

# Über das gegenseitige Verhalten der Halogene speziell der Systeme Chlor-Brom und Chlor-Jod.

Von

BARTA J. KARSTEN.

Mit 7 Figuren im Text.

## Einleitung.

Der erste Schritt zur Klarstellung des Verhältnisses der Halogene zueinander wurde von STORTENBEKER<sup>1</sup> gemacht, welcher in seiner ausführlichen Untersuchung<sup>2</sup> über das Jod und Chlor vom Standpunkte der damals noch jungen Phasenlehre die Verbindungen  $\text{JCl}$  und  $\text{JCl}_3$  als die einzig isolierbaren erkannte und ihre Existenzbedingungen festlegte.

MEERUM TERWOGT<sup>3</sup> hat erst viele Jahre später auf ähnlichem Wege das System Brom und Jod untersucht und das  $\text{JBr}$  als eine Verbindung erkannt, die sich mit ihren Komponenten in allen Verhältnissen zu Mischkrystallen vereinigt, während er durch die Betrachtung der Siedepunktskurven feststellte, daß dieselbe auch im flüssigen Zustande und im Dampf teilweise existiert, im ersteren bedeutend, im letzteren stark dissoziiert.

Im Anschluß an letztere Arbeit habe ich auf Anregung von Herrn Prof. Dr. BAKHUIS ROOZEBOOM die Untersuchung des Systems Chlor und Brom unternommen und für dasselbe die völligen Schmelz- und Siedepunktskurven bestimmt, welche geeignet sind, das Dasein und die Stabilität möglicher Verbindungen im festen, flüssigen und gasförmigen Zustande aufzuklären.

Daneben habe ich einige Versuche gemacht über die Siedepunktskurven des Systems Chlor-Jod, um in dieser Richtung die Untersuchung STORTENBEKERS zu ergänzen, mit dem Zwecke, noch

---

<sup>1</sup> *Recueil* 7 (1888), 152.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 10, 183.

<sup>3</sup> *Z. anorg. Chem.* 47, 203.

etwas schärferen Einblick zu bekommen in die Beständigkeit des JCl im flüssigen und gasförmigen Zustande.

Während dieser Arbeit erschienen von anderer Seite mehrere Untersuchungen über das Verhalten vom Fluor zu den anderen Halogenen, wodurch es am Schlufs dieser Arbeit möglich sein wird, eine Totalübersicht über das gegenseitige Verhalten aller Halogene nach dem heutigen Stande unsrer Kenntnisse zu geben.

### Das System Chlor-Brom.

Die älteren Angaben von BALARD<sup>1</sup> und BORNEMANN<sup>2</sup> und die neueren von THOMAS und DUPUIS<sup>3</sup> suchen die Existenz einer Verbindung BrCl, oder BrCl und BrCl<sub>3</sub> im festen Zustande zu beweisen. Ich werde bei der Besprechung meiner Resultate zeigen, dafs die Gründe hierfür gänzlich ungenügend sind.

Das Brom wurde auf dieselbe Weise gereinigt wie von TERWOGT<sup>4</sup> beschrieben ist. Das Chlor wurde einer Bombe entnommen und durch H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> geleitet.

#### 1. Die Schmelzkurven.

a) Bestimmung der Abkühlungs- und Erstarrungskurven.

Dieselbe fand auf bekannte Weise statt. In Röhren von 13 mm innerer Weite und etwa 35 cm Länge wurden die Mischungen durch Einleiten von Chlor in Brom (im ganzen etwa 5 ccm) bei geeigneter Temperatur bereitet und die Mengenverhältnisse nach jedesmaligem Zuschmelzen durch Wägung bestimmt. Danach wurde die Röhre mit einer zweiten als Luftmantel umgeben, in einem DEWARSchen Gefäfs mit Alkohol oder Aceton und fester CO<sub>2</sub> abgekühlt, der Erstarrungsgang beobachtet und umgekehrt beim Aufschmelzen die Erwärmungskurve. Im Gemisch befand sich ein genaues Pentanthermometer bis  $-100^{\circ}$  von BAUDIN, das  $0.1^{\circ}$  abzulesen gestattete. Weil die Flüssigkeit nur bis  $-90^{\circ}$  gänzlich vom Cl-Br-Gemisch umgeben war, wurde durch Vergleich mit einem Toluolthermometer (von BAUDIN mit dem H-Thermometer verglichen) zwischen  $0^{\circ}$  und  $50^{\circ}$  die für den herausragenden Flüssigkeitsfaden des Petanthermometers anzubringende Korrektur unter genau denselben Umständen

<sup>1</sup> *Ann. Chim. Phys.* **32**, 337.

<sup>2</sup> *Lieb. Ann.* **189** (1877), 206.

<sup>3</sup> *Compt. rend.* **143**, 282.

<sup>4</sup> *Z. anorg. Chem.* **47**, 203.

der Versuche, sowohl bei Abkühlung als Erwärmung, bestimmt. Von  $-50^{\circ}$  bis  $-90^{\circ}$ , wo dieselbe Null war, wurde die Korrektur graphisch interpoliert.

Es wurde kein einziges Gemisch mit einem Schmelzpunkt gefunden; alle Kurven zeigten eine graduelle Erstarrung und Schmelzung. Der obere Punkt war mit guter Schärfe zu bestimmen, der untere nur bei kleinem Cl- oder Br-Gehalt (weniger als 10 Atomprozent).

Dazu fand ich beim Aufschmelzen als ziemlich zuverlässigen Anfangsschmelzpunkt die Temperatur, wobei das festgefrorene Thermometer zuerst wieder bewegt werden konnte.

Im allgemeinen stimmten diese Anfangsschmelzpunkte mit den nach der thermischen Methode bestimmten sehr befriedigend überein.

Tabelle.

Nr.	Atom- proz. Cl	Anfangs- erstarrungspunkte in $^{\circ}$		End- schmelzpunkte in $^{\circ}$		Anfangs- schmelzpunkte in $^{\circ}$		End- schmelzpunkte in $^{\circ}$		Mittelwerte von a u. d. b u. c korrigiert	
		a beob.	a korr.	b beob.	b korr.	c beob.	c korr.	d beob.	d korr.		
1	1.75	- 7.0	- 8.4	- 8.6	- 10.0	- 9.0	- 10.9	- 6.4	- 8.2	- 8.4	- 10.4
		- 7.0	- 8.4	- 8.8	- 10.2	- 8.5	- 10.4	- 7.1	- 8.9		
		- 6.7	- 8.1	- 8.7	- 10.1	- 8.7	- 10.6	- 6.4	- 8.2		
		- 6.7	- 8.1								
2	10.1	- 15.2	- 15.3					- 14.5	- 14.8	- 15.2 $\pm$	- 21.5
		- 15.5	- 15.6			- 21 bis	- 22	- 15.0	- 15.3		
		- 15.2	- 15.3								
		- 15.1	- 15.2								
3	20.7	- 21.0	- 22.9	- 38	- 39.5	- 38.2	- 40.0	- 20.8	- 23.1	- 22.9 $\pm$	- 40
		- 21.1	- 23.0					- 20.5	- 22.8		
		- 21.0	- 22.9					- 20.9	- 23.2		
								- 20.0	- 22.3		
4	37.8	- 39.3	- 40.8					- 20.3	- 22.6	- 40.6	- 55.7
		- 39.0	- 40.5	- 54.8	- 55.8	$\pm$ - 53.5	- 54.9	- 38.0	- 39.9		
		- 38.6	- 40.1	- 55.5	- 56.5			- 39.1	- 41.0		
		- 39.0	- 40.5					- 39.3	- 41.2		
5	45.1							- 39.3	- 41.2	- 48.4 $\pm$	- 65
		- 47.8	- 49.0					- 46.7	- 48.3		
		- 47.3	- 48.5			$\pm$ - 64	$\pm$ - 65	- 46.5	- 48.1		
		- 47.2	- 48.4					- 47.0	- 48.6		
6	50.8	- 52.3	- 53.4					- 46.5	- 48.1	- 54.0 $\pm$	- 66
		- 53.2	- 54.3	- 65	- 66	$\pm$ - 64.5	$\pm$ - 65.8	- 53.1	- 54.4		
		- 53.2	- 54.3	$\hat{a}$	$\hat{a}$			- 53.2	- 54.5		
		- 52.3	- 53.4	- 66	- 67						
7	67.6	- 71.0	- 71.5		$\pm$ - 81.5			- 70.1	- 70.9	- 70.4 $\pm$	- 81.5
		- 70.3	- 70.8					- 69.4	- 70.2		
								- 69.2	- 70.0		
								- 69.3	- 70.1		
								- 69.2	- 70.0		

Nr.	Atom- proz. Cl	Anfangs- erstarrungspunkte in °		End- schmelzpunkte in °		Mittelwerte von	
		a beob.	b korr.	c beob.	d korr.	a u. d korrigiert	b u. c
8	76.2				-76.5 -77.0 -76.3 -76.8 -76.5 -77.0 -76.2 -76.7 -76.5 -77.0	-76.9	
9	81.2				-81.8 -82.2 -81.6 -82.0 -82.0 -82.4 -81.4 -81.8 -81.3 -81.7	-82.0	
10	80.0			-87 -95 -85.5 -93.5 -86.5 -94.5	-68 -76 -70 -78	-94.5	-77
11	89.4			-89.5 -97.5 -89.0 -97.0	-79.0 -87 -77.5 -85.5 -80.0 -88.0	-97	-87

#### Bemerkungen zur Tabelle.

Versuch 2 wurde mit einem Hg-Thermometer ausgeführt, welches eine andere Korrektur forderte, die wieder durch Vergleichen mit dem Pentanthermometer bis  $-100^{\circ}$  gefunden wurde.

Bei den Konzentrationen von 67.6 Atomproz. Chlor und darüber wurden die Endschmelzpunkte ermittelt durch die Beobachtung des Verschwindens der letzten Krystalle.

Für die Zusammensetzungen 8 und 9 war die Aufsentemperatur mit Aceton und  $\text{CO}_2$  nicht niedrig genug zu erhalten, um die Erwärmungs- und Abkühlungskurven vollständig beobachten zu können.

Die vollständigen Erwärmungskurven von 10 und 11 wurden mittels vorheriger Abkühlung in flüssiger Luft erhalten. Das Gemenge im Rohr mit Luftmantel wurde darin abgekühlt bis es ganz erstarrt war und dann im Alkohol- $\text{CO}_2$ -Bad die Erwärmung beobachtet. Zur Temperaturbestimmung diente das Pentanthermometer bis  $-200^{\circ}$ , welches, mit dem genauen Pentanthermometer bis  $-100^{\circ}$  verglichen, zwischen  $-80^{\circ}$  und  $-90^{\circ}$   $8^{\circ}$  zu hoch zeigte.

#### b) Analytische Bestimmung der festen Phase.

Das Prinzip der Methode ist oben schon kurz mitgeteilt; praktisch ist sie auf verschiedene Weisen anzuwenden, abhängig von den besonderen Eigenschaften, welche jeden Stoff charakterisieren.

Beim System Chlor-Brom konnte nur mit zugeschmolzenen Glasgefäßen operiert werden; durch diese Bedingung blieb mir als einziges Trennungsmittel der koexistierenden Phasen das Zentrifugieren mit einer Capillare als Trennungswand. Diese Methode war schon mehrfach angewandt, u. a. in letzter Zeit von TERWOGT bei Gemengen von Brom-Jod.

Ein Glasgefäß wie Fig. 1 zeigt, enthielt in der einen Hälfte — ungefähr zur Hälfte gefüllt — eine bekannte Quantität eines Gemenges von bekanntem Gehalt. Es wurde auf eine solche Temperatur gebracht, daß eine kleine Menge, genügend für eine Analyse, als feste Phase anwesend war; durch Zentrifugieren wurde die Flüssigkeit durch die Capillare geschleudert und die Krystalle blieben auf der anderen Seite zurück; war die Trennung so vollständig möglich durchgeführt, so wurde die Capillare zerbrochen und die Zusammensetzung der Krystalle bestimmt. Eine absolute Trennung ist nicht zu verwirklichen infolge der durch Oberflächewirkung an den Krystallen hängenden Mutterlauge.

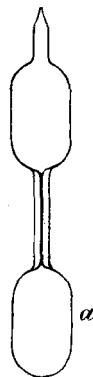


Fig. 1.

Die Bestimmung vom Cl-Gehalt in Gemengen von Cl und Br beruht auf der Eigenschaft dieser beiden Halogene, in freiem Zustande das Jod aus seinen Salzen (hier wurde KJ gebraucht) völlig auszufällen und seine Stelle zu vertreten.

Ein bekanntes Gewicht  $y$  des Gemenges wurde in so viel KJ-Lösung gebracht, daß alles ausgefällte Jod in Lösung ging; durch Titration mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung kennt man das Gewicht  $p$  des durch das Cl + Br in Freiheit gesetzten Jods; sei  $x$  das Gewicht des Chlors, so bestehen folgende Beziehungen zwischen  $x$ ,  $y$  und  $p$ :

$$x = (79.96 p - 126.97 y) \frac{35.45}{126.97 (79.96 - 35.45)}.$$

In Atomproz. berechnet gibt es:

$$\frac{100 + \frac{x}{35.45}}{\frac{p}{126.97}} \text{ Atomproz. Cl.}$$

Aus den Vorversuchen hatte sich schon ergeben, daß diese Methode bei meinen Stoffen nicht viel Resultate versprach. Die Krystalle waren so fein, daß sie nur durch eine sehr enge Capillare zurückgehalten wurden; es entstanden somit zwei neue Fehlerquellen: 1. blieb wegen der großen bezüglichen Oberfläche mehr Mutterlauge zwischen den Krystallen zurück und 2. konnte die Flüssigkeit nicht so schnell durch die sehr enge Capillare passieren, wodurch längeres Zentrifugieren gefördert wurde, welches das Konstantbleiben der Temperatur gefährdete.

Nach vielem Ausprobieren sind schliesslich einige Versuche mit ziemlich befriedigenden Resultaten gelungen.

Zum Konstanterhalten der Temperatur war die metallene Zentrifugenhülse mit Wolle bekleidet und mit Alkohol und fester Kohlensäure gefüllt, welches Gemisch beim Anfang des Zentrifugierens ein paar Grad kälter war als das Cl-Br-Gemenge; das Zentrifugieren geschah mit grosser Intensität und überhaupt wurden alle Handgriffe vor- und nachher mit der grösstmöglichen Geschwindigkeit ausgeführt.

Zum besseren Verständnis lasse ich die ausführliche Beschreibung eines Versuchs hier folgen. Es wurde bei diesen Versuchen zuerst das Chlor bei  $\pm - 80^{\circ}$  im Gefäss kondensiert und nachher das Brom in berechneter Menge aus der Bürette zugefügt, weil es viel schwieriger ist eine bestimmte Quantität Cl kondensieren zu lassen.

Das Gefäss war noch mit einem Kupferdraht versehen, welcher gestattete, es ohne Berührung mit einem kleinen Haken schnell aus dem kalten Bade in die Zentrifuge und umgekehrt überzubringen.

Gefäss (zugeschmolzen) nebst Glasstab und Cl	26.895 g
„ (leer) „ „	26.130 „
	<hr/>
	Chlor 0.765 g
Gefäss (zugeschmolzen) nebst Glasstab, Cl u. Br	38.210 g
„ „ „ „ und Cl	26.895 „
	<hr/>
	Brom 11.315 g

#### 14.4 Atomproz. Cl.

Das Gemenge wurde durch Zentrifugieren in die Hälfte  $\alpha$  des Gefässes gebracht und das Ganze während dreiviertel Stunden in einem Bade von Alkohol und fester Kohlensäure gelassen.

Durch wiederholtes Ausprobieren war gefunden, dass bei  $- 18.0^{\circ}$  eine, dem Anschein nach genügende und nicht zu grosse Menge Krystalle beim Zentrifugieren hinterblieb. Die Temperatur des kalten Bades wurde also auf  $- 18^{\circ}$  erhalten mit Schwankungen innerhalb eines halben Grades. Hatte das Gemenge die Temperatur des Bades angenommen, so wurde das Gefäss in die mit Alkohol von  $- 20^{\circ}$  gefüllte Zentrifuge gebracht, diese gedreht bis die Krystalle in  $\alpha$  augenscheinlich trocken waren und das Gefäss schnell in ein viel kälteres Bad getaucht, damit der Zustand sich fixierte, und die Dampfspannung klein genug würde um die Capillare ohne Verlust durchschneiden zu können; vor dem Öffnen wurde das Gefäss noch abgetrocknet und dann der Teil  $\alpha$  mit der offenen Capillare nach

unten in ein gewogenes Wägeglas mit KJ-Lösung gestellt und dieses wieder gewogen.

Nachdem alles Chlor und Brom und das ausgefällte Jod gelöst waren, wurde *a* vorsichtig ausgespült, getrocknet und wieder gewogen. Es war somit das Gewicht *y* der Krystalle bekannt, durch Titration bekam man *p* und mittels Rechnung die Prozentzahlen.

Wägeglas mit <i>a</i> und Krystallen	64.819 g
„	56.553 „
<i>a</i> mit Krystallen	8.266 g
<i>a</i> trocken	5.853 „
Krystalle Cl + Br	2.413 g

Diese Menge war gröfser als ich wünschte und als für die Analyse notwendig war; im allgemeinen war es sehr schwierig, die Temperatur so zu regulieren, dafs man weniger, z. B. 0.5 g, Krystalle bekam. TERWOGT, der bei Zimmertemperatur und darüber seine Versuche ausführte, hatte dies auch bereits erfahren; bei den soviel schwieriger konstant zu erhaltenen niedrigen Temperaturen und den feinen Krystallen, welche, wenn in geringer Menge vorhanden, durch die Flüssigkeit mitgerissen wurden, war die Sache noch viel beschwerlicher.

Die KJ-Lösung bis 250 ccm verdünnt, mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  titriert, ergab im Mittel 31.42 ccm  $\frac{1}{10}$  norm. für 25 ccm, also war  $p = 314.2 \times 0.012697$  g, *x* aus der Formel berechnet war 0.0814 g Cl, es bleibt also 2.332 g Br.

Diese beiden Zahlen von den totalen Massen Cl und Br abgezogen gibt die Zusammensetzung der flüssigen Phase, welche natürlich sehr wenig verschieden war von der Anfangszusammensetzung der totalen Masse.<sup>1</sup>

Alles in Atomprozenten berechnet finden wir also bei  $-18^\circ$  für die feste Phase 7.3 Atomproz. Cl und 92.7 Atomproz. Br, für die flüssige 24.6 Atomproz. Cl und 85.4 Atomproz. Br.

Untenstehende Tabelle gibt eine Übersicht aller auf diese Weise ausgeführten Versuche.

Versuche mit höherem Cl-Gehalt wurden nicht angestellt, weil die Fehler und Beschwerlichkeiten durch die niedrige Temperatur und die grofse Flüchtigkeit der Gemenge so sehr heranwuchsen, dafs es nicht lohnte, noch mehr Zeit und Mühe darauf zu verwenden.

<sup>1</sup> Die kleinen Mengen der Kristalle, welche durch die Capillare hindurchgeschleudert wurden, waren zu unbedeutend, um in Rechnung gezogen zu werden.

Tabelle.

Temperatur	Atomproz. Chlor	
	in den Krystallen	in den Mutterlaugen
— 18°	7.3	14.6
— 34.0 bis 34.5°	19.4	29.8
— 33.0 bis 33.5°	17.5	29.4

c) Zusammenstellung der Resultate.

In Fig. 2 sind die Mittelwerte der Schmelz- und Erstarrungspunkte (letzte Kolumne der Tabelle S. 367 und 368) und die ana-

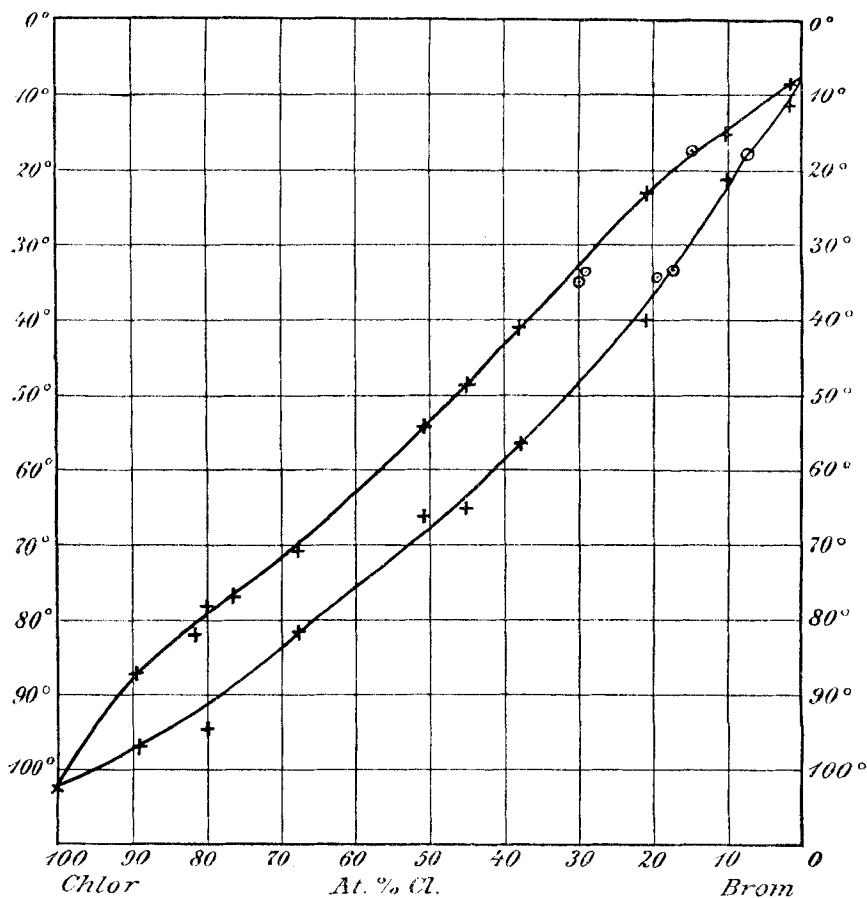


Fig. 2.

Schmelzpunkt des reinen Broms — 7.3° früher von RAMSAY und YOUNG, später von TERWOOG bestimmt.

Schmelzpunkt des reinen Chlors — 102°, siehe Tabellen LANDOLT und BÖRNSTEIN.



lytisch bestimmten Punkte graphisch dargestellt. Erstere sind mit +, letztere mit  $\odot$  angedeutet.

Die Schmelzkurve tritt uns in ihrer vollständigen Gestalt entgegen; sie besteht aus zwei Kurven: einer oberen, welcher die gefundenen Anfangserstarrungs- und Endschmelzpunkte in schöner Weise anliegen und einer unteren, deren Punkte, wie ich schon früher hervorgehoben habe, etwas weniger genau bestimmt werden konnten und infolgedessen auch nicht so schöne Übereinstimmung miteinander zeigten.

Die analytisch gefundenen Punkte schliessen sich in befriedigender Weise an den thermisch bestimmten an; zumal die Zahlen für die Krystalle, welche direkt bestimmt wurden, geben uns die Gewissheit, daß der untere Zweig sich tatsächlich so verhält, wie die Zeichnung es angibt.

Aus der Gestalt der Schmelzkurve geht hervor, daß Chlor und Brom eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen bilden und daß auch nicht die geringste Andeutung einer möglichen Verbindung, die eine Annäherung der beiden Kurven bei ihrer Zusammensetzung mit sich bringen müßte, vorhanden ist.

## 2. Die Siedepunktskurven.

Es wurde ein Apparat gebraucht, der prinzipiell übereinstimmt mit dem von ZAWIDSKI und HOLLMANN<sup>1</sup> und von ATEN eingerichtet wurde zum gleichzeitigen Sieden der Flüssigkeit und Abdestillieren des Dampfes; in derselben Form wurde es von TERWOGT gebraucht bei Gemengen von Jod und Brom.

Nachdem dieser Apparat unbrauchbar geworden war, wurde ein neuer mit einigen kleinen Änderungen geblasen, wodurch die Behandlung etwas vereinfacht wurde.

Fig. 3 (S. 374) zeigt den Apparat mit Vorlage.

Das zylinderförmige Gefäß, welches unten enger ausgezogen ist, um bei einem großen Dampfvolum von  $\pm 250$  ccm nicht mehr als 30 ccm Flüssigkeit zu brauchen, hat im ziemlich weiten Halse einen Stöpsel genau eingeschliffen, woran ein enges Glasrohr geschmolzen ist, das zwei isolierte Platindrähte enthält, welche nahe am Boden herausragen und durch eine Spirale von sehr dünnem Platindraht (Durchmesser 0.1 mm) verbunden sind, die zur elektrischen Heizung diente. Neben diesem Glasrohr ist ein Häkchen an den Stöpsel

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 35 und 43.

geschmolzen zum Anhängen des Anschützthermometers. Durch das eingeschmolzene Seitenrohr *a* wurde der Dampf abdestilliert, es war mit einem Schliffstück an ein langes wieder vertikalgehendes Rohr verbunden, welches erst durch einen Kühler ging, und endete in die Vorlage, welche sich in einem DEWARschen Gefäß mit Alkohol und fester  $\text{CO}_2$  befand. Der knieförmig umgebogene Teil *a* war mit

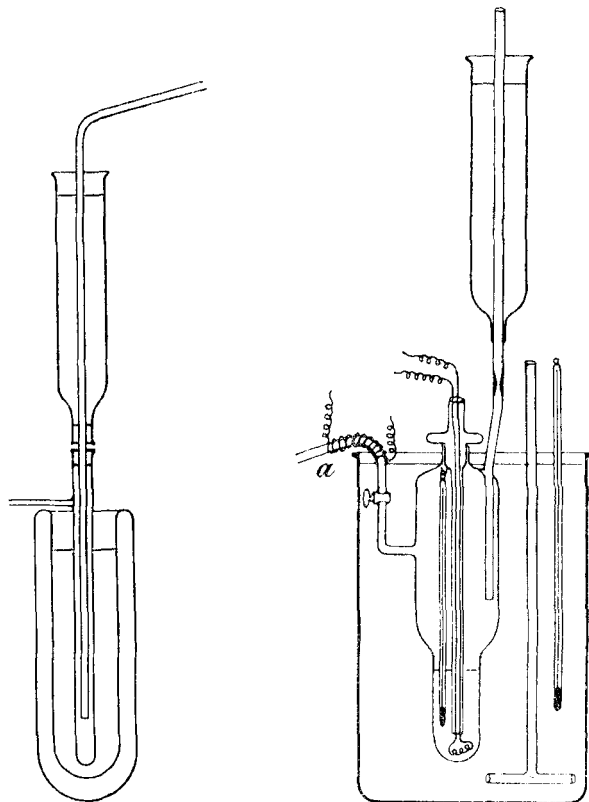


Fig. 3. Siedepunktsapparat mit Vorlage.

Nickelindraht umwunden und wurde durch einen elektrischen Strom erwärmt, wenn der Siedepunkt über der Zimmertemperatur lag. Die vertikale Kühlröhre war oben im Gefäß neben dem Stöpsel eingeschmolzen und durch ein Schliffstück mit dem eigentlichen Kühler verbunden; dieser, durch eine Wollbekleidung gegen Wärme geschützt, wurde ganz gefüllt mit Aceton und fester Kohlensäure, und durch wiederholtes Zufügen von neuer Kohlensäure beliebig lange Zeit auf  $-75^\circ$  bis  $-85^\circ$  erhalten; am oberen Ende war das Kühl-

rohr sowie die Vorlage noch durch ein Chlorcalciumröhrchen gegen eindringende Feuchtigkeit abgeschlossen.

Die Gemische wurden immer im Apparat selbst zubereitet. Das berechnete Volum Chlor war im voraus in einem Glasrohr, welches an einem Ende einfach zugeschmolzen, am anderen Ende zu einer feinen Capillare ausgezogen und dann zugeschmolzen war, kondensiert. Dieses Rohr wurde erst stark gekühlt (unter  $-33^{\circ}$ , dem Siedepunkt des Chlors) und, nachdem die gewünschte Quantität Brom in den Apparat gebracht war, die capillare Spitze unter dem ebenfalls gekühlten Brom gegen die Glaswand abgestoßen; unmittelbar strömte das Chlor mit grosser Geschwindigkeit heraus und wurde vom Brom unter geringer Wärmetönung aufgenommen. Der Apparat wurde dann durch den Stöpsel, woran das Anschützthermometer und die Platindrähte befestigt waren, geschlossen und der Kühler, im voraus mit der Kältemischung gefüllt, aufgesetzt.

Das Bad, worin der ganze Apparat bis zum Halse eingesenkt wurde, war für Temperaturen über  $0^{\circ}$  ein grosses mit Wasser gefülltes Becherglas, das mit Rührer und Thermometer versehen war und durch einen Argandbrenner erwärmt wurde; von  $0-15^{\circ}$  wurde das Wasser mit Eis gekühlt und unter  $0^{\circ}$  ein kleineres Glas mit Alkohol und fester Kohlensäure als Bad gebraucht.

Nachdem noch die Vorlage mit *a* und die elektrische Leitung an die Pt-Drähte verbunden waren, konnte der Versuch anfangen.

Für die Siedepunkte unter  $15^{\circ}$  wurde der Strom durch zwei Akkumulatoren geliefert, für die höheren Siedepunkte durch 3 oder 4, weil dann der Strom stärker sein mußte und überdies der Nickelindraht angeschlossen war; die Stromstärke betrug 0.3 bis 0.4 Ampère, durch einen verschiebbaren Widerstand wurde das Sieden reguliert.

Die Temperatur des Bades wurde  $0.5-1^{\circ}$  über dem Siedepunkt gehalten. Kleine Schwankungen haben dabei keinen Einfluß, wenn die Temperatur nur nicht niedriger ist.

War das Gemenge einige Zeit im regelmässigen Sieden gewesen und die Temperatur konstant geworden, so wurde der Glashahn an *a* geöffnet und in  $\frac{1}{2}-1$  Minute war genügend Dampf überdestilliert für zwei Analysen; während dieser Zeit stieg der Siedepunkt durch die Änderung des Chlorgehaltes der Flüssigkeit 0.2 bis  $0.3^{\circ}$ ; als den wahren Siedepunkt habe ich stets die mittlere Temperatur zwischen der beim Anfang und Ende des Destillierens abgelesenen, aufgegeben.

Sobald das Destillieren fertig und der Glashahn wieder geschlossen war, wurde der Strom geöffnet, die Vorlage entfernt und der Apparat abgekühlt.

Darauf wurden der Flüssigkeit sofort zwei Proben zur Analyse entnommen und, wenn noch Zeit war, auch der Vorlage zwei Dampfproben; war dazu keine Zeit mehr, so wurde das Rohr sofort zugeschmolzen und aufbewahrt bis es später unter Kühlung wieder geöffnet und die Proben herausgenommen wurden.

Das Entnehmen der Proben geschah nach einer Methode, die ATEN für die Analyse von Chlor-Schwefelgemische erfunden hatte.



Fig. 4. Kleine gewogene Röhrchen von der Form wie Fig. 4 zeigt, deren capillarer Stiel am unteren Ende offen war, wurden mit diesem Ende in die Flüssigkeit gestellt; sie waren immer so lang, daß das kleine Gefäß herausragte. Der Apparat wurde darauf geschlossen, mit der Wasserluftpumpe teilweise leergesogen und plötzlich wieder Luft zugelassen; dabei füllten sich die Röhrchen zu ungefähr zwei Drittel mit der Flüssigkeit, sie wurden dann mit einem Glashäkchen herausgenommen, schnell in ein kaltes Bad gebracht, zugeschmolzen und wieder gewogen. Es war somit das genaue Gewicht der Probe bekannt, dieses variierte zwischen 150 und 450 mg.

Für die eigentliche Analyse wurde anfangs der capillare Stiel unter KJ-Lösung abgestoßen und durch sanftes Erwärmen das Chlor und Brom ausgetrieben. Bei Gemengen mit größerem Cl-Gehalt war der Druck so groß, daß die Flüssigkeit beim Öffnen herausspritzte und Verluste eintraten; ich habe die Röhrchen deshalb später in dickwändigen Glasröhren mit KJ-Lösung eingeschmolzen, durch Schütteln zerbrochen sie dann und wurde das Cl + Br ohne Verlust in die Lösung aufgenommen.

Nach Ablauf der Reaktion wurden die Röhren geöffnet, der Inhalt ausgespült und durch Titration mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung die Menge des freigemachten Jods bestimmt und mit diesen Angaben die Zusammensetzung berechnet.

Wegen der Flüchtigkeit der beiden Komponenten war es nötig, beim Füllen der Analysenröhrchen die Gemenge bis gerade über ihren Schmelzpunkt abzukühlen, auch dann wurde beim Wegsaugen der Luft noch Dampf mitgenommen, deshalb wurde der Raum, worin sich das Gemenge befand, nur 1—2 Sekunden mit

einer an der Pumpe verbundenen leeren Saugflasche in Verbindung gebracht, es entstand dann eine genügende Luftverdünnung und der Dampfverlust wurde zum Minimum reduziert.

Nach der Probenahme wurde das Gemenge in ein Glasrohr übergossen und dieses zugeschmolzen aufbewahrt.

Dieselben Gemenge wurden mehrere Male zur Siedepunktsbestimmung verwendet und durch Zufügung von Cl oder Br die Zusammensetzung willkürlich geändert.

Tabelle.

Siedetemperatur	Atomprocente Chlor			
	in der Flüssigkeit	im Dampf	Mittelwerte	
			Flüssigkeit	Dampf
+ 58.7°			0	0
52.3°	2.54	15.80	2.4	15.8
	2.34	15.78		
51.2°	4.02	23.90	4.1	23.9
	4.17	23.92		
47.4°	4.5	32.8	4.4	32.8
	4.3			
42.3°	7.0	42.2	7.0	42.2
37.0°		53.96		54.0
		54.11		
38.1°	11.23	52.55	11.7	52.2
	12.20	51.83		
33.1°	15.54	67.65	15.3	67.9
	15.00	68.15		
29.8°	17.08	61.04	17.2	60.8
	17.25	60.61		
27.2°	19.60	75.2	19.5	75.2
	19.45			
12.5°	34.29	89.24	34.25	89.4
	34.22	89.64		
7.1°	39.4	90.1	39.4	90.1
	39.4	90.2		
+ 4.2°	42.26	92.2	42.4	92.1
	42.59	92.0		
— 5.3°	51.74	93.09	52.1	92.9
	52.41	92.61		
— 6.9°	53.55		53.8	
	54.01			
— 13.7°	62.99	94.88	63.1	94.5
	63.27	94.10		
— 33.6°			100	100

Das Volum betrug 25—30 ccm, welches mit einem Gewicht von 70—80 g übereinstimmte, je nachdem mehr oder weniger Chlor vorhanden war; es wurde ungefähr 1% der ganzen Masse abdestilliert, welches gestattete, die bestimmte Endkonzentration der Flüssigkeit als die zum Dampf gehörige zu betrachten.

In vorstehender Tabelle sind die gefundenen Werte zusammengebracht.

Die Zahlen der Tabelle habe ich in ein Temperatur-Konzentrationsdiagramm vereinigt und die gefundenen Punkte durch zwei Linien verbunden, welche uns die vollständigen Siedepunktskurven vorführen.

Die Anfangssiedepunkte passen auf sehr befriedigende Weise in eine Kurve, aber die Dampfpunkte zeigen in den mittleren Konzentrationen nicht unbeträchtliche Abweichungen.

Diese meine ich dadurch erklären zu können, daß das Gleichgewicht zwischen Dampf und siedender Flüssigkeit sich nicht rasch genug vollständig einstellte, d. h., daß das Gefäß nicht homogen mit demjenigen Dampf gefüllt war, der bei der Versuchstemperatur im Gleichgewicht mit der Flüssigkeit sein würde, sogar nachdem diese eine halbe Stunde (wie es bei den Versuchen immer geschah) im Sieden gewesen war. Daran ist gewiß der starke Unterschied in der Zusammensetzung der flüssigen und der Dampfphase schuld.

Einen Beweis dafür, wie schnell das Gleichgewicht des Dampfes gestört wurde, fand ich in der Beobachtung bei dem Versuch mit 19.5 Atomproz. Cl, daß, nachdem während 20 Sekunden Dampf abdestilliert war, welches im ganzen stets 40—60 Sekunden forderte, die Farbe des Dampfes im Gefäß heller wurde und der abgeführte Dampf also nicht unmittelbar mit Dampf von der Gleichgewichtszusammensetzung angefüllt wurde. Ich habe damals den Hahn schnell geschlossen, worauf sich die ursprüngliche Farbe nach  $\pm 10$  Minuten wieder hergestellt hatte und weiter destilliert wurde.

Bei den Dämpfen mit wenig oder sehr viel Chlor war dieser Farbenwechsel nie bemerkbar.

Obwohl man also einzelnen der gefundenen Zahlen eine absolute Genauigkeit nicht beilegen darf, so ist es doch unzweifelhaft, daß der Gang der Kurven im großen ganzen so ist, wie die Figur angibt.

Gemische mit kleinem Gehalt an Chlor liefern bereits Dämpfe mit viel größerem Chlorgehalt, welches vollkommen mit der viel größeren Flüchtigkeit des Chlors übereinstimmt und noch ein

Beweis ist für das Nichtbestehen einer Verbindung von Brom mit Chlor, wie aus den Schmelzkurven schon ersichtlich war.

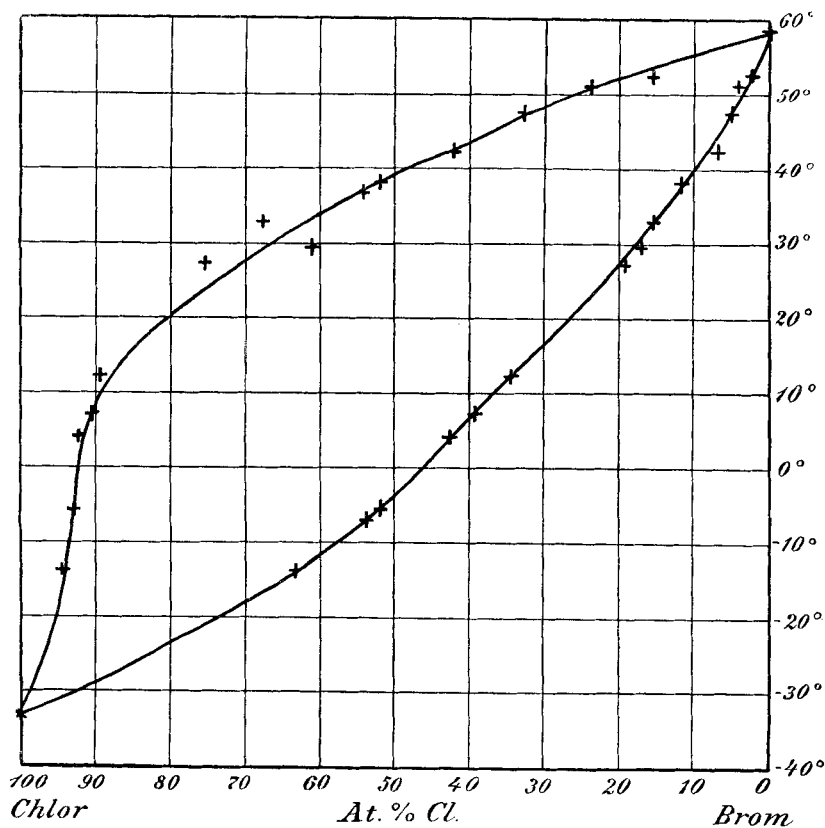


Fig. 5.

### 3. Schlußfolgerungen.

Übersehen wir jetzt die Resultate der Versuche mit dem System Chlor-Brom, so erhellt zuerst mit großer Bestimmtheit aus den Gefrierpunktskurven, daß diese beiden Halogene im festen Zustande keine einzige Verbindung aufweisen, sondern nur eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen bilden.

Dadurch wird bereits sehr unwahrscheinlich, daß im flüssigen und Dampfzustande bestimmte Verbindungen bestehen sollten. Die Siedepunktskurven bestätigen diese Folgerung.

Die Frage nach dem Einfluß, welchen das Vorhandensein teilweise dissoziierter Verbindungen im flüssigen und gasförmigen Zustande auf die Gestalt der Dampfdruck- oder Siedekurven hat, wurde

zuerst von BAKHUIS ROOZEBOM<sup>1</sup> ins Auge gefasst, später von demselben an Hand der Phasenlehre ausführlich beleuchtet.

Die Untersuchung von ATEN<sup>2</sup> über das System Schwefel und Chlor brachten ein erstes Beispiel, worin das Vorhandensein chemischer Verbindungen durch die Annäherung der beiden Dampfdruck- oder Siedekurven (Dampf- und Flüssigkeitskurve) zutage trat, und MEERUM TERWOGT konnte dadurch den Schluss ziehen, daß im System Brom-Jod eine Verbindung JBr, wiewohl stark dissoziiert, in Flüssigkeit und Dampf existierte, nachdem VAN LAAR<sup>3</sup> mathematisch abgeleitet hatte, wie man annähernd aus den Dampfdruckkurven den Dissoziationsgrad berechnen konnte.

Betrachtet man nun in diesem Lichte die Siedekurven der Chlor-Bromgemische, so weichen dieselben gerade bei 50 Atomproz. am weitesten voneinander ab und es besteht demnach gar keine Andeutung in denselben für die Anwesenheit einer chemischen Verbindung BrCl, ebensowenig wie im festen Zustande.

Auch die Versuche von BORNEMANN stimmen mit meinem Befunde im großen und ganzen überein. Derselbe fand, daß eine Flüssigkeit, welche durch Einleiten von Chlor im Überschuß über Brom unter 0° bereitet war und 1 Br auf 1.1 äq. Cl (= 52 Atomproz. Cl) enthielt, bei 13° anfang zu sieden, wobei die Temperatur nach und nach gesteigert werden mußte, um die Flüssigkeit überzubringen und die Hälfte sich als reines Brom erwies. Eine Flüssigkeit von 52 Atomproz. Cl sollte nach meinen Kurven schon bei -5° sieden, also hatte sein Gemisch durch das Stehen an der Luft wahrscheinlich schon so viel Chlor verloren, daß es erst bei 13° siedete. Ein von ihm bei 12° hergestelltes Gemisch enthält nur 30 Atomproz. Cl, welches nach meiner Siedepunktskurve bei 16° einen Dampfdruck von einer Atmosphäre hat. Dies stimmt also auch ziemlich gut und es zeigt die Unmöglichkeit, bei dieser Temperatur und diesem Druck größeren Chlorgehalt zu bekommen.

Jetzt bleibt mir nur noch, die Behauptungen von THOMAS und DUPUIS<sup>4</sup> zu entnerven. Sie brachten flüssiges Chlor mit Brom bei niedriger Temperatur zusammen und sagen dann, ohne jede Analysenangabe, daß BrCl geformt werde, welches imstande sei, noch mehr Chlor zu fixieren unter wahrscheinlicher Bildung von BrCl<sub>3</sub>; die

<sup>1</sup> *Recueil* 4 (1885), 355. Heter. Gleichgew. II, S. 56 u. 76.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 54, 55.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 47, 129.

<sup>4</sup> *Compt. rend.* 143, 283.



Formel dieser Verbindung müsse aber noch bestätigt werden, weil die Autoren keine analytische Methode haben finden können, welche zu sicheren Resultaten führte!

Es sei eine feste rote Masse bei  $\pm -75^{\circ}$ , welche etwas höher schmilzt und bei  $-19^{\circ}$  siedet. Sie haben wahrscheinlich ein Gemenge von  $\pm 70$  Atomproz. Cl gehabt, das bei  $-75^{\circ}$  teilweise fest ist und bei  $-19^{\circ}$  siedet.

Weiter sagen sie, daß diese Verbindung sich weit unter  $0^{\circ}$  zersetzt; der flüssige Rest soll BrCl sein; wenn man, nachdem alle Chlorentwicklung aufgehört hat, energisch abkühlt, wird BrCl gegen  $-39^{\circ}$  fest zu einer roten Masse. Nach meinen Bestimmungen muß sicherlich viel mehr Chlor entwichen sein, weil eine Mischung von 50 Atomproz. Cl nur unterhalb  $-47^{\circ}$  anfängt zu erstarren.

Es wird ohne weitere Kommentare klar sein, wie gänzlich unbegründet ihre Schlusfolgerungen auf die Existenz der Verbindungen BrCl und BrCl<sub>3</sub> sind.

Ich meine, durch meine Untersuchungen völlig sichergestellt zu haben, daß jeder Beweis für die Existenz einer Verbindung im flüssigen und gasförmigen Zustande fehlt, während im festen Zustande eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen besteht.

#### Nachschrift.

Nachdem diese Arbeit vollendet war, erschien von P. LEBEAU<sup>1</sup> eine Abhandlung „Sur l'existence du Chlorure de Brome“, in welcher er zu demselben Schlufs kommt wie ich im vorhergehenden Kapitel. Er hat nur die obere Schmelzkurve bestimmt, weshalb die Publikation dieser Arbeit nicht überflüssig scheint.

### Das System Jod und Chlor.

#### 1. Historisches.

Die Untersuchungen von STORTENBEKER haben sich vorzugsweise mit den Existenzbedingungen der festen Phasen J<sub>2</sub>, JCl<sub>α</sub>, JCl<sub>β</sub> und JCl<sub>3</sub> neben Lösung und Dampf beschäftigt. Speziell in seiner zweiten Abhandlung geht er überdies auf die Frage ein, inwieweit die Schmelzkurve des JCl<sub>α</sub> Beweise gibt für die Existenz dieser Verbindung auch in den flüssigen Gemischen und kommt daraus zum Schlufs, daß das flüssige JCl bei der Schmelztemperatur

<sup>1</sup> *Compt. rend.* **143**, 589 und (wörtlich dasselbe) *Bull. Soc. Chim.* (3) **35**, 1161 (1906); ausführlicher *Ann. Chim. Phys.*, Dez. 1906.

Z. anorg. Chem. Bd. 53.

nur wenig dissoziiert ist, das  $\text{JCl}_3$  dagegen sehr stark. Die späteren Betrachtungen<sup>1</sup> über den Einfluß, welchen eventuelle Dissoziation auf die Gestalt der Schmelzkurve der Verbindung hat, haben die Schlüsse nur bestätigen können.

Was die Beständigkeit des  $\text{JCl}$  im Dampfe anbetrifft, hatte er durch Analyse der Dämpfe bei  $30^\circ$  und  $80^\circ$  gefunden, daß nur ein kleiner Überschufs an Chlor im Dampf vorhanden war:

bei $30^\circ$	im Mittel	51.1	Atomproz.	Cl im Dampf
„ $80^\circ$ „	„	52.1	„	„ „ „

Es war jedoch erwünscht, bei mehreren Mischverhältnissen die Zusammensetzung von Dampf und Flüssigkeit zu kennen, um die Gestalt dieser Kurven mit denjenigen der anderen Halogenenpaare vergleichen zu können.

Ich habe deshalb die Siedepunktskurven der J-Cl-Gemische, soweit es möglich war, bei 740 mm Druck bestimmt; eine Grenze tritt hier auf, wenn der Cl-Gehalt so groß geworden ist, daß sich festes  $\text{JCl}_3$  abscheidet.

## 2. Die Siedepunktskurven.

Es war zuerst meine Absicht, die Siedekurven des Systems Jod-Chlor mit demselben Apparat zu bestimmen, den ich für das Chlor-Brom gebraucht hatte; dieser stellte sich aber bald als unbrauchbar heraus; wegen der dunklen Farbe des Dampfes war es selbst bei starker Beleuchtung unmöglich, das Thermometer abzulesen. Ich habe deshalb die Flüssigkeitskurve zuerst in einem einfachen Apparat bestimmt, worin das Thermometer nur durch eine dünne Dampfwand umgeben und bei starker Beleuchtung gut abzulesen war.

16—18 g des Gemisches füllten ungefähr zur Hälfte einen kleinen Kolben, mit engem Halse, der durch einen eingeschliffenen Stöpsel geschlossen war, und worein ein Anschützthermometer gerade paßte; auf halber Höhe des Halses war ein Seitenrohr eingeschmolzen, das vertikal nach oben gebogen war und worein mit einem Schliffstück das Kühlrohr paßte. Der Kolben war umgeben von einem Lampenglas, das auf einer durchbohrten Asbestplatte ruhte; unter dem Loche, auf  $2\frac{1}{2}$ —3 cm Abstand befand sich der Mikrobrenner zum Erhitzen der Flüssigkeit; es waren noch Glasperlen in den Kolben

---

<sup>1</sup> Siehe die Zusammenstellung bei BAKHUIS ROOZEBOOM und ATEN. *Zeitschr. phys. Chem.* 53, 449 und die neuesten Versuche von KREMAN, *Monatshefte der Chem.* 1905 u. 1906.

gebracht zum Erleichtern des Siedens; eine kleine Flamme von  $\pm 1$  cm Länge genügte, um die Flüssigkeit im Sieden zu erhalten.

Das Kühlrohr war an seinem oberen Ende mit einem Apparat<sup>1</sup> zum Konstanthalten des Druckes unabhängig von Änderungen im Atmosphärendruck verbunden.

Alle Versuche, in diesem Kapitel beschrieben, auch diejenigen mit dem späteren Apparat sind bei einem Druck von 740 mm ausgeführt. Es wurden auf diese Weise die Anfangssiedepunkte von Flüssigkeiten mit 0—55 Atomproz. Chlor bestimmt.

Eine Beschwerde, welche schon bei Gemengen mit mehr als 10 Atomproz. Cl auftrat, war der Umstand, daß, wiewohl  $\text{JCl}$ , wie auch STORTENBEKER schon gefunden hatte, auch im Dampf nur in geringem Maße dissoziiert ist, diese kleine Quantität schon genügte, um eine Fraktionierung des Dampfes zu bewirken, wodurch beim Sieden sofort kleine Mengen  $\text{JCl}_3$  in den Kühler sublimierten, welche stark heranwuchsen mit dem Cl-Gehalt der Flüssigkeit, und wodurch die Siedetemperatur stets langsam stieg. Bei Gemengen mit weniger als 50 Atomproz. Cl war die Steigung gering, es wurde dann, wenn die Temperatur während  $\pm 3$ —5 Minuten annähernd konstant geworden war, das Thermometer abgelesen, gleich darauf die Flamme ausgedreht und, nachdem die Flüssigkeit abgekühlt war, eine Probe zur Analyse entnommen. Es wurde somit stets die Zusammensetzung, welche die Flüssigkeit bei der abgelesenen Siedetemperatur hatte, genau bestimmt.

Die Gemische wurden hergestellt durch Leiten von trockenem Chlor über reines Jod und durch einmaliges Wägen die Zusammensetzung annähernd bestimmt.

Reines Handelsjod wurde nach Verreiben mit KJ sublimiert und im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt.

Zur Probenahme und Analyse der Gemische gebrauchte ich kleine, an beiden Enden in eine lange Capillare ausgezogene Pipette; sie wurden vorher gewogen, durch Aufsaugen mit 150—300 mg der Flüssigkeit gefüllt, zugeschmolzen und wieder gewogen. Die Analyse geschah so wie beim Brom-Chlor durch Einführen in KJ-Lösung und Titration des Jods mittels Thiosulfat. Sei  $p$  die Anzahl Millimol. Jod und  $y$  das Gewicht des Gemenges in Milligrammen, dann berechnete sich das Gewicht  $x$  des Chlors nach:

<sup>1</sup> Für Beschreibung siehe ATEN, *Zeitschr. phys. Chem.* 54, 55.

$$x = \frac{35.45}{126.97 - 35.45} (126.97 p - y)$$

und

$$\frac{x}{p} = \frac{35.45}{91.52 p} = \text{Atomproz. Chlor.}$$

Bei Gemengen mit mehr als 50 Atomproz. Cl sublimierte das  $\text{JCl}_3$  in so großen Mengen in dem Kühler, daß die Zusammensetzung der Gemische sich schnell änderte und dementsprechend die Siedetemperatur mit ziemlicher Geschwindigkeit stieg. Es wurde bei diesen Gemischen nur sehr kurze Zeit gesiedet; nach dem Löschen der Flamme stieg dann das Thermometer noch  $\frac{1}{2}$ — $1^\circ$ ; ich habe deshalb die mittlere Temperatur zwischen der beim Löschen abgelesenen und der beim Nachsteigen des Thermometers angewiesenen als die richtige angegeben.

Die Flüssigkeit wurde dann schnell bis über ihren Erstarrungspunkt abgekühlt, damit die Zusammensetzung sich nicht mehr änderte. Obwohl die Genauigkeit dieser Punkte nicht so groß ist, wie die der Punkte unter 50 Atomproz. Cl, so stimmen die verschiedenen Versuche doch sehr befriedigend überein, wie aus der Tabelle und der graphischen Vorstellung (S. 377) ersichtlich ist.

Der Endpunkt der Flüssigkeitskurve, wo diese anschließt an die Schmelzkurve des  $\text{JCl}_3$  wurde aus den Beobachtungen von STORTENBEKER abgeleitet; er liegt für 740 mm Druck bei  $63.5^\circ$  und 61.2 Atomproz. Cl in der Lösung. Es ist ein Punkt, wo 3 Phasen nebeneinander im Gleichgewicht sind: nämlich fest  $\text{JCl}_3$ , flüssig 61.2 Atomproz. Cl + 38.8 Atomproz. J und gasförmig 88 Atomproz. Cl + 12 Atomproz. J.

Letzterer Wert wurde ebenfalls aus den Zahlen von STORTENBEKER durch Interpolation berechnet.

Nachstehende Tabelle enthält die Resultate der Versuche.

Mit dieser Flüssigkeitskurve als Grundlage wurde zur Bestimmung der Dampfcurve fortgeschritten. Einige Versuche mit dem beim Chlor-Brom beschriebenen Siedeapparat angestellt, gaben unbefriedigende Resultate wegen der durch das Sieden verursachten Änderung der Zusammensetzung und wegen des langsamen Einstellens des Gleichgewichts zwischen Dampf und Flüssigkeit.

Daher wurde das Sieden aufgegeben und ein anderer Apparat angefertigt, womit es möglich war, bei einer bestimmten Temperatur vorgewärmte Luft durch die Flüssigkeit zu saugen und den so mitgeführten Dampf aufzufangen und zu analysieren.

Tabelle.

Druck 740 mm			
Siedetemperatur <sup>1</sup> in °	Atomproz. Cl in der Flüssigkeit	Siedetemperatur in °	Atomproz. Cl in der Flüssigkeit
184	0	103.5	47.76
149.4	9.3	100.9	48.65
132.5	16.84	100.7	48.44
120.5	23.05	98.0	49.63
120.8	23.57	97.4	49.97
114.2	30.94	89.2	51.29
114.7	30.23	84.2—85.2	51.24
113.8	32.94	81	52.7
111.8	39.15	75.5	54.3
107.0	45.74	74	54.8
104.3	47.60	63.5	61.2
103.9	47.61		

Figur 6 zeigt den Apparat.

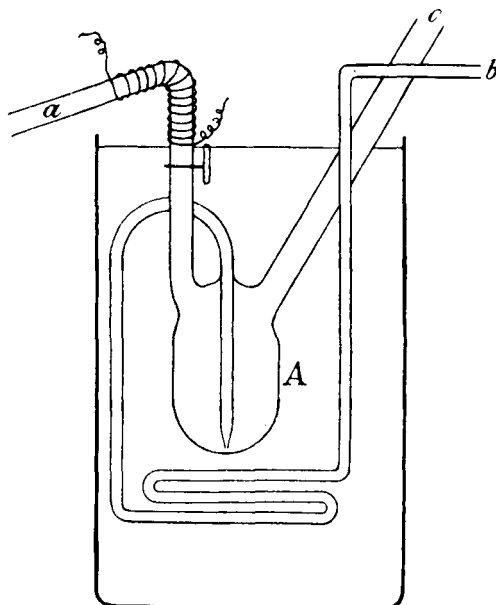


Fig. 6.

Das Gefäß A mit einem Inhalt von  $\pm 40$  ccm enthielt 55—60 g eines Gemisches, dessen Zusammensetzung genau bestimmt wurde;

<sup>1</sup> Der Siedepunkt für reines Jod bei diesem Druck wurde abgeleitet aus den Bestimmungen von RAMSAY und YOUNG. *Chem. Soc.* 49 (1886), 453.

der Siedepunkt dieses Gemisches wurde aus der Siedepunktskurve abgelesen und das Ölbad  $1\frac{1}{2}$ — $1^\circ$  höher erhitzt. Der Kühler mit einem Schliffstück an *c* verbunden und mit Eis versehen, war an seinem oberen Ende in Verbindung mit der konstanten Druckeinrichtung; das Seitenrohr *a*, zur Abfuhr des Dampfes und mit elektrischer Heizung versehen, war mit einem mit KJ-Lösung gefüllten und vorher gewogenen LIEBIGschen Apparat verbunden, welchem ein ebenfalls gewogenes Chlorcalciumröhrchen folgte, das mit der Wasserluftpumpe verbunden war; das spiralförmige Rohr *C* (in der Figur schematisch angegeben) diente zur Luftzufuhr.

Kurz gefast wurde also annähernd bei der Siedetemperatur des Gemisches (wegen dem Verlust an  $\text{JCl}_3$ , das wieder in den Kühler sublimierte, wurde die Temperatur etwas höher genommen als mit der Anfangskonzentration übereinstimmte) Dampf aus dem Innern der Flüssigkeit abdestilliert, also wahrscheinlich mit ihr im Gleichgewicht.

Um die Änderung der Zusammensetzung so viel wie möglich zu reduzieren wurde der Apparat nur kurze Zeit,  $\pm 15$  Minuten, in dem vorher auf die Siedetemperatur erhitzten Ölbad gelassen und dann sofort Dampf herausgesogen; dazu wurde der Kühler abgeschlossen, an *a* gelinde gesogen und der Glashahn in *a* kurze Zeit geöffnet; in 10—15 Sekunden war die Destillation abgelaufen und 500 bis 700 mg Dampf überdestilliert. Es wurden darauf das Chlorcalciumröhrchen und der LIEBIGsche Apparat (dieser verschlossen) gewogen und der aufgefangene Dampf analysiert. Ebenfalls wurde eine Probe der Flüssigkeit entnommen und analysiert.

Es stellte sich hierbei heraus, daß auch jetzt noch die Konzentrationsänderungen ziemlich beträchtlich waren; daher wurde nach der Destillation die Flüssigkeit so schnell wie möglich abgekühlt und die nach dem Versuch bestimmte Zusammensetzung als die zum Dampf gehörige betrachtet und dementsprechend in die graphische Vorstellung eingetragen.

Nur bei den zwei letzten Versuchen, mit mehr als 50 Atomproz. Cl, wurde der Mittelwert genommen, weil hierbei auch nach der Dampfentnahme noch  $\text{JCl}_3$  entwichen war. — Die Genauigkeit von diesen beiden Versuchen konnte wegen dem steilen Verlauf der Flüssigkeitskurve zwischen 50 und 55 Atomproz. Cl nicht groß sein.

Die beträchtlichen Unterschiede in der Dampfzusammensetzung und der Siedetemperatur in Betracht genommen, welche sehr kleine

Änderungen der Flüssigkeitszusammensetzung schon mit sich führten, macht die Ergebnisse jedoch ziemlich befriedigend.

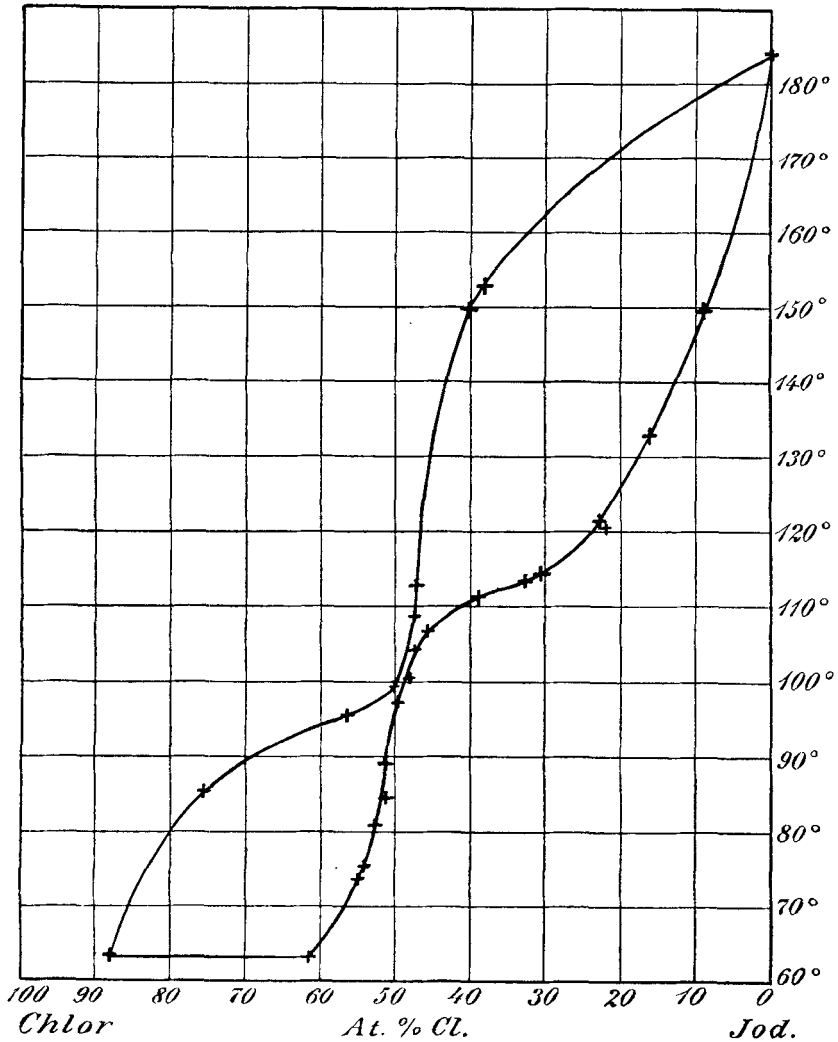


Fig. 7.

Übersehen wir jetzt die Resultate der gesamten Versuche, in der graphischen Vorstellung, Fig. 7, niedergelegt, so ergibt sich, daß das flüssige  $\text{JCl}$  nicht nur bei  $27^\circ$ , wie STORTENBEKER aus der Schmelzkurve bewiesen hat, sondern auch bei etwa  $100^\circ$  und überdies im Dampfzustande bei dieser Temperatur nur sehr schwach

Tabelle.

Temperatur des Bades in °	Atomproz. Chlor		
	in der Flüssigkeit		im Dampf
	vorher	nachher	
153		8.0	38.24
148.5		9.1	41.09 und 40.09
114	35.1	33.4	47.0
107	44.9	43.04	47.3
98.5	49.60	49.17	50.0
85.5	52.46	50.7	75.8
95.5	50.88	50.02	56.7

dissoziiert ist. — Das starke Auseinanderweichen der Kurven bei zunehmendem Überschufs an Chlor oder Jod ist die natürliche Folge des grossen Unterschiedes zwischen den Siedepunkten von  $\text{JCl}$  einerseits und  $\text{J}_2$  andererseits.

Die Frage nach der Dissoziation des  $\text{JCl}_3$ -Dampfes ist jetzt so zu beantworten, dafs dieser sich völlig in  $\text{JCl} + \text{Cl}_2$  zerlegt.

### Übersicht der Verhältnisse aller Halogenenpaare.

Wir sind jetzt über die Eigenschaften der Halogenenpaare Jod-Chlor, Jod-Brom und Brom-Chlor völlig aufgeklärt, ausserdem ist in den letzten Jahren durch Arbeiten von MOISSAN<sup>1</sup> und seinem Schüler LEBEAU<sup>2</sup> und von den Engländern GORE,<sup>3</sup> MAC IVOR<sup>4</sup> und PRIDEAUX<sup>5</sup> das Verhalten vom Fluor zu den anderen Halogenen bekannt geworden.

MOISSAN hat gefunden, dafs Fluor, im Überschufs über trockenes Jod geleitet, sich damit zu einer farblosen Flüssigkeit von der Formel  $\text{JF}_5$  vereinigt, welche bei  $+8^\circ$  fest wird und bei  $97^\circ$  unverändert siedet; erst zwischen 400 und  $500^\circ$  zersetzt sich der Dampf; mit Wasser entstehen  $\text{J}_2\text{O}_5$  und  $\text{HF}$ .

LEBEAU hat Fluor über Brom geleitet und erhielt eine ebenfalls farblose Flüssigkeit, die bei  $5^\circ$  fest wurde und bei 130 bis

<sup>1</sup> *Compt. rend.* **135**, 563.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* **141**, 1018; **143**, 425 und *Ann. Chim. Phys.* [8] **9**, (1906), 241.

<sup>3</sup> *Chem. News.* **24**, 291.

<sup>4</sup> *Chem. News.* **32**, 239.

<sup>5</sup> *Journ. Chem. Soc.* **1906**, 316.



140° siedete, also höher als die beiden Komponenten. Bei der Analyse fand er die Zusammensetzung  $\text{FBr}_3$ . Sie scheint weniger stabil zu sein als  $\text{JF}_5$ , denn sie raucht an der Luft und färbt sich dabei orangegelb; überdies ist sie fast ebenso reaktionsfähig wie das Fluor selbst.

Mit Jod wird unter Glüherscheinungen das Brom ersetzt und es entsteht  $\text{JF}_5 + \text{Br}$ .

Zuletzt hat LEBEAU noch Fluor und Chlor bei niedriger Temperatur (unterhalb  $-40^\circ$ ) in verschiedenen Verhältnissen zusammengebracht und weiter abgekühlt; von MOISSAN war früher schon gefunden, daß sie sich bei höherer Temperatur nicht verbinden; auch bei dieser niedrigen Temperatur lösten sie sich gegenseitig wohl in allen Verhältnissen, aber eine Verbindung war nicht zu isolieren. Bei Abkühlung von stark fluorhaltigen Mischungen krystallisierte unter Entweichen des Fluors fast reines Chlor.

Die Engländer GORE und MAC IVOR befaßten sich nur mit der Bereitung und Untersuchung von  $\text{JF}_5$ , PRIDEAUX bereitete auch  $\text{BrF}_3$ ; alle kamen zu denselben Resultaten wie MOISSAN, weshalb ich nicht weiter darauf eingehen will. Nur möchte ich bemerken, daß eine zusammenfassende Untersuchung über die ganze Reihe der Schmelz- und Siedepunkte der Gemische von F mit Cl, Br und J nicht überflüssig wäre, um sicherzustellen, daß es nicht mehr Verbindungen als die angegebenen gibt und inwieweit dieselben auch in flüssiger und Dampfform existieren.

Soweit unsere Kenntnisse reichen, sind wir jedoch imstande, einen Überblick über das Verhalten aller Halogenenpaare zu geben und wollen dazu die bekannten Daten zusammenstellen und in ihrem Zusammenhang näher betrachten.

Jod	dunkelviolet	bis schwarz
	F <sup>1</sup>	113.6°—113.8°, S 185.5°, SG 4.95;
	mit Brom:	
JBr	dunkel	bis schwarz
	F	scharf 40—41°, S $\pm 116^\circ$ , D größtenteils dissoziiert, SG 4.416,
	$\text{J}_f + \text{Br}_f = \text{JBr}_f + 1.2 \text{ cal};$ (BERTHELOT)	

<sup>1</sup> F = Schmelzpunkt.  
S = Siedepunkt.

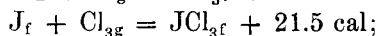
SG = Spec. Gewicht.  
D = Dampf.

f = fest.  
fl = flüssig.  
g = gasförmig.

mit Chlor:

**JCl**            dunkel rotbraun  
F scharf 27.2°, S 97.4°, SG. 3.2, D wenig dissoziiert,  $J_f + Cl_g = JCl_f + 5.8 \text{ cal}$ ; (THOMSEN)

**JCl<sub>3</sub>**            orange  
F 101° bei 16 Atm. Druck, sehr flüchtig, D total dissoziiert, SG 3.11;



(BERTHELOT)

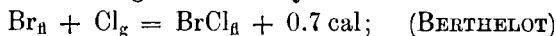
mit Fluor:

**JF<sub>5</sub>**            farblos  
F 8°, S 97°, D bei 400—500° dissoziiert, SG 3.5;

**Brom**            braun  
F — 7.3°, S 58.7°, SG 3.187;

mit Chlor:

Keine Verbindung. — Mischkrystalle.



mit Fluor:

**BrF<sub>3</sub>**            farblos  
F 5°, S 130—140°, D wahrscheinlich dissoziiert;

**Chlor**            gelb  
F — 102°, S — 33.6°, SG<sub>n</sub> 1.47 bei 0°;

mit Fluor:

Keine Verbindung, keine Mischkrystalle, flüssig mischbar;

**Fluor**            farblos (flüssig blafsgelb)  
F — 223°, S — 187°.

Es fällt sofort auf, dafs nur diejenigen der Halogene stabilere Verbindungen einzugehen vermögen, welche im System der Elemente und daher auch in Eigenschaften sich nicht sehr nahe stehen.

Jod und Fluor, welche sich im System in der größten Entfernung befinden und in allen ihren elementaren Eigenschaften grofse Unterschiede aufweisen, bilden die meist stabile Verbindung JF<sub>5</sub>, welche die einzige bis jetzt bekannte unverändert destillierbare

ist, und worin die Eigenschaften der beiden Komponente: Farbe des Jods, Flüssigkeit und grofse Reaktionsfähigkeit des Fluors sich gegenseitig am meisten beeinflusst haben.

Das Jod vertritt hier die Stelle eines Metalles; nach der Theorie von ABEGG<sup>1</sup> über die polare Natur der Elemente bindet es hier mit seinen fünf schwachen positiven Valenzen das stark negative einwertige Fluor.

Jod und Chlor, welche sich schon viel näher stehen, haben noch die Eigenschaft, zwei Verbindungen zu geben.  $\text{JCl}_3$ , welches im Dampf total dissoziiert ist und sich in Flüchtigkeit mehr dem Chlor nähert, und  $\text{JCl}$ , welches nicht unverändert destillierbar ist (also schwächere Verbindung als  $\text{JF}_5$ ) und im ganzen Charakter dem Jod nahe steht.

Das  $\text{JBr}$  wäre vielleicht noch am besten aufzufassen als ein Übergang zwischen Mischkrystall und Verbindung; seine Eigenschaften als Schmelz-, Siedepunkt, Dichte, Farbe liegen zwischen denen seiner beiden Komponenten, mit welchen es kontinuierliche Reihen Mischkrystalle gibt. Es formt einen natürlichen Übergang zu den Gemengen von Chlor und Brom, welche nur noch Mischkrystalle bilden, ohne den scharfen Schmelzpunkt bei der Zusammensetzung von 50 Atomproz. Cl.

Interessant in dieser Hinsicht ist die Vergleichung der Siedekurven von den Systemen Jod-Chlor, Jod-Brom und Brom-Chlor. Die Kurven beim  $\text{JCl}$ , fast ganz einander berührend, weichen beim  $\text{JBr}$  schon beträchtlich auseinander und bilden bei 50 Atomproz. Br und Cl den gröfsten Abstand. Auch hier hat man also einen allmählichen Übergang von der stabilen Verbindung über die dissoziierte Verbindung zu den Mischkrystallen.

Aus den Unterschieden zwischen Jod-Brom- und Brom-Chlor-Gemengen scheint es gerechtfertigt, den Schlufs zu ziehen, dafs Cl und Brom sich in ihren elementaren Eigenschaften näher stehen als Jod und Brom; oder, wie ABEGG<sup>2</sup> es ausdrückt, mehr homöopolar sind.

Brom und Fluor, welche weiter auseinander stehen als Brom und Chlor und weniger weit als Jod und Fluor, bilden die Verbindung  $\text{BrF}_3$ , worüber nur soviel bekannt ist, dafs man sagen kann, dafs sie weniger stabil ist als  $\text{JF}_5$ . Schliesslich haben wir noch das

---

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 39, 344.

<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. 50, 309.

Paar Chlor und Fluor, welche sich wieder sehr nahe stehen und keine Verbindung bilden und sogar, wie es scheint, keine Mischkrystalle.

Es scheint demnach, wie aus untenstehender Aufzählung ersichtlich ist, dafs zwischen zwei aufeinanderfolgenden Halogenen das Verbindungsstreben zwischen F und Cl am kleinsten, zwischen Br und J am grölsten ist.

Fluor und Chlor, weder Verbindung noch Mischkrystalle,  
wahrscheinlich ein Eutektikum;

Chlor und Brom, nur Mischkrystalle;

Brom und Jod, Mischkrystalle und Verbindung.

*Amsterdam, Universitätslaboratorium.*

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Dezember 1906.

---