

Mittheilungen.

330. T. Carnelley: Ueber die Schmelzpunkte von Chlor- und Bromberyllium.

(Eingegangen am 21. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der klassischen und höchst interessanten Mittheilung der HHrn. Nilson und Pettersson über die Dampfdichte des Chlorberylliums (diese Berichte XVII, 987) findet sich folgende Angabe:

»Der Schmelz- und Kochpunkt (des Chlorberylliums) liegt viel niedriger, als gewöhnlich angenommen wird. Carnelley hat bekanntlich den Schmelzpunkt dieses Chlorids durch Experiment = 585 bis 617^o, durch Berechnung = 547 bis 597^o bestimmt. Da wir bei der Darstellung immer Plattingefässe anwenden mussten, hatten wir nicht Gelegenheit, den Eintritt des Schmelzens genau zu beobachten; wir werden aber in dem Folgenden zeigen, dass wir die Dampfdichte des Chlorids unter gewöhnlichem Druck bei Temperaturen bestimmt haben, welche 100—150^o niedriger als der von Carnelley berechnete oder experimentell gefundene Schmelzpunkt liegen.«

Es ist wohl bekannt, dass manche Substanzen, wie Jod, Benzoësäure, Campher, Arsentrioxyd, bei Temperaturen verdampfen oder sublimiren, welche beträchtlich unter ihrem Schmelzpunkte liegen. Wenn demnach die Dampfdichte des Chlorberylliums bei einer so niedrigen Temperatur wie 490^o bestimmt wird, so ist hiermit noch nicht der zwingende Beweis geführt, dass dasselbe unterhalb dieser Temperatur schmilzt. Bei den Schmelzpunktsbestimmungen des Chlorberylliums, welche ich vor fünf Jahren ausführte, liessen mich einige Beobachtungen annehmen, dass Schmelz- und Siedepunkte dieser Substanz nahe aneinander liegen, derart dass sich das Chlorberyllium wahrscheinlich in nicht unerheblichem Maasse bei langsamem Erhitzen vor der Schmelzung verflüchtigen wird. Dies würde mit den Resultaten übereinstimmen, welche die HHrn. Nilson und Pettersson bei 490 und 520^o erhalten haben, denn sie sagen, dass das Chlorberyllium sich hierbei nur sehr langsam verflüchtigt, was auch geschehen würde, während es bei einer Temperatur in Dampf verwandelt wird, welche etwas unter seinem Schmelzpunkt liegt, dessen unterste Grenze von mir bei 585^o gefunden und als bei 547^o liegend berechnet wurde. Chlorberyllium scheint seine normale Dichte (= BeCl₂) bei etwa 700^o C. zu erlangen, oder etwa 110^o höher, als der von mir gegebene Schmelzpunkt beträgt. Es war das zu erwarten, wenn meine An-

nahme richtig ist, dass Schmelz- und Siedepunkt von Chlorberyllium nahe bei einander liegen.

Zu der Zeit, als ich die Schmelzpunktsbestimmungen von Chlor- und Bromberyllium veröffentlichte (vergl. Proc. Roy. Soc. 1879 und auch in Gemeinschaft mit Prof. Carleton Williams Chem. Soc. Journ. 1880, 126), hatte ich nicht für nöthig erachtet, ganz detaillirte Angaben zu machen. Ich halte es indessen jetzt für gut, den folgenden Auszug aus meinem Notizbuch vor fünf Jahren, soweit er sich auf vorliegende Frage bezieht, der Veröffentlichung zu übergeben.

Eine geringe Menge von rohem Chlorberyllium war mir gütigst von Hrn. Professor Roscoë überlassen. Es war durch Ueberleiten von Chlor über ein Gemisch von Oxyd und Kohle dargestellt. Das rohe Chlorid schien beim Erhitzen im zugeschmolzenen Capillarrohre etwas früher als PbCl_2 (Schmp. 498°) zu schmelzen. Auf ähnliche Weise mit TlCl verglichen, schien es bei genau derselben Temperatur zu schmelzen wie dieses, d. h. bei 439° . Zum Theil schmolz es auch, wenn man das zugeschmolzene Capillarrohr den Dämpfen siedenden Schwefels aussetzte (447°). Dies fand indessen nicht in dem Dampf von Arsenijodid ($394\text{—}414^\circ$) statt, auch nicht in dem Dampf von Antimonijodid ($414\text{—}427^\circ$); es schrumpfte hierbei nur ein. Das rohe Chlorberyllium zersetzte sich beim Schmelzen beträchtlich unter Zurücklassung von Oxyd (wahrscheinlich in Folge der Gegenwart von Luft und geringer Feuchtigkeit), während das unzersetzte Chlorid sublimirte. Wurde diese Sublimation im verschlossenen Capillarrohre vorgenommen, so zersetzte sich das sublimirte Chlorid bei erneutem Erhitzen nicht wieder, sondern destillirte, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Das derart sublimirte Chlorid schmolz höher wie $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (585°), aber niedriger als NaPO_3 (617°). Es schien bei genau derselben Temperatur zu schmelzen wie Cu_2J_2 (601°). In dem Dampf von siedendem Schwefel schmolz es nicht.

Hr. W. E. Kay, welcher für Hrn. Prof. Roscoë etwas reines Berylliumchlorid darstellte, destillirte wiederholt rohes Chlorid, bis es sublimirte, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Das so bereitete Berylliumchlorid, von welchem mir Hr. Roscoë einen Theil gütigst überliess, schmolz zwischen $585\text{—}617^\circ$ (s. o.) und zwar dem Anscheine nach bei genau derselben Temperatur wie Cu_2J_2 (601°)¹⁾. Diese Probe von sublimirtem Chlorid gab bei der Analyse die folgenden Resultate:

1) Die Vergleichsbestimmungen liessen sich leicht ausführen, indem man die im verschlossenen Röhrchen befindlichen Substanzen in ein Bad von schmelzendem Chlorzink bei verschiedenen Temperaturen tauchte und darauf beobachtete, welche von beiden schmolz.

I. Von Hrn. W. E. Kay analysirt:

Substanz 0.3285.

BeO erhalten 0.1074 = 11.93 pCt. Be.

II. Von mir selbst analysirt:

Substanz 0.163.

BeO erhalten 0.054 = 12.09 pCt. Be.

AgCl erhalten	0.5640	}	= 88.90 pCt. Cl.
Ag	» 0.0164		

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
Be	11.47	11.93	12.09 pCt.
Cl ₂	88.53	—	88.90 »

Der Grund, weshalb das rohe Berylliumchlorid leichter schmolz als das gereinigte Produkt, lag wahrscheinlich darin, dass demselben noch etwas Feuchtigkeit anhing.

Die oben angeführten Analysen sind nicht so genau, wie man es eigentlich wünschen sollte, da der Chlorgehalt höchst wahrscheinlich zu hoch ausgefallen ist; indessen konnte ich dieselben nicht mit anderer Substanz wiederholen, da es mir an Material dazu fehlte. Nichtsdestoweniger genügen sie, um zu zeigen, dass das Berylliumchlorid wirklich rein war.

Was den Schmelzpunkt des Berylliumbromids anbelangt, so enthält mein Notizbuch Folgendes: »Dargestellt durch Ueberleiten von Brom über ein Gemisch des Oxydes und Zuckerkohle bei Rothglühhitze sublimirte es in langen, weissen Nadeln. Es ist leicht zerfließlich. Im Dampfe von siedendem Schwefel (447°) schmilzt es nicht, aber sublimirt hierbei. Es schmilzt auch nicht in dem Dampfe von siedendem Wismuthbromid (Siedepunkt 454—498°).

Es schmilzt höher als	Tl ₄ V ₂ O ₇	(454°).
»	»	PbCl ₂ (498°).
»	»	AgJ (527°).
»	»	Na ₂ B ₄ O ₇ (561°).
»	»	Ag ₄ P ₂ O ₇ (585°).
»	» niedriger als	Na ₂ PO ₃ (617°).

Es schmilzt bei genau derselben Temperatur wie Cu₂J₂ (601°). Beim Erhitzen der obigen Probe des Bromids in verschlossener Capillarröhre sublimirte es unter Zurücklassung einer geringen Menge Oxyd, das sublimirte destillirte dann aber bei erneutem Erhitzen völlig über. Das sublimirte Bromid schmolz bei derselben Temperatur wie Cu₂J₂ (601°). Beim Vergleich von Berylliumbromid mit Berylliumchlorid schienen beide fast genau bei derselben Temperatur zu schmelzen, doch schien der Schmelzpunkt des Chlorids in etwas höher zu liegen

als der des Bromids. Berylliumbromid schmilzt demnach zwischen $585-617^{\circ}$ oder etwa bei 601° . (Berechnet bei $529-547^{\circ}$.)

Das Bromid scheint leichter flüchtig als das Chlorid. Wurde das erstere in einem trocknen Luftströme erhitzt, so sublimirte es in weissen Nadeln unter Hinterlassung einer grossen Oxydmenge und entwickelte eine beträchtliche Quantität freien Broms; ein Beweis, dass sich das Bromid an der Luft theilweise in Oxyd und freies Brom zersetzt, während ein Theil unzersetzt destillirt.«

In einer demnächst in dem Philos. Magaz. erscheinenden Mittheilung werde ich die Berechnungsweise der Schmelz- und Siedepunkte der Halogenverbindungen der Elemente mit Hülfe des periodischen Gesetzes und der Grenzbestimmungsmethode genau beschreiben und detaillirt auseinandersetzen, welche Hülfe die Kenntniss dieser Constanten bei der Bestimmung der Stellung eines Elementes in der allgemeinen Classification gewährt. Es ist deshalb unnöthig, hier näher darauf einzugehen.

Hr. O'Shea und ich versuchten längere Zeit hindurch, die Dampfdichte einer flüchtigen Berylliumverbindung zu bestimmen. Indessen hatten wir bei den Versuchen mit dem Methylat und Aethylat ebenso wenig wie die HHrn. Nilson und Pettersson hierbei den gewünschten Erfolg. Wir sind jetzt mit dem Chlorid beschäftigt, und hoffen wir, im Verlauf des Juni diesen Theil unserer Arbeit zu vollenden. Indem wir in einer Stickstoffatmosphäre unter vermindertem Drucke operiren, wodurch die Anwendung einer niedrigen Temperatur ermöglicht ist, hoffen wir, eine Zersetzung des Chlorids resp. die ätzende Wirkung desselben auf das Glas zu vermeiden.¹⁾

Es wäre sehr interessant, wenn die HHrn. Nilson und Pettersson den Schmelzpunkt und wenn möglich auch den Siedepunkt des reinen, nach ihrer Methode dargestellten Berylliumchlorids bestimmen wollten.

University College, Dundee, 16. Mai 1884.

¹⁾ Seit der Einreichung vorstehender Mittheilung sind diese Versuche nun von mir ausgeführt, indessen mit negativem Erfolg. Es ergab sich, dass das Berylliumchlorid selbst unter einem Druck von $\frac{1}{2}$ Atmosphäre und bei einer Temperatur von 600° (d. h. 100° niedriger als sie die Herren Nilson und Pettersson für die Dampfdichte BeCl_2 fanden) zersetzt war, da sich hierbei Chlor entwickelte und das Glas angegriffen wurde.