Verbindungsklasse MBrCl_4 , die der bekannten großen Verbindungsklasse MJCl_4 entsprechen würde, ist also auf diese Weise nicht darstellbar und bei Zimmertemperatur auch sicher nicht beständig.

Temp.:	79	99	112	124.5	132.5	135.3	138°
Druck:	45	125	228	420	612	680	760 mm.

Rubidium-Verbindungen.

RbJ_3 .

Temp.:	166	173.5	182	196	200.5°
Druck:	300	376	515	600	700 mm

Zwischen dem dritten und vierten Punkt findet Schmelzung der Substanz statt. Die Tensionskurve zeigt hier einen Knickpunkt. Erhitzt man über den Schmelzpunkt, so findet, wie auch beim Caesiumtrijodid, eine merkliche

Resorption von Joddampf statt, der Druck sinkt nicht unerheblich, um erst bei weiterem Erhitzen wieder zu steigen. Da Überhitzung von Krystallen über den Schmelzpunkt nie in erheblichem Maße vorkommt, so ist die Erscheinung so zu erklären, daß es sich nicht um einen bloßen Schmelzvorgang, sondern um einen Umwandlungsprozeß unter Bildung des Monojodids und freien Jods oder eines höheren Jodids handelt. Für einen solchen Umwandlungsprozeß sind Überschreitungerscheinungen wohl denkbar. — Extrapolation des unteren Kurventeiles führt zu einer Temperatur von 192° für Atmosphärendruck.

RbJBr₂.

Temp.:	106	125.5	137	147	156	165	174.5	180	186.5°
Druck:	45	111	162	230	300	385	505	600	760 mm

RbBr₃.

Zur Darstellung wurden, abweichend von den Vorschriften der Literatur, fünf Teile Rubidiumbromid in zwei Teilen Wasser erhitzt, dann unbeschadet eines ungelösten Restes nach Fortnahme vom Feuer fünf Teile Brom hinzugefügt, geschüttelt, dann bis zur völligen Lösung wieder mäßig erwärmt und zur Krystallisation gestellt.

Temp.:	63	83	93.2	100.1	101.5	105.5°
Druck:	87	247	412	565	608	760 mm

RbBr₂Cl.

Temp.:	18	50	62	69	77	80	81°
Druck:	30	80	240	340	560	700	760 mm

RbBrCl₂.

Temp.:	17	57	72.5	88.5	91.5	93°
Druck:	20	75	235	455	699	760 mm

Auch bei dieser Verbindung scheint eine Andeutung für eine Isomerie vorhanden zu sein. Als nämlich nach Beendigung obiger Tensionsaufnahme etwas Gas abgesaugt und eine neue Aufnahme mit der Restsubstanz gemacht wurde, ergaben sich folgende Werte:

Temp.:	61.2	82	92°
Druck:	155	370	680 mm

Von diesen liegt der erste nicht unerheblich über der vorigen Kurve, trotzdem doch der Druck durch Entfernung des Gases eher hätte sinken sollen. Die beiden anderen Werte liegen ein wenig unter der ersten Kurve. Es handelt sich hier vielleicht um die Kurve der bei höherer Temperatur stabilen Form.

RbJCl₂.

Von der analogen Caesiumverbindung erhielten Wells und Wheeler zwei krystallographisch verschiedene Formen, von denen die eine tieforange, die andere hellorange gefärbt war. Beim Rubi-

dium erhielt ich die von Wells und Wheeler nicht besonders erwähnte tieforange Form, während ich beim Caesium die hellorange gemessen hatte. Die geringen Abweichungen in den Moduln bei dieser Verbindung, die im allgemeinen Teil erörtert wurden, mögen vom Vergleich dieser unkongruenten Formen herrühren.

Temp.:	97	109	120	134	141.5	146.3	155	161°
Druck:	80	146	235	403	442	494	555	600 mm

Diese Kurve verläuft bis zum Punkt 134° vollkommen regelmäßig und würde in ihrer Verlängerung bei 151° zu Atmosphärendruck führen. Eigentümlicherweise biegt sie aber in ihrem oberen Teil ganz bedeutend nach rechts um, und nach ganz mäßigem Absaugen von Chlor sank der Druck so stark, daß die Tension geringer wurde als die des Rubidiumtrijodids.

Temp.:	112	132	151	166	178	186	194°
Druck:	30	77	142	245	350	490	625 mm

Der Druck ist so gering, daß der höhere Anfangsdruck nicht etwa nur auf eine Beimengung der Verbindung $RbJCl_4$ zurückzuführen sein kann. Man hätte nun annehmen sollen, daß der Druckrückgang infolge eines zu beträchtlichen Verlustes an Chlorjod eingetreten sei. Aber als nunmehr nochmals abgesaugt wurde, so daß der Druck bei 193° nur noch 310 mm betrug, ergab die Analyse des Rückstandes noch einen Gehalt von 56.5% entfernbarem Chlorjod, während der Zusammensetzung $RbJCl_2$ 57.03% entfernbares Chlorjod entsprechen. Eine Erklärung für den abnormalen Rückgang der Tension steht vorläufig noch aus.

Kalium- und Ammonium-Verbindungen.

KJ_3 .

Infolge des niedrigen Schmelzpunktes der Verbindung geben die folgenden Punkte nur die Tension des flüssigen Körpers wieder und liegen daher auf einer ziemlich schrägen Kurve. An der Existenz der Verbindung KJ_3 sind berechtigte Bedenken geäußert worden, besonders in der Schmelze dürfte diese Verbindung kaum unzersetzt vorliegen. Interessant ist nun, daß trotzdem die gefundene Tensionskurve etwas höhere Drucke aufweist als das freie Jod; würde es sich in der Schmelze nur um eine Lösung von Kaliumjodid in geschmolzenem Jod handeln, so sollten die Drucke niedriger sein als die des reinen Lösungsmittels. Daher hat man doch vielleicht mit der Gegenwart eines Polijodids auch in der Schmelze zu rechnen.

Temp.:	91	102	109	120	131	142	151	161.5	169°
Druck:	80	112	140	195	261	359	448	575	695 mm

Nach starkem Absaugen von Jod betrug der Druck bei 168° immer noch 630 mm, so daß es nicht zulässig ist, die hohen Druckwerte etwa auf Gegenwart von Feuchtigkeitsspuren zurückzuführen.

KJ Br₂.

Temp.:	17	40	54.5	71	80°
Druck:	5	15	47	98	140 mm

Der Beginn der Schmelzung lag schon etwas unter der von Wells und Wheeler angegebenen Temperatur von 60°. Die ersten beiden Punkte genügen noch nicht zur sicheren Extrapolation auf 760 mm. Nach starkem Abpumpen von Halogen stellte sich der Druck völlig wieder ein.

KJ Cl₂.

In eine sehr konzentrierte, warme Lösung von Kaliumjodid wurde Chlor eingeleitet, bis das ausgeschiedene Jod wieder gelöst war. Um die Bildung der Verbindung KJCl₄ ganz auszuschließen, wurde nunmehr fein gepulvertes Kaliumjodid eingetragen, solange sich das dabei ausfallende Jod bei mäßigem Erwärmen noch löste. Während dessen wurde die anfangs orangefarbene Lösung immer dunkler und schließlich fast undurchsichtig. Beim Abkühlen krystallisierte die Lösung erst nach einiger Zeit, dann aber ganz plötzlich und unter mäßiger Selbsterwärmung. Dabei tritt ein sehr auffallender Farbenumschlag ein, indem die Lösung hell orangefarben wird und die gleiche Farbe annimmt wie die prächtig glänzenden, zentimeterlangen Krystalle, die sich beim Abkühlen noch vermehren.

Temp.:	41	58	71.5	79.5	90	102	112	122	131	136°
Druck:	28	58	114	153	210	292	387	505	620	704 mm

Die ersten Spuren der Sinterung zeigten sich bei 60°, bei höherem Erhitzen trat teilweise Verflüssigung ein, es blieb aber immer noch ein fester Rest. Man hat es also nicht mit einer wahren Schmelzung der Substanz zu tun, sondern mit einer Spaltung in Kaliumchlorid und eine Lösung von Kaliumchlorid in Chlorjod.

NH₄J Br₂.

Die Messungen an Ammoniumverbindungen besitzen nicht die Zuverlässigkeit wie die an den übrigen Trihalogeniden, da zur Vermeidung größerer Gefahr bei etwa eintretenden Explosionen verhältnismäßig kleine Substanzmengen angewandt wurden, und auch die Trocknung vielleicht nicht bis ins Äußerste durchgeführt wurde. Dennoch entfernen sich die gewonnenen Resultate sicher nur unbedeutend von den absolut richtigen Werten.

Bei der Verbindung NH₄Br₂J z. B. dürften die obersten beiden Kurvenpunkte ein wenig zu hoch sein, da bei der Kleinheit des in diesem Falle angewandten Apparates zur endgültigen Einstellung des Hilfsmanometers ein geringer Überdruck wohl nicht vermieden werden konnte.

Temp.:	107	124.5	134	144.5	154	161°
Druck:	65	138	204	313	465	640 mm

NH₄Br₃.

Man erhält die Verbindung am besten durch Schütteln einer Mischung von 5 g Ammoniumbromid und 2 ccm Wasser mit 3 ccm Brom in mäßiger Wärme. Sobald alles Brom gelöst ist, läßt man erkalten, worauf schnell und reichlich zentimeterlange Nadeln anschließen.

Temp.:	17	49.5	60.4	74.2	84.2	92.3°
Druck:	20	105	159	300	475	670 mm

NH₄BrCl₂.

Diese Verbindung scheint bisher nicht beschrieben zu sein. Zu ihrer Gewinnung löst man 10.7 g Ammoniumchlorid in 20 g heißem Wasser, kühlt schnell ab, damit das Ammoniumchlorid möglichst feinpulverig wieder ausfällt, versetzt mit 16 g Brom und leitet nun in sehr gelinder Wärme Chlorgas bis zur völligen Aufnahme des Broms ein. Dabei nimmt die Flüssigkeit goldgelbe Farbe an und erwärmt sich etwas; sobald die Erwärmung eine Gasentwicklung verursacht, wird ein wenig gekühlt. Ein Teil der Verbindung scheidet sich schon während der Operation aus, ein anderer krystallisiert aus der Mutterlauge beim Erkalten. Versucht man, die Verbindung in Wasser zu lösen, oder verdünnt man die Mutterlauge, so tritt Zersetzung unter Stickstoff-Entwicklung ein. — Die Farbe des Körpers ist die gleiche wie diejenige des Caesium-dichlorobromids. Die hellgelben, derben, zentimeterlangen Säulen verwittern an der Luft augenblicklich unter Weißwerden und Abgabe von Chlor und Brom.

Temp.:	18.5	30	41.5	48.5	54	55.8°
Druck:	70	145	310	445	608	680 mm

Die Extrapolation der Kurve würde bei 57.5° zum Atmosphärendruck führen. Die Tensionskurve des freien Broms¹⁾ würde jedoch diese Kurve bei 56.5° schneiden, so daß oberhalb dieses Schnittpunktes jedenfalls ein Zerfall des Körpers eintritt.

Anhang.**Dissoziation des Cuprichlorids.**

Die Substanz befand sich in einem Quarzrohr, das in einem kleinen elektrischen Ofen erhitzt wurde. Mehrere hintereinander mit der gleichen Substanzprobe nach Abpumpen von etwas Chlor ausgeführte Aufnahmen gaben sehr ähnliche Zahlen. Angegeben sei hier nur eine dieser Kurven:

Temp.:	450	465	478	494.5	501.5	510	515	520°
Druck:	28	53	85	225	296	410	535	650 mm

¹⁾ Ramsay und Young, Am. Soc. 49, 453 [1886].

Nach der Aufnahme hatte sich die Hauptmasse der Substanz an der Rohrwandung in Form eines aus 5 mm langen, dünnen Haaren bestehenden braunen Pelzes von starkem Seidenglanz angesetzt. Die Angabe der Literatur, daß Cuprichlorid bei etwa 498° schmilzt, ist wohl nur für den Fall richtig, daß Chlor beim Erhitzen entweichen kann.

Dissoziation des Chromichlorids.

Das Chromichlorid sublimiert bei den Temperaturen, bei denen es Chlor abspaltet, schon stark. Die ermittelten Tensionen setzen sich also zusammen aus der Summe des Chlordruckes und des Druckes der unzersetzten Substanz. Daß der Chlordruck den Hauptanteil an der Tension hat, geht aus der stark grünen Farbe hervor, die sich in dem aus dem Ofen herausragenden Teile des Quarzrohres zeigt. — Das hellviolette Chromichlorid wird beim Erhitzen auf einige hundert Grad vollkommen schwarz und nimmt beim Abkühlen die ursprüngliche Farbe wieder an.

Temp.:	885	902	920	930	933°
Druck:	205	290	415	535	605 mm

Die Kgl. Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam hat mir aus dem van't-Hoff-Fonds die Mittel zu dieser Untersuchung zur Verfügung gestellt. Ich spreche auch an dieser Stelle hierfür meinen besten Dank aus.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

149. Fritz Ephraim und Paul Wagner: Über die Natur der Nebenvalenzen. XVI.: Haftintensität des Wassers in Krystallwasser-Verbindungen.

(Eingegangen am 11. Mai 1917.)

Auswahl des Arbeitsmaterials. — Daß wir uns im Laufe der Untersuchungen »Über die Natur der Nebenvalenzen« erst jetzt der zahlreichen und bequem zugänglichen Klasse der Hydrate zuwenden, hat zweierlei Ursachen.

Erstens ist die Konstitution der Hydrate weniger aufgeklärt als die vieler anderer Nebenvalenzverbindungen, weil das Wasser sowohl an den positiven, wie auch an den negativen Bestandteil des Salzes gekettet sein kann, häufig auch gleichzeitig an beiden Bestandteilen haftet. Ist aber der Bindungsort nicht genau bestimmbar, so sind