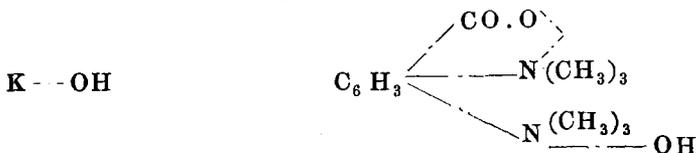


muss eine starke Basis sein. Es ist diese von Herrn Griess entdeckte, höchst interessante Verbindung direct mit dem $(C_2 H_5)_4 N.OH$ oder mit KOH vergleichbar, deren chemische Eigenschaften sie im ausgesprochensten Maasse besitzt. Sie ist Kaliumhydroxyd, in welchem das K durch ein sehr complicirtes Amin ersetzt ist.



Durch vorstehend mitgetheilte Untersuchung scheint mir die Frage nach der Constitution der so merkwürdigen Klasse organischer Körper, der ganz substituirten Amido- und Phosphidosäuren, zu einer unseren Kenntnissen entsprechend befriedigenden Lösung gebracht und dadurch neue Belege für die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs und Phosphors gewonnen zu sein.

Schliesslich bemerke ich noch, dass ich mit der Darstellung neuer Repräsentanten dieser Klasse beschäftigt bin. Gemeinschaftlich mit Herrn Petrick habe ich das Studium der Einwirkung von Aminen auf β -Chlorpropionäther $CH_2 Cl \text{ --- } CH_2 \text{ --- } CO.O C_2 H_5$ unternommen.

Aachen, im März 1875.

Laboratorium des Herrn Prof. Landolt.

134. Oskar Brenken: Ueber Chlorjod.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe mitgetheilt von Lothar Meyer.)

(Eingegangen am 12. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Zur Prüfung der Frage, ob das Jod mehr als drei Atome Chlor oder ausser diesen noch Sauerstoff zu binden vermöge, hat schon im vorigen Winter, 1873 auf 1874, Hr. O. Brenken auf meine Anregung einige Versuche angestellt, die im vorigen Sommer von Hrn. P. Melikoff¹⁾ aus Tiflis durch eine Dampfdichtebestimmung vervollständigt wurden. Diese Versuche haben ein negatives Ergebniss geliefert, jedoch unsere bisherige Kenntniss des Jodtrichlorides in einigen Punkten ergänzt und berichtigt.

Darstellung von JCl_3 . Man kann JCl_3 darstellen, indem man trockenes Chlor zu trockenem Jod leitet, wobei sich zunächst JCl , dann JCl_3 bildet. Indessen beeinträchtigen die festen Krusten des Trichlorides sehr bald die weitere Einwirkung des Chlores, indem

¹⁾ S. die folgende Mittheilung.

sie einen Theil des Monochlorides umschliessen und seine Verwandlung in Trichlorid verhindern. Das Produkt ist dann nicht gelb, sondern braun oder wenigstens bräunlich gefärbt. Um vollkommen reines Trichlorid zu erhalten, muss man reines Jod oder Monochlorid in einem nicht zu raschen Strome stets überschüssigen Chlores bei gelinder Wärme verflüchtigen. Das Trichlorid setzt sich dann als citronengelbes, krystallinisches Sublimat in den kälteren Theilen des Apparates ab. Braucht man nur wenig Trichlorid, so operirt man zweckmässig in weiten, von Strecke zu Strecke ausgezogenen Glasröhren, die man sofort abschmilzt. Man kann zuvor das überschüssige Chlor durch ganz trockene Luft oder Kohlensäure verdrängen; will man indessen das Präparat zur Demonstration aufbewahren, so ist es besser, das Chlor im Rohre zu lassen. Zur Darstellung grösserer Mengen von Dreifachchlorjod leitet man mittelst weiter Röhren einen Strom von Chlor durch eine dreihalsige Woulff'sche Flasche, in welche aus einer senkrecht in deren mittleren Hals eingesetzten kleinen Retorte Jod hineindestillirt wird. Man hat nur Acht zu geben, dass das Chlor stets im Ueberschuss bleibt. Der Hals der Retorte verstopft sich nicht, weder durch Jod, noch durch Trichlorid, da jenes durch Chlor, dieses durch Jod in leicht schmelzendes Monochlorid verwandelt wird. Nach Beendigung der Operation muss das fest an der Wandung haftende, in seiner Zähigkeit dem Salmiak vergleichbare Trichlorid mit einem starken Glas- oder Porcellanspatel losgestossen werden. Die so nicht erreichbaren, im oberen Theile der Flasche sitzenden Krusten erwärmt man vorsichtig von aussen, während der Chlorstrom fortduert, sie fallen dann auf den Boden und nehmen dort das verlorene Chlor wieder auf. Das Präparat, das man so leicht in beliebiger Menge darstellen kann, wird in einer gut schliessenden, trockenen Stöpselflasche aufbewahrt.

Verhalten des Jodtrichlorides in der Wärme. Die Hand- und Lehrbücher geben auf Grund der bisherigen Beobachtungen an, das Dreifachchlorjod schmelze bei 25° C. unter Verlust von Chlor, das es in der Kälte wieder aufnehme¹⁾. Dies ist nur richtig, wenn die Schmelzung in Luft oder einem anderen indifferenten Gase vorgenommen wird. Es schmilzt aber dabei nicht das Trichlorid, sondern das aus ihm durch Dissociation entstandene Monochlorid. In einer Atmosphäre von Chlor schmilzt das Trichlorid nicht. Es dissociirt sich in derselben erst bei einer erheblich über 25° C. liegenden Temperatur, die um so höher ist, je grösser der Druck und die Dichte des Chlorgases sind. Unter dem Drucke einer Atmosphäre zerfällt das Trichlorid im Chlorgase erst bei 67° C. zu Monochlorid und

¹⁾ S. z. B. Gmelin-Kraut, Handb. I. 2. S. 417.

Chlor, die sich bei 60° wieder zu einem gelben Sublimat von Trichlorid vereinigen. In einer zugeschmolzenen, mit Chlor gefüllten Röhre trat der Zerfall auch bei 86° C. noch nicht ein.

Dieses eigenthümliche Verhalten lässt sich leicht durch einen einfachen Vorlesungsversuch zur Anschauung bringen. Man befestigt zu diesem Zwecke zwei ziemlich starkwandige, 15 bis 20 Mm. weite und etwa 100 bis 150 Mm. lange Glasröhren, welche man in der oben angegebenen Weise im Inneren mit einem Sublimat von Trichlorid überzogen und, ohne das überschüssige Chlor zu verdrängen, sorgfältig zugeschmolzen hat, an einem passenden Halter, mit welchem man sie in ein grosses Becherglas voll Wasser bis an die Spitzen einsenken kann. Man muss dabei Acht geben, dass die Röhren durch die Befestigung nicht ungleichförmig gedrückt werden, weil sie sonst durch die beim Erwärmen eintretende Spannung zerschmettert werden könnten. Erwärmt man nun das Wasser bis auf etwa 70 bis 80° , so bleibt der Inhalt beider Röhren gelb. Erhitzt man aber die ausgezogene Spitze des einen Rohres mit der Flamme eines Bunsen'schen Brenners, so wird sie mit grosser Gewalt aufgeblasen, es entweicht Chlor, während an den Wänden des Rohres braunrothes Einfachchlorjod in Tropfen herabrinnt. Enthält das andere Rohr nicht zuviel Trichlorid, so kann man ohne grosse Gefahr durch weitere Steigerung der Temperatur auch dieses dissociiren. Schmilzt man das geöffnete Rohr sogleich wieder zu und lässt beide erkalten, so erhält das nicht geöffnete sofort wieder seinen gelben Beschlag von Trichlorid; in dem geöffneten bleibt das entstandene Monochlorid noch einige Zeit flüssig, erstarrt dann aber bald zu glänzenden, dunkelrothen, fast schwarzen, prismatischen Krystallen, deren manchmal ein einziger fast die ganze Länge des Rohres durchsetzt. Daneben bleibt stets ein kleiner Rest von Trichlorid. Es scheint, dass dessen Gegenwart die Krystallisation des Monochlorides einleitet oder begünstigt; denn für sich allein bleibt letzteres bekanntlich oft Monate und Jahre lang flüssig. Möglich auch, dass der flüssige Zustand durch einen kleinen Ueberschuss von Jod veranlasst wird.

Versuche zur Darstellung einer höheren Chlorstufe des Jodes gaben nur negative Ergebnisse. Da früher von Kämmerer¹⁾ ein Jodtetrachlorid beschrieben und analysirt, und von Gore²⁾ neuerdings angegeben worden, dass ein Jodpentafluorid existire, so erschien es nicht ganz überflüssig, nochmals die Darstellung einer höheren Chlorstufe des Jodes zu versuchen, obschon dieselbe Liebig³⁾

¹⁾ Journal f. pr. Chemie 1861, Bd. 83, S. 83. Einer freundlichen Mittheilung des Hrn. K. zufolge, ist es ihm nachträglich zweifelhaft geworden, ob die in der Analyse fehlenden $4\frac{1}{2}$ pCt. wirklich nur anhängendes Wasser gewesen seien.

²⁾ Chem. News 24, S. 291.

³⁾ Gmelin-Kraut, Handb. I 2, S. 419.

nicht gelungen war. Es wurde daher über Dreifachchlorjod, das sich in passend gestalteten Glasröhren befand, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wie in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz anhaltend Chlor geleitet, jedoch keine Aenderung im Aussehen der Verbindung dabei beobachtet. Da die Substanz fest blieb, so liess sich hier die Methode nicht anwenden, nach welcher A. Michaelis und O. Schifferdecker¹⁾ Proben zur Analyse von SCl_4 unmittelbar dem mit überschüssigen Chlorgase gefüllten Apparate entnahmen; es musste vielmehr das Chlor erst durch ein indifferentes Gas, trockene Kohlensäure, verdrängt werden. Auch dabei liess sich an dem Chlorjod keinerlei Aenderung wahrnehmen. War das Chlor vollständig verdrängt worden, so gab die Analyse des gesammten Röhreninhaltes die Zusammensetzung des Trichlorides. Nur wenn die Kohlensäure nicht lange genug durchgeleitet worden, wurde ein kleiner Ueberschuss von Chlor gefunden. Diese Versuche bestätigen also die alte Erfahrung, dass trockenes Jod nicht mehr als drei Atome Chlor bindet.

Versuche zur Darstellung eines Jodacichlorids lieferten ebenfalls nur negative Ergebnisse.

Jodtrichlorid wirkt auf Jodsäure oder deren Anhydrid nicht ein, lässt sich vielmehr unverändert von denselben absublimiren. Phosphorpentachlorid wirkt dagegen heftig auf das Anhydrid der Jodsäure ein, entzieht ihm aber allen Sauerstoff, so dass JCl^3 entsteht. Quecksilberoxyd wirkt in gelinder Wärme auf Jodtrichlorid langsam ein unter Bildung von Quecksilberchlorid und Jodid. Im zugeschmolzenen Rohre entsteht dabei Druck. Das aus dem geöffneten Rohre entweichende Gas wurde nicht näher untersucht. Es enthielt Chlor und ohne Zweifel wohl auch Sauerstoff, vielleicht auch etwas Unterchlorigsäureanhydrid. Von der Bildung eines Acichlorides war nichts zu bemerken.

Eine weitere Ausdehnung dieser Versuche wurde durch Hrn. Brenken's veränderte Lebensstellung verhindert.

Karlsruhe, 27. März 1875.

135. Peter Melikoff: Ueber die Dichte des aus Dreifachchlorjod entstehenden Dampfes.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums mitgetheilt von Lothar Meyer.)

(Eingegangen am 12. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die in vorstehender Abhandlung mitgetheilte Beobachtung, dass das Jodtrichlorid in einer Atmosphäre von Chlorgas eine ziemlich grosse Beständigkeit besitzt, liess es möglich erscheinen, dass sich

¹⁾ Diese Berichte VI, S. 994.