Über Trihalogenverbindungen des Rubidiums und Kaliums

von

H. L. WELLS und H. L. WHEELER,
nebst ihrer Krystallographie,

von

S. L. PENFIELD.¹

Mit 10 Figuren im Text.

Die Entdeckung einer Reihe von Trihalogenverbindungen des Cäsiums² hat uns veranlaßt, auch die analogen Salze des Rubidiums und Kaliums zu untersuchen. Die folgende Tabelle enthält eine Liste derjenigen Körper, welche wir neu darstellen konnten, und außerdem die Cäsiumreihe zur Vergleichung. Die Verbindung, $\text{KJ} \cdot \text{J}_2$, war schon früher von JOHNSON³ erhalten worden.

	$\text{RbJ} \cdot \text{J}_2$	$\text{KJ} \cdot \text{J}_2$
$\text{CsBr} \cdot \text{BrJ}$	$\text{RbBr} \cdot \text{BrJ}$	$\text{KBr} \cdot \text{BrJ}$
$\text{CsCl} \cdot \text{BrJ}$	$\text{RbCl} \cdot \text{BrJ}$	
$\text{CsCl} \cdot \text{ClJ}$	$\text{RbCl} \cdot \text{ClJ}$	$\text{KCl} \cdot \text{ClJ}$
$\text{CsBr} \cdot \text{Br}_2$	$\text{RbBr} \cdot \text{Br}_2$	
$\text{CsCl} \cdot \text{Br}_2$	$\text{RbCl} \cdot \text{Br}_2$	
$\text{CsCl} \cdot \text{ClBr}$	$\text{RbCl} \cdot \text{ClBr}$	

Es ist zu bemerken, daß in der Rubidiumreihe nur ein Glied fehlt, mit welchem sie eben so vollständig wäre als wie die Cäsiumreihe. Wir haben wiederholt versucht, diesen Körper, $\text{RbBr} \cdot \text{J}_2$, zu gewinnen, indem wir alkoholische Lösungen von verschiedener Stärke und großer Konzentration bei niedriger Temperatur benutzten, aber ohne Erfolg. Das Fehlschlagen einer Darstellung dieser Verbindung steht ohne Zweifel im Zusammenhang mit der verhältnismäßig geringeren Beständigkeit der Körper der Rubidiumreihe. Wir haben auch Versuche ausgeführt, $\text{RbCl} \cdot \text{J}_2$ und $\text{RbCl} \cdot \text{Cl}_2$ zu erhalten, deren entsprechende Glieder der Cäsiumreihe früher nicht dargestellt werden konnten, jedoch blieben, wie vorausszusehen, diese Bemühungen gänzlich erfolglos.

¹ Ins Deutsche übertragen von F. W. SCHMIDT. Gleichzeitig veröffentlicht im *Amer. Journ. of sc.*

² Über eine Reihe von Trihalogenverbindungen des Cäsiums von H. L. WELLS mit Einschluss ihrer krystallographischen Eigenschaften von S. L. PENFIELD diese Zeitschr. 1, 85.

³ *Chem. Soc. Journ.* (1877), 249.

In der Kaliumreihe ließen sich nur diejenigen Verbindungen fassen, welche den beständigeren Cäsium- und Rubidiumhalogeniden korrespondieren. Sie zeigen, im Vergleich zu den Rubidiumverbindungen, eine starke Abnahme der Beständigkeit. Es konnte bei sehr niedriger Temperatur ein Produkt erhalten werden, welchem wahrscheinlich die Zusammensetzung, $\text{KBr} \cdot \text{Br}_2$, zukommt; aber die Analyse lieferte keine befriedigenden Resultate.

Ebenso versuchten wir eine Anzahl von Natrium- und Lithiumtrihalogeniden darzustellen. Es ist zwar kein Zweifel, daß ihrer einige existieren, aber sie sind so außerordentlich leicht löslich und unbeständig, daß wir die Arbeit in dieser Hinsicht nicht weiter verfolgen werden.

Darstellungsmethoden.

Die Rubidium- und Kaliumverbindungen stellt man, analog denjenigen der Cäsiumreihe, dar durch Auflösen des normalen Hologenides mit dem resp. den gewünschten Halogenen in Wasser unter Erwärmen und Abkühlen bis zur Krystallisation. Da die Glieder der Rubidiumreihe ziemlich leicht löslich sind, so erfordern sie behufs ihrer Gewinnung sehr konzentrierte Lösungen.

Für die noch leichter löslichen Kaliumverbindungen ist der höchst mögliche Grad der Konzentration notwendig; im allgemeinen erhält man sie am bequemsten durch länger andauerndes starkes Abkühlen ihrer Lösungen, wobei manchmal die Verdunstung im Exsiccator zu Hülfe genommen werden muß.

Farbe der Verbindungen.

Die Farbe der Rubidium- und Kaliumtrihalogenide ist sehr ähnlich jener der entsprechenden Glieder der Cäsiumreihe, aber sie erscheint gewöhnlich etwas dunkler, da diese Trihalogenide meistens größere Krystalle bilden. Letztere variieren in der Farbe von glänzendem Schwarz bei $\text{RbJ} \cdot \text{J}_2$ und $\text{KJ} \cdot \text{J}_2$ zu verschiedenen Schattierungen des gelblich Rot und Orange bis lichtem Gelb des Körpers $\text{RbCl} \cdot \text{ClBr}$.

In allen Verbindungen, die wir dargestellt haben, wird die Farbe heller mit der Abnahme der Summe der Atomgewichte der drei Halogenatome.

Beständigkeit an der Luft.

Es wurde experimentell nachgewiesen, daß die Kaliumtrihalogenide an der Luft viel weniger beständig sind als die korrespon-

dierenden Rubidiumverbindungen, während diese wieder eine geringere Beständigkeit als die Glieder der Cäsiumreihe zeigen. Die gleiche relative Beständigkeit der drei Reihen findet ihren Ausdruck in den Temperaturen, bei welchen die einzelnen Glieder vollständig durch rasches Erhitzen zersetzt werden, wie folgt:

Approximative Temperatur des Weißwerdens.

CsJ. J ₂ 330°	RbJ. J ₂ 270°	KJ. J ₂ 225°
CsBr. BrJ 320°	RbBr. BrJ 265°	KBr. BrJ 180°
CsCl. ClJ 290°	RbCl. ClJ 265°	KCl. ClJ 215°
CsCl. RrJ 290°	RbCl. BrJ 200°	
CsBr. Br ₂ 160°	RbBr. Br ₂ 140°	
CsCl. ClBr 150°	RbCl. ClBr 110°	
CsCl. Br ₂ 150°	RbCl. Br ₂ 80°	

Schmelzbarkeit.

Die Schmelzpunkte der analogen Verbindungen nehmen ab vom Cäsium zum Kalium. In der offenen Kapillare schmilzt RbJ. J₂ bei 194° und RbCl. ClJ bei 208°, alle anderen Rubidiumverbindungen dagegen werden, ohne zu schmelzen, weiß. Die Kaliumverbindungen geben genau denselben Schmelzpunkt, sowohl in offener als auch geschlossener Kapillare. Die folgende Tabelle enthält die approximativen Schmelzpunkte (in geschlossenem Rohr):

CsJ. J ₂ 201°—208°	RbJ. J ₂ 190°	KJ. J ₂ 38° ¹
CsBr. BrJ 243°—248°	RbBr. BrJ 225°	KBr. BrJ 60°
CsCl. ClJ 225°—230°	RbCl. ClJ 180°—200°	KCl. ClJ 60°
CsCl. BrJ 225°—235°	RbCl. BrJ 205°	
CsBr. Br ₂ 180°	RbBr. Br ₂ wird weiß	
CsCl. ClBr 205°	RbCl. ClBr wird weiß	
CsCl. Br ₂ 191°	RbCl. Br ₂ 76° ?	

Verhalten gegen Lösungsmittel.

Die außerordentliche Löslichkeit der Rubidium- und Kaliumtrihalogenide in Wasser ist bereits erwähnt worden, und man hatte darauf hingewiesen, daß die Glieder der Kaliumreihe am leichtesten löslich sind. Die jodhaltigen Rubidiumverbindungen können ohne Schwierigkeit aus Wasser umkrystallisiert werden. Diese vier

¹ JOHNSON giebt (l. c.) 45° für den Schmelzpunkt dieser Verbindung an.

Rubidium und Jod enthaltenden Körper zeigen genügende Beständigkeit, um in Alkohol auflöslich zu sein, während die andern Rubidiumverbindungen, wie auch alle Kaliumverbindungen, von Alkohol mehr oder weniger rasch unter Abscheidung der normalen Halogenide zersetzt werden. Äther zerlegt alle die Rubidium- und Kaliumverbindungen, wobei die normalen Halogenide ungelöst bleiben.

Krystallographische Eigenschaften.

Die Rubidiumtrihalogenide krystallisieren im rhombischen System und sind isomorph mit den entsprechenden Cäsiumverbindungen, mit welchen sie eine ausgesprochene Ähnlichkeit sowohl im Krystallhabitus als auch den Axenverhältnissen zeigen.

Die beobachteten Formen sind:

a , 100, $i\bar{i}$	d , 011, $1\bar{1}$
b , 010, $i\bar{i}$	f , 021, $2\bar{2}$
c , 001, O	e , 102, $\frac{1}{2}i\bar{i}$
m , 110, I	p , 111, 1 .

Mit Ausnahme der Pyramide p , welche, klein ausgebildet, nur an $RbJ.J_2$ auftritt, sind das dieselben Flächen, welche auch die Cäsiumtrihalogenide aufweisen; es fand sich dagegen das Brachydoma g , $012, \frac{1}{2}i\bar{i}$, das nur bei $CsJ.J_2$ vorkommt, an keinen der Rubidiumtrihalogenide.

Von den drei untersuchten Kaliumverbindungen war nur eine, $KBr.BrJ$, rhombisch, gleich den Körpern der Cäsium- und Rubidiumreihe. Die andern, $KJ.J_2$ und $KCl.ClJ$., krystallisieren monoklin, aber sie lassen sich auf Axenverhältnisse beziehen, die jenen der rhombischen Reihe ähnlich sind.

Die Spaltbarkeit der Rubidiumtrihalogenide ist vollkommen parallel c , weniger vollkommen parallel a ; beide sind schwierig auszuführen wegen der Sprödigkeit der Krystalle, welche gewöhnlich mit spiralförmigem Bruch zersplittern. Die Kaliumtrihalogenide sind außerordentlich spröde; eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Die optischen Eigenschaften konnten infolge der Schwierigkeit, orientierte Spaltflächen herzustellen, nicht untersucht werden.

In der folgenden Tabelle haben wir die Axenverhältnisse aller Alkalitrihalogenide nach demselben Prinzip wie in der Abhandlung über die Cäsiumverbindungen zusammengestellt; die gewählten Fundamentalwinkel sind durch ein Sternchen bezeichnet:

Jodhaltige Reihe.

	I.	II.
	$a : b : c$	$a : b : c$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CsJ. J}_2 \\ \text{RbJ. J}_2 \\ \text{KJ. J}_2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.6824 : 1 : 1.1051 \\ 0.6858 : 1 : 1.1234 \\ 0.7065 : 1 : - \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 : 1.4655 : 1.6196 \\ 1 : 1.4582 : 1.6381 \\ 1 : 1.4154 : - \end{array} \right.$
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Monoclin, } \alpha = 86^\circ 47\frac{1}{2}' \\ 0.6916 : 1 : 1.1419 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha = 86^\circ 47\frac{1}{2}' \\ 1 : 1.4460 : 1.6511 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CsBr. J}_2 \\ \text{CsBr. BrJ} \\ \text{RbBr. BrJ} \\ \text{KBr. BrJ} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.6916 : 1 : 1.1419 \\ 0.7203 : 1 : 1.1667 \\ 0.7130 : 1 : 1.1640 \\ 0.7158 : 1 : 1.1691 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 : 1.4460 : 1.6511 \\ 1 : 1.3882 : 1.6196 \\ 1 : 1.4025 : 1.6325 \\ 1 : 1.3970 : 1.6333 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CsCl. BrJ} \\ \text{RbCl. BrJ} \\ \text{CsCl. ClJ} \\ \text{RbCl. ClJ} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.7230 : 1 : 1.1760 \\ 0.7271 : 1 : 1.1745 \\ 0.7373 : 1 : 1.1920 \\ 0.7341 : 1 : 1.1963 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 : 1.3831 : 1.6268 \\ 1 : 1.3753 : 1.6153 \\ 1 : 1.3563 : 1.6167 \\ 1 : 1.3622 : 1.6296 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{KCl. ClJ} \\ \text{Monoklin } \alpha = 83^\circ 20' \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.7335 : 1 : 1.2204 \\ \text{Monoklin } \alpha = 83^\circ 20' \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 : 1.3633 : 1.6638 \\ \alpha = 83^\circ 20' \end{array} \right.$

Jodfreie Reihe

$\left\{ \begin{array}{l} \text{CsBr. Br}_2 \\ \text{RbBr. Br}_2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.6873 : 1 : 1.0581 \\ 0.6952 : 1 : 1.1139 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 : 1.4550 : 1.5395 \\ 1 : 1.4384 : 1.6023 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CsCl. Br}_2 \\ \text{RbCl. Br}_2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.699 : 1 : - \\ 0.70 : 1 : 1.1269 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 : 1.430 : - \\ 1 : 1.43 : 1.61 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CsCl. ClBr} \\ \text{RbCl. ClBr} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.7168 : 1 : 1.1237 \\ 0.7146 : 1 : 1.1430 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 : 1.3917 : 1.5638 \\ 1 : 1.3994 : 1.5995 \end{array} \right.$

	$m \wedge m, 110 \wedge 110$	$d \wedge d, 011 \wedge \overline{011}$	$e \wedge e, 102 \wedge \overline{102}$
RbJ. J ₂	*68° 53'	*96° 39'	78° 38'
KJ. J ₂	*70 34		
RbBr. BrJ	70 58	*98 40	*78 27
KJBr. BrJ	71 12	*98 55	78 28
RbCl. BrJ	72 2	*99 10 $\frac{1}{2}$	*77 51
RbCl. ClJ	72 34	*100 13	*78 21
KCl. ClJ	72 54		*79 8
RbBr. Br ₂	*69 37	*96 10	77 24
RbCl. Br ₂	*70 approx.	*96 58	76 approx.
RbCl. ClBr	71 6	*97 38	*77 18

Eine Vergleichung der Axenverhältnisse der Trihalogenide zeigt, dafs der Ersatz von Cäsium durch Rubidium, und in einem Fall auch durch Kalium nur wenig oder keinen Einflufs auf die Form ausübt, während bei zweien der Kalium-Verbindungen ein Wechsel in der Symmetrie jedoch ohne bedeutende Änderung der Axen stattfindet. Es leuchtet ein, dafs die Rubidium-Salze ebenso wie jene des Cäsiums in zwei symmetrische Reihen eingeordnet werden können, nämlich in eine mit und eine andere ohne Jod, bei welchen das

Verhältnis zweier Axen fast durchaus konstant bleibt, indem die dritte variabel ist, so daß die Schlüsse über die Konstitution der Cäsiumtrihalogenide, zu welchen wir in unserer vorigen Abhandlung gelangt sind, durch die Rubidium-Verbindungen bestätigt werden.

Die Trihalogenide des Rubidiums besitzen grofse Neigung zu krystallisieren, auch ist ihre Löslichkeit derart, daß aus Lösungen von nicht über 550 ccm Volumen grofse, prächtige, manchmal centimeterlange Krystalle leicht erhalten werden können. Die Gröfse der Krystalle scheint öfters nur von dem Volumen der Flüssigkeit und dem Rauminhalt des Krystallisier-Gefäßes abzuhängen. Oft sind die grofsen Krystalle komplex, wobei sie durch parallele Anlagerung kleinerer entstehen. Einige der Krystallisationen waren so schön, wie wir sie noch nie gesehen haben.

Die jodhaltigen Rubidiumhalogenide wurden bei gewöhnlicher Temperatur gemessen, die jodfreien und die Kalium-Verbindungen bei ungefähr 0°. Es wurde gefunden, daß die Beständigkeit dieser Salze sehr rasch mit einer Verminderung der Temperatur zunahm, so zwar, daß beim Arbeiten in der Kälte ein genaues Messen der unbeständigeren Verbindungen keine Schwierigkeiten darbot. Wir halten es nicht für nötig, bei jedem Trihalogenid eine besondere Tabelle der gemessenen und berechneten Winkel aufzustellen, da in allen Fällen, in welchen eine Reihe genauer Messungen erhalten wurden, dieselben mit der Rechnung vollständig übereinstimmten.

RbJ.J₂. — Beobachtete Formen sind: *b*, *c*, *m*, *d*, *f*, *e* und *p*. Von diesen waren *f* und *p* immer klein und fehlten häufig ganz. Den Habitus der Krystalle zeigt Fig. 1.

RbBr.BrJ. — Beobachtete Formen: *a*, *c*, *m*, *d* und *e*. Habitus in Fig. 2.

RbCl.BrJ. — Beobachtete Formen: *a*, *d*, *e*. Gewöhnlich fehlt das Pinakoïd *a* und es herrscht der einfache Habitus wie in Fig. 3 vor.

RbCl.ClJ. — Beobachtete Formen: *a*, *d*, *e*. Habitus in Fig. 4.

RbBr.Br₂. — Beobachtete Formen: *a*, *b*, *m*, *d* und *f*. Habitus in Fig. 5.

RbCl.Br₂. — Beobachtete Formen: *b*, *c*, *m*, *d*, *e*. Der Habitus ist aus Fig. 6 ersichtlich. Das Salz zeigt Neigung, in kleinen Täfelchen zu krystallisieren; ferner ist es am unbeständigsten von allen Rubidium-Verbindungen, weshalb wir es für ein Glück betrachten, daß wir das Axen-Verhältnis festzustellen im stande waren. Nur *b* und *d* gaben gute Reflexionen, mit welchen wir das Verhältnis zwischen der *b*- und *c*-Axe genau bestimmen konnten, während die anderen Flächen lediglich angenäherte Messungen erlaubten.

RbCl.ClBr. — Beobachtete Formen: *a*, *b*, *m*, *d*, *e*. Der Habitus ist wie in Fig. 2, abgesehen davon, daß *c* fehlt.

KJ.J₂. — Dasselbe tritt in sehr einfachen monoklinen Krystallen auf. Bei langsamem Abkühlen seiner Lösung bildet es derbe Prismen, aber durch rasches Kühlen entsteht ein Netzwerk feiner Nadelchen. Um dieses Salz und das monokline *KCl.ClJ* mit der Stellung, welche für die rhombischen Trihalogenide angenommen werden, in Übereinstimmung zu bringen, ist es notwendig, von der gebräuchlichen Art und Weise abzugehen und die Klino-Axe von rechts nach links, statt von hinten nach vorn streichen zu lassen; gewählte Flächen *b*, 010, $\bar{i}\bar{i}$; *e*, 001, *O* und *m*, 110, *J*. Die Krystalle sind nicht genügend modifiziert, um mehr als zwei Axen bestimmbar zu machen, aber unter Zugrundelegung von $b \wedge m$, $010 \wedge 110 = 54^\circ 43'$ und $c \wedge c$ (einspringender Winkel eines Zwillings) $= 6^\circ 25'$ erhält man als Axenverhältnis $a : b = 0.7065 : 1$; $\alpha = 010 \wedge 001 = 86^\circ 47.5'$. Der Winkel $m \wedge c$, 110 zu 001, wurde gefunden zu $91^\circ 55'$ und berechnet zu $91^\circ 51'$. Fig. 7 zeigt einen Zwillingskrystall in obiger Stellung. Fig. 8 stellt einen einfachen Krystall in der gebräuchlichen monoklinen Stellung dar mit $\bar{a}$ als Klino-Axe. Das Axenverhältnis für diese Stellung beträgt $\bar{a} : b = 1.4154 : 1$; $\beta = 86^\circ 47.5'$.

KBr.BrJ. — Beobachtete Formen: a , b , n , d , f , e . Habitus in Fig. 9. Das Salz unterscheidet sich von all den anderen Alkali-Trihalogeniden durch das Vorhandensein des Brachy-Prismas- n , 120, $i\bar{2}$, an Stelle des einheitlichen Prismas m . Die fundamentalen Messungen waren $a \wedge n$, $100 \wedge 120, = 55^{\circ}4'$ und $d \wedge d$, $011 \wedge 0\bar{1}1$, $= 98^{\circ}55'$.

KCl.ClJ. — Dasselbe krystallisiert in langen, dem monoklinen Systeme angehörenden Nadeln, Fig. 10. Nimmt man b als Kline-Axe, so erhält man die Formen a , $i\bar{2}$; b , 010, $i\bar{2}$; c , 001, 0; x , 032, $\frac{3}{2}\bar{2}$, und e , 102, $\frac{1}{2}i$. Die zu Grunde gelegten Messungen sind: $c \wedge b$,

$001 \wedge 010 = 96^{\circ}40'$, $e \wedge e$, $102 \wedge \bar{1}02 = 79^{\circ}8'$, und $c \wedge x$, $001 \wedge 032 = 66^{\circ}35'$, aus welchen das Axen-Verhältnis, $a : b : c = 0.7335 : 1 : 1.2204$ hervorgeht; $\alpha = 83^{\circ}20'$. Bei gebräuchlicher monokliner Aufstellung mit e als Prisma, 110, und x als Ortho-Doma, $\bar{1}01$, wird das Axen-Verhältnis nach obigen Messungen, $a : b : c = 0.8319 : 1 : 0.4554$; $\beta = 83^{\circ}20'$.

Analytische Methoden.

Die zur Analyse der Kalium- und Rubidium-Trihalogenide benutzten Methoden waren genau die gleichen, wie wir sie in der Abhandlung über die Cäsium-Verbindungen beschrieben haben.

Die Krystalle wurden für die Analyse vorbereitet durch Pressen zwischen Papier, wobei sie zugleich etwas zerdrückt wurden. In einigen Fällen, wenn die Körper sehr leicht sich zersetzten, wurde diese Operation bei kaltem Wetter im Freien vorgenommen, aber selbst unter solchen Vorsichtsmafsregeln war es nicht möglich, die Krystalle vollkommen zu trocknen oder eine bedeutende Zersetzung derselben zu vermeiden.

RbJ.J₂.

Der Körper kann dargestellt werden durch Auflösen von 55 g Rubidiumjodid in einer genügenden Menge Wasser, um 50 ccm Flüssigkeit zu erhalten, Hinzufügen von 60 g Jod und Erwärmen bis zur Auflösung, sowie darauf folgendes Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur. Gewöhnlich bildet sich eine Masse großer Krystalle, welche, in paralleler Richtung zusammenwachsend, stufenförmig angeordnet erscheinen.

	Gefunden		Berechnet für RbJ.J ₂ .
Rubidium	18.32	18.32	18.33
Jod	81.07		81.67

Eine spezifische Gewichts-Bestimmung der Mutterlauge ergab die Zahl 4.03 bei 22°. Dieselbe ist aber nicht besonders genau infolge der Schwierigkeit, die Mutterlauge in einen solchen Zustand zu bringen, daß sie weder Substanz auflöst noch niederfallen läßt. Eine Probe Mutterlauge vom spez. Gewicht 2.19 enthielt 1.61 g RbJ.J₂ in 1 ccm; der Körper löst sich daher in ungefähr dem dritten Teile seines eigenen Gewichts Wasser von 20°. Vielleicht ist es von Interesse, hier zu bemerken, daß unter fast den gleichen Bedingungen die entsprechende Cäsium-Verbindung, CsJ.J₂, mehr als hundert Teile Wasser zur Lösung erfordert. Vermutlich läßt sich dieser große Unterschied in der Löslichkeit als Grundlage einer guten Trennungsmethode beider Metalle verwerten.

RbBr.BrJ.

Man erhält die Verbindung leicht beim Auflösen von 30 g Jod und 20 g Brom in einer gesättigten wässerigen Lösung von 40 g Rubidiumbromid unter Erwärmen und folgendem Abkühlen. Die Leichtigkeit, mit welcher der Körper krystallisiert, ist bemerkenswert. Die großen Krystalle besitzen eine Farbe und Glanz, ähnlich dem Mineral Pyrargyrit, „Rubinblende“.

	Gefunden	Berechnet für RbBr.BrJ
Rubidium	22.79	22.95
Brom	45.19	42.95
Jod	31.11	34.10

Eine approximative Bestimmung des spez. Gewichtes der Mutterlauge lieferte die Zahl 3.84. Nach der Analyse waren in der Mutterlauge gegen 44 Prozent RbBr.BrJ enthalten. Die Mutterlauge der entsprechenden Cäsium-Verbindung enthielt nur 4.45% CsBr.BrJ.

RbCl.BrJ.

Man erwärmt 27 g Brom und 42 g Jod mit einer gesättigten wässerigen Lösung von 40 g Rubidiumchlorid, bis alles aufgelöst ist, und kühlt ab. Der Körper erscheint dann in prächtigen Krystallen, welche aus Wasser leicht umkrystallisiert werden können. Im Gegensatz zur entsprechenden Cäsium-Verbindung ändert er beim Umkrystallisieren seine Zusammensetzung nicht, weshalb er höchst wahrscheinlich eine wahre chemische Verbindung vorstellt und nicht ein Gemenge der isomorphen Körper, RbBr.BrJ , und, RbCl.ClJ .

	Gefunden	
	Ursprüngliche Krystalle	6. Krystallisation
Rubidium	26.67	27.34
Chlor	10.65	—
Brom	24.89	—
Jod	38.13	—
		Berechnet für RbCl.BrJ .
		26.06
		10.82
		24.39
		38.72

RbCl.ClJ.

Eine bequeme Methode der Herstellung dieser Verbindung besteht darin, daß man Chlor in eine warme, konzentrierte Lösung von Rubidiumchlorid, die mit der berechneten Menge Jod vermischt ist, einleitet, bis das Jod eben in Lösung ging. War zu viel Chlor angewendet worden, so bildet sich der Körper RbCl_4J , welchen wir in einer folgenden Abhandlung beschreiben werden. Es ist daher am besten, mit dem Einleiten von Chlor aufzuhören, wenn die Flüssigkeit noch von Jod rötlich gefärbt wird. Beim Abkühlen scheidet sich die Verbindung gewöhnlich in großen, flachen Gruppen paralleler Krystalle aus.

	Gefunden	Berechnet für RbCl.ClJ .
Rubidium	29.85	30.15
Chlor	24.68	25.04
Jod	44.68	44.79

RbBr.Br₂.

Zur Darstellung erwärmt man 40 g Brom mit 45 ccm einer wässerigen Lösung von 50 g Rubidiumbromid gelinde bis zur vollständigen Lösung des Broms und kühlt ab. Der Körper bildet meistens eine Masse großer, glänzender, roter, parallel orientierter Krystalle.

	Gefunden	Berechnet für RbBr.Br_2
Rubidium	25.80	26.26
Brom	73.09	73.73

RbCl.Br₂.

Durch Hinzufügen von Brom zu einer warmen gesättigten Lösung von Rubidiumchlorid und zwar so, daß noch etwas Brom ungelöst bleibt, und durch Abkühlen auf niedere Temperatur resultiert obiger Körper, welcher schön krystallisiert, aber trotzdem der unbeständigste der sieben dargestellten Rubidiumtrihalogenide ist. Die zur Analyse benutzte Probe erlitt, obgleich sie nicht völlig getrocknet worden, eine ziemlich starke Zersetzung.

	Gefunden		Berechnet für RbCl.Br ₂
Rubidium	32.57	—	30.42
Chlor	14.46	14.44	12.63
Brom	49.04	49.40	56.93

Es war bei einem Versuch, das Trihalogenid darzustellen, zu viel Wasser hinzugefügt worden, so daß man das Brom verjagen und die Flüssigkeit konzentrieren mußte. Diese Operation wurde, nach erneutem Zufügen von Brom, einigemal wiederholt — bevor man die eigentlichen Bedingungen kannte —, und auf diese Weise zeigte sich das Endprodukt durch RbBr.Br₂ verunreinigt, wie folgende Analysen beweisen:

	Gefunden		Berechnet für RbCl.Br ₂	Berechnet für RbBr.Br ₂
Rubidium	28.78	—	30.42	26.26
Chlor	7.66	6.94	12.63	0.
Brom	60.92	61.37	56.93	73.73

Wir fanden weiterhin experimentell, daß Rubidium-Chlorid durch Abdampfen seiner wässrigen Lösung mit Brom teilweise in Bromid verwandelt wird.¹ Dies erklärt die Bildung von RbBr.Br₂.

RbCl.ClBr.

Man sättigt eine gelinde erwärmte Mischung von 33 g Brom und einer gesättigten Lösung von 50 g Rubidiumchlorid mit Chlor und kühlt auf niedere Temperatur ab. Die Verbindung krystallisiert dann gewöhnlich in Form sehr großer, hellgelber Prismen.

	Gefunden		Berechnet für RbCl.ClBr.
Rubidium	35.42	35.41	36.15
Chlor	29.27	28.96	30.02
Brom	31.56	31.39	33.82

¹ Es steht dies im Einklang mit den Resultaten von POTILIZIN, über welche MENDELJEW in seinen *Grundlagen der Chemie* (1891), 538, referierte.

KJ.J₂.

Dieser Körper läßt sich in wenigen Stunden darstellen durch Auflösen der theoretischen Menge Jods in einer heiß gesättigten wässerigen Lösung von Kaliumjodid und starkes Abkühlen (0°) der resultierenden Flüssigkeit. Ferner kann derselbe, wie JOHNSON¹ feststellte, auch erhalten werden, wenn man die Lösung in einem Exsiccator lang andauerndem Abdunsten aussetzt. JOHNSON bemerkt, daß immer zuerst eine Abscheidung von Kaliumjodid stattfand, bevor das Trijodid auskrystallisierte. Wir machten eine ähnliche Beobachtung nicht, unzweifelhaft deshalb, weil wir stets eine genügende Menge von Jod zur Anwendung brachten.

Außerdem hielten wir es für überflüssig, eine neue Analyse des Körpers auszuführen.

KBr.BrJ.

Um die Verbindung zu gewinnen, bringt man eine sehr konzentrierte warme Auflösung der berechneten Mengen von Kaliumbromid, Brom und Jod längere Zeit auf niedere Temperatur. Das zur Analyse benutzte Produkt war schön krystallisiert, aber es wurde an der Luft rasch teilweise zersetzt.

	Gefunden		Berechnet für KBr.BrJ
Kalium	12.21	—	11.99
Brom	51.25	51.61	49.06
Jod	30.42	29.11	38.94

KCl.ClJ.

Chlor wird eingeleitet in eine warme Mischung der berechneten Mengen von Kaliumchlorid nebst Jod bei Gegenwart einer solchen Quantität von Wasser, die auch beim Erwärmen nicht im stande ist, das vorhandene Kaliumchlorid völlig aufzulösen. Den Chlorstrom unterbricht man, sobald das Jod in sein Monochlorid verwandelt ist, indem anderenfalls FILHOLS wohlbekannte Verbindung, $KCl.Cl_3J$, gebildet wird. Man löst sodann alles durch Erwärmen auf, eventuell unter vorsichtigem Zusatz von etwas Wasser, und setzt die Flüssigkeit einer starken Abkühlung (0°) aus. Die Krystalle sind sehr unbeständig, jedoch augenscheinlich weniger als das KBr.BrJ.

	Gefunden		Berechnet für KCl.ClJ
Kalium	15.29	15.35	16.49
Chlor	27.53	27.50	29.94
Jod	50.37	50.12	53.56

¹ l. c.

Andere Doppelhagenide.

Das Doppelsalz, $\text{CsJ} \cdot \text{AgJ}$, wurde früher im Zusammenhang mit den Cäsium-Trihalogeniden beschrieben, da es, soweit dies die Messungen seiner Krystalle erlaubten, mit jenen isomorph betrachtet werden mußte. Viele Anstrengungen wurden seither gemacht, bessere Krystalle des Körpers zu bekommen, aber ohne Erfolg. Erfolglos blieben auch die Arbeiten in der Hinsicht, meßbare Krystalle der anderen korrespondierenden Silber-Doppelhalogenide (abgesehen von den Fluoriden) mit Cäsium, Rubidium, Kalium zu erhalten. Zwei oder drei dieser Verbindungen sind bereits beschrieben; wahrscheinlich hätten wir die Existenzfähigkeit der anderen noch fehlenden beweisen können, aber die schlecht krystallisierenden Produkte, welche wir erhielten, boten in obigem Zusammenhang kein Interesse dar und wurden daher nicht analysiert.

Ebenso liefs sich ein meßbares Doppelsalz von Kaliumjodid mit Kuprojodid nicht herstellen.

Theoretische Betrachtungen.

Die Arbeit über die Cäsium-Reihe enthielt Beweisgründe, welche uns dazu geführt haben, die Trihalogenide zur Klasse der sogenannten Doppel-Halogenverbindungen zu rechnen. Wir haben dies in der vorliegenden Abhandlung dadurch zum Ausdruck gebracht, daß wir die für dergleichen Verbindungen gebräuchlichen Formeln benutzten.

Die schon lange bekannte Idee einer „bindenden“ Gruppe zweier Halogenatome als Erklärung der Struktur von Doppel-Halogeniden wurde auch für die Cäsium-Trihalogenverbindungen in Anspruch genommen; da nun die Rubidium- und Kalium-Trihalogenide vollständig analog sind, ist es überflüssig, hier auf ihre Struktur zurückzukommen. Wir glauben jedoch, daß die Trihalogenverbindungen einiges Licht werfen auf die Konstitution der zweiatomigen „bindenden“ Gruppe. REMSEN¹ sagt: „Ich kann nicht einsehen, daß wir gegenwärtig Gründe haben, welche den Vorzug des Ausdruckes — $\text{Cl} = \text{Cl}$ — vor der Form — $\text{Cl} - \text{Cl}$ — rechtfertigen.“ Wenn, wie wir annehmen, die Struktur des Rubidiumtrijodides durch die Formel, $\text{Rb} - (\text{JJ}) - \text{J}$, ausgedrückt wird, kann die Struktur der „bindenden“ Gruppe wahrscheinlich nicht — $\text{J} - \text{J}$ — sein; denn in diesem Fall wäre ein einziges zweiwertiges Jod-Atom

¹ *Amer. Chem. Journ.* **11**. 312.

ebenso gut im stande, das Bindeglied zu spielen, als eine Gruppe von zwei, und wir müßten die Existenz von Di-Jodiden erwarten, worauf, ebensowenig wie auf andere Dihalogenide, keine während der ausführlichen Untersuchung von Alkali-Polyhalogenverbindungen gemachte Erfahrung hinweist. Des weiteren würde die Annahme eines bivalenten Halogen-Atoms ohne Schwierigkeit eine Verknüpfung von vier Halogenen und damit die Existenzberechtigung von Tetrahalogeniden voraussehen lassen, obwohl unsere Untersuchungen lediglich das Vorhandensein von Tri- und Pentahalogenverbindungen¹ darthun. Die doppelte Bindung hat daher von den beiden durch REMSEN aufgestellten Formen mehr Wahrscheinlichkeit für sich, aber wir wollen hinzufügen, daß die These, eine der Bindungen im Moleküle sei stärker oder schwächer als die anderen und verschieden von diesen, gleichfalls die Nichtexistenz der Di- und Tetrahalogenide erklären würde.

Nehmen wir in den Trihalogenverbindungen eine „bindende“ Gruppe von zwei Halogenatomen an, so folgt aus der Betrachtung der Cäsiumtrihalogenide, daß die beständigsten Körper in dieser Gruppe identische Halogene aufweisen, eine Voraussetzung, welche die Untersuchung der Rubidium- und Kalium-Analoga bestätigt hat. Denn, entsprechend dieser Annahme, konnten alle Kaliumverbindungen mit identischen Halogenatomen dargestellt werden, während in den fehlenden Rubidiumhalogeniden die Halogenatome verschieden sind.

Sheffield Scientific School, März 1892.

¹ Die Pentahalogenide werden in einer später erscheinenden Abhandlung beschrieben werden.