

## 197. G. Fröhlich und W. Jost: Beobachtungen an Brommonochlorid\*)

[Aus dem Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt]

(Eingegangen am 16. Juni 1953)

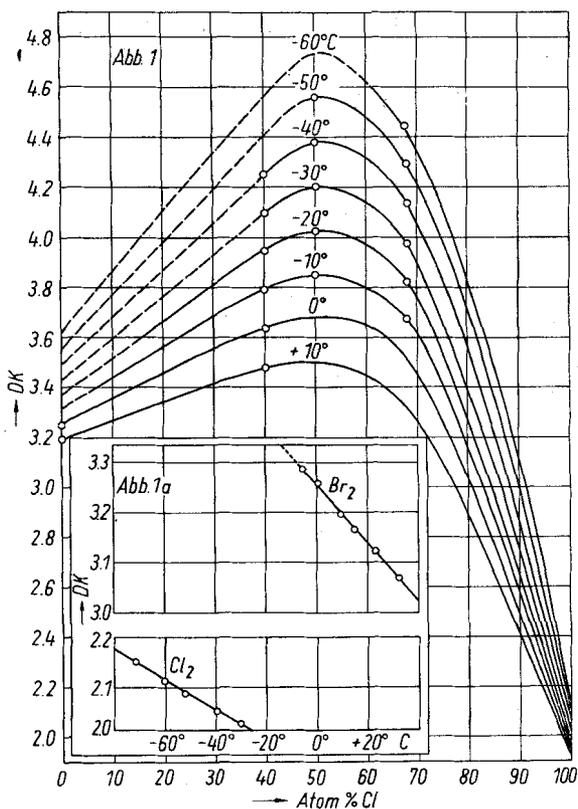
In Mischungen von Brom und Chlor zeigt der Verlauf der Dielektrizitätskonstante starke Abweichungen von der Mischungsregel in dem Sinne, daß die Dielektrizitätskonstante der Mischungen zu hoch ist, verursacht durch das Dipolmoment der in beträchtlicher Konzentration anwesenden Verbindung BrCl.

Die Verbindung BrCl ist in gasförmigen Brom-Chlor-Mischungen sowie in Lösungen in beträchtlicher Konzentration anwesend; es lassen sich auch eine Anzahl physikalischer Konstanten, u. a. die Gleichgewichtskonstante für die Bildungsreaktion ermitteln<sup>1)</sup>. Jedoch gelingt die Isolierung reinen Brommonochlorids nicht, da die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung zu groß ist. Ziel unserer Arbeit war gewesen, durch Fraktionieren bei tiefer Temperatur reines BrCl zu isolieren. Dies ist uns bis jetzt noch nicht gelungen, da zwar die Trennleistung der benutzten Kolonne ausreichte, die Destillationsgeschwindigkeit aber noch zu klein war. Hier sollen einige Beobachtungen mitgeteilt werden, die sich im Lauf der Untersuchungen ergaben.

Wir haben u. a. Dielektrizitätskonstanten flüssiger Chlor-Brom-Mischungen bestimmt (mit einer Apparatur von Dr. Slevogt, unter Benutzung eines selbstgebauten Kondensators). Der Verlauf (Abbild. 1) zeigt, daß BrCl ein Dipolmoment besitzt. Die Dielektrizitätskonstanten der Mischungen liegen weit über den nach der Mischungsregel berechneten Werten, außerdem ist ihre Temperaturabhängigkeit größer als bei den reinen Komponenten (Abbild. 1a). An den gleichen Mischungen wurden Dichtemessungen ausgeführt (Tafel 1 und 2). Man berechnet für BrCl ein Dipolmoment von 0.6 Debye, nicht sehr genau, da es sich um konzentrierte Mischungen handelt. Es wurde besonders darauf geachtet, ob bei der Messung der Dielektrizitätskonstanten Zeiteffekte auftreten. Dies war jedoch unter unseren Versuchsbedingungen nicht der Fall. Wir erwarten, daß die Messung der Dielektrizitätskonstanten gasförmiger Mischungen eine gute Methode zur Verfolgung der Reaktionsgeschwindigkeit abgeben wird, besser als die Messung der Lichtabsorption; denn die Reaktion ist lichtempfindlich.

\*) Herrn E. Weitz zum 70. Geburtstag gewidmet.

<sup>1)</sup> B. J. Karsten, Z. anorg. allg. Chem. **53**, 372 [1907]; L. W. Andrews u. H. A. Carlton, J. Amer. chem. Soc. **29**, 688 [1907]; A. E. Gillam u. R. A. Morton, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **124**, 604 [1929]; H. Lux, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1156 [1930]; G. S. Forbes u. R. M. Fuoss, J. Amer. chem. Soc. **49**, 142 [1927]; S. Barrat u. C. P. Stein, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **122**, 582 [1929]; J. T. M. Gray, u. D. W. G. Style, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **126**, 603 [1930]; W. Jost, Z. physik. Chem., Abt. A **153**, 147 [1931]; W. Jost, Z. physik. Chem., Abt. B **14**, 413 [1931]; H. Cordes u. H. Sponer, Z. Physik **79**, 170 [1932]; C. M. Blair u. D. M. Yost, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4489 [1933]; H. G. Vesper u. G. K. Rollefson, J. Amer. chem. Soc. **56**, 620 [1934]; G. Brauer u. E. Victor, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**, 508 [1935]; K. Jellinek u. H. Schütza, Z. anorg. allg. Chem. **227**, 52 [1936]; H. Schütza, Z. anorg. allg. Chem. **239**, 245 [1938]; C. M. Beeson u. D. M. Yost, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1432 [1939]; K. Butkow, Reueil Trav. chim. Pays-Bas **67**, 551 [1948]; D. F. Smith, M. Tidwell u. D. V. P. Williams, Physic. Rev. **79**, 1007 [1950]; A. J. Popov u. J. J. Mannion, J. Amer. chem. Soc. **74**, 222 [1952].



Abbild. 1. Dielektrizitätskonstanten von Brom-Chlor-Mischungen als Funktion der Zusammensetzung für verschiedene Temperaturen

Abbild. 1a. Dielektrizitätskonstanten von flüssigem Chlor und Brom als Funktion der Temperatur

Tafel 1. Dichte von Chlor-Brom-Mischungen

Zusammensetzung	40 Atom-% Chlor					50 Atom-% Chlor					68 Atom-% Chlor				
Temperatur °C	-50°	-40°	-30°	-20°	-10°	-50°	-40°	-30°	-20°	-10°	-50°	-40°	-30°	-20°	-10°
Dichte g · cm <sup>-3</sup>	2.65 <sub>0</sub>	2.62 <sub>2</sub>	2.60 <sub>3</sub>	2.58 <sub>3</sub>	2.55 <sub>2</sub>	2.47 <sub>1</sub>	2.45 <sub>3</sub>	2.43 <sub>2</sub>	2.41 <sub>0</sub>	2.38 <sub>2</sub>	2.15 <sub>0</sub>	2.13 <sub>3</sub>	2.10 <sub>2</sub>	2.08 <sub>0</sub>	2.06 <sub>2</sub>

Tafel 2.

Dichte und Dielektrizitätskonstante von Chlor      Dichte und Dielektrizitätskonstante von Brom

Temperatur °C	D.K.	Dichte g · cm <sup>-3</sup>	Temperatur °C	D.K.	Dichte g · cm <sup>-3</sup> 2)
-70°	2.142	1.638	0°	3.255	3.187
-60°	2.113	1.618	+10°	3.197	3.153
-50°	2.083	1.596	+20°	3.139	3.119
-40°	2.054	1.575	+30°	3.080	3.085
-30°	2.024	1.555			

2) L. W. Andrews u. H. A. Carlton, J. Amer. chem. Soc. 29, 688 [1907].