

nicht mehr alkalisch reagierte. Das Destillat wurde mit Salzsäure neutralisiert, im Vakuum zur Trockne eingedampft, dann mit 40-proz. Ätzkali-Lösung versetzt und die Base mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Pottasche und mit Bariumoxyd wurde der Äther abdestilliert, und der Rückstand unter 15 mm Druck fraktioniert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden:

1) bis 73°... 6 g; 2) 73—95°... 1.8 g; 3) 100—130°... 1.2 g; 4) 130—160°... 1.4 g.

Die Fraktion I besteht hauptsächlich aus Piperidin. Die Fraktionen 2 und 3 stellen ungefärbte Flüssigkeiten von unangenehmem Geruch dar, der dem Geruch des β -Amino-piperidins ähnelt. Aus diesen Fraktionen wurde durch fraktionierte Fällung mit Pikrinsäure in alkohol. Lösung und oftmalige Krystallisation ein einheitliches Pikrat ausgeschieden, welches lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 214° bildete, die in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich waren.

0.0867 g Sbst.: 0.1170 g CO₂, 0.0299 g H₂O. — 0.0895 g Sbst.: 16.5 ccm N (23°, 734 mm).

C₅H₁₀N₂, [C₅H₂(NO₂)₃.OH]. Ber. C 40.65, H 4.05, N 21.65.

C₅H₁₂N₂, [C₅H₂(NO₂)₃.OH]₂. Ber. C 36.56, H 3.85, N 20.07.

Gef. „ 36.80, „ 3.85, „ 19.94.

Das Salz ist also eine Verbindung von 1 Mol. Amino-piperidin mit 2 Mol. Pikrinsäure.

171. Hermann Lux: Zur Kenntnis des Bromchlorids.

(Eingegangen am 4. April 1930.)

Lebeau¹⁾ und Karsten²⁾ stellten fest, daß die Schmelz- und Siedekurven der Brom-Chlor-Mischungen regelmäßig verlaufen, ohne die Existenz einer Verbindung anzudeuten. Eine Reihe anderer Beobachtungen³⁾ spricht aber dafür, daß es eine Verbindung gibt. Ein unmittelbarer, sicherer Beweis für die Existenz der Verbindung und für ihre Formel fehlte bisher. Er ließ sich durch die folgenden, gelegentlichen Versuche erbringen:

Wie thermodynamisch leicht zu begründen ist, kann der aus einer beliebig zusammengesetzten Mischung von Brom und Chlor unter dem Druck P entwickelte Dampf beide Komponenten höchstens im Verhältnis $\frac{\text{Br}}{\text{Cl}} = \frac{p_{\text{Br}}}{P - p_{\text{Br}}}$ enthalten („Grenzverhältnis“). p_{Br} bedeutet dabei den Dampfdruck des reinen Broms, der der Badtemperatur entspricht. Findet sich mehr Brom, so beweist dies die Anwesenheit einer Verbindung, die Brom enthält und flüchtiger als Brom selbst ist.

Ich unterwarf eine aus etwa gleichen Teilen Chlor und Brom hergestellte Mischung in einem Flüssigkeitsbade langsamer Destillation, entnahm (mittels

¹⁾ P. Lebeau, Compt. rend. Acad. Sciences 143, 589 [1906].

²⁾ B. J. Karsten, Ztschr. anorgan. Chem. 53, 365 [1907].

³⁾ M. Delépine u. L. Ville, Compt. rend. Acad. Sciences 170, 1390 [1920]; G. S. Forbes u. R. M. Fuoss, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 142 [1927]; K. H. Butler u. D. McIntosh, C. 1928, I 1629; S. Barratt, Proceed. Roy. Soc. London 122, 582 [1929].

eines mit chlor-festem Fett gedichteten Hahns) einige Destillatproben und analysierte sie. Der jeweilige Dampfdruck wurde an einem mit konz. Schwefelsäure überschichteten Quecksilber-Manometer abgelesen. Die Destillatproben wurden in kleinen Röhrchen mit flüssiger Luft sofort restlos kondensiert und eingeschmolzen. Nach Öffnen der Röhrchen unter Ammoniak-Lösung erfolgte die Bestimmung des Gesamthalogens nach Volhard, die des Broms mit Kaliumjodat nach Bugarszky.

Destillations-Temperatur	Dampfdruck des reinen Broms	Gesamt-Dampfdruck	ber. „Grenzverhältnis“	Br : Cl gefunden
—41°	3 mm	74 mm	0.042	0.15
—34°	5 „	41 „	0.14	0.64

An der Anwesenheit einer brom-haltigen Verbindung mit größerem Dampfdruck als Brom war somit nicht zu zweifeln. Die weiteren Versuche erstrebten die Abscheidung dieser Verbindung durch fraktionierte Kondensation des Dampfes.

Zum Fraktionieren einer größeren Menge der Mischung diente eine einfache, aus U-Rohren, Abschmelz-Capillaren und mit chlor-festem Fett gedichteten Hähnen bestehende Anordnung, die sich mit einer Hochvakuum-Pumpe evakuieren ließ. Unter Ausschluß von Wasser wurde ein Kolben von etwa 2 l Inhalt bis zu je 100 mm Druck zuerst mit Brom, dann mit Chlor gefüllt. Nachdem sich beide Gase gründlich gemischt hatten, wurde der ganze Kolbeninhalt in einem mit flüssiger Luft gekühlten U-Rohr rasch kondensiert und einer Destillation mit anschließender fraktionierter Kondensation im Hochvakuum unterworfen. Die Badtemperaturen waren: Mischung: —70°; Vorlage I: —90°; Vorlage II: —185°.

Im ersten U-Rohr, das die Ausgangsmischung enthielt, blieb augenscheinlich größtenteils Brom zurück; in Vorlage II war deutlich ein hellgrünlicher (Cl_2), darüber ein ockergelber Kondensatring ($BrCl$) zu erkennen. Vorlage I enthielt ein ockergelbes, festes Kondensat, das nun nochmals in gleicher Weise der fraktionierten Kondensation unterworfen wurde. Die Menge der jetzt erhaltenen —90°-Fraktion betrug etwa 10% der Ausgangsmischung; der in dieser enthaltene Anteil Bromchlorid dürfte ein Mehrfaches davon gewesen sein. Von dieser —90°-Fraktion wurde etwa die Hälfte abdestilliert. Das Destillat, zunächst in flüssiger Luft kondensiert, wurde schrittweise erwärmt. Der entweichende Dampf sammelte sich in einem Kolben von etwa 200 ccm Inhalt. Die abgelesenen Dampfdrucke sind in der Figur als Kreuze (Kurve I) verzeichnet. Die in festem Zustand ockergelbe Substanz schmolz scharf und restlos bei —54° zu einer

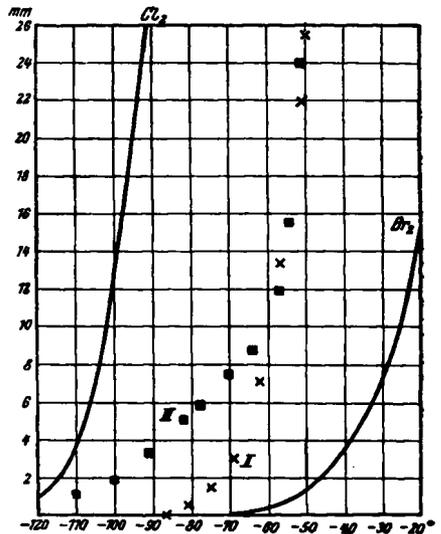


Fig. 1.

dunkel-orangeroten Flüssigkeit. Beim weiteren Erwärmen schied sich an der Stelle, wo sich die Oberfläche des Kältebades befand, eine geringe Menge festes Brom ab. Der Dampf der Verbindung zersetzte sich also bei höherer Temperatur mit merklicher Geschwindigkeit. Nachdem alles verdampft war, wurde der Dampf durch Kühlen mit flüssiger Luft wieder kondensiert und der Druckanstieg beim Erwärmen in der gleichen Weise verfolgt (Kurve II).

Das Aussehen der Dampfdruck-Kurve hatte sich nun vollkommen geändert. Während sie vorher (I) der Dampfdruck-Kurve eines einheitlichen Stoffes entsprochen hatte (vergl. die in der Figur angegebenen Dampfdruck-Kurven von Brom und Chlor), deutete sie nunmehr auf eine Mischung. Als eine aus gleichen Volumen Chlor und Brom hergestellte Mischung unter denselben Bedingungen untersucht wurde, ergab sich praktisch völlige Übereinstimmung mit II. Wie die Dampfdruck-Kurve, so hatte sich auch der Schmelzpunkt geändert. Die Substanz begann diesmal erst bei -15° , also um 40° höher als zuvor, zu sintern und allmählich zu schmelzen. Verhindert man das Entweichen von Dampf aus der Mischung und damit eine Fraktionierung, so hat die gleiche Mischung, wie schon Karsten feststellte, einen Schmelzbereich von etwa -66° bis -52° .

Die zweite Hälfte der oben erwähnten -90° -Fraktion hatte die gleichen Eigenschaften wie die erste. Die Zusammensetzung beider Fraktionen entsprach dem Verhältnis $1\text{Cl}:1\text{Br}$, wie folgende Analysen zeigten:

Fraktion	Brom	Chlor
I.	7.4	7.3 mg-Atome
II.	3.4	3.5 „

Hiernach und in Anbetracht ihrer Flüchtigkeit kommt für die Verbindung nur die einfache Formel BrCl in Frage. Die in der Figur durch Kreuze wiedergegebene Kurve I stellt somit die Dampfdruck-Kurve der Verbindung BrCl dar.

Karlsruhe, März 1930.

172. Ernst Bergmann und Alfred Bondi: Über die Reaktionsweisen des Phosphorpentachlorids (I. Mittel.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. April 1930.)

Die Frage nach der Gleichartigkeit oder Ungleichartigkeit der Bindung der fünf Chloratome im Phosphorpentachlorid hat schon vielfach das Interesse der anorganischen Chemie und mehrfach auch der organischen Chemie¹⁾ in Anspruch genommen. In erster Linie wird die thermische Dissoziation in Phosphortrichlorid und Chlor, ferner die durch bevorzugte Zwischenbildung von Phosphoroxychlorid gestufte Hydrolyse von Phosphorpentachlorid, die substituierende Wirkung von Phosphorpentachlorid gegenüber Carbonylverbindungen unter Bildung von Phosphoroxychlorid u. a. zur Begründung der Anschauung herangezogen, daß zwei von den Chloratomen in andersartiger Bindung sich befinden als die drei anderen — ja nach Ephraim²⁾ „rücken die höheren Halogenverbindungen des Phosphors in das Gebiet der Anlagerungsverbindungen.“

¹⁾ vergl. z. B. L. Anschütz, A. 454, 71, u. zw. 93 [1927].

²⁾ Anorganische Chemie, S. 591 (Dresden u. Leipzig, 1922).