

# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

70. Jahrg. Nr. 6. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 1163–1458 — 9. Juni.

## 208. Robert Schwarz und Martin Schmeißer: Über ein neues Oxyd des Broms der Formel $\text{BrO}_2$ , I. Mitteil.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]  
(Eingegangen am 17. April 1937.)

Bromoxyde sind im Gegensatz zu den Oxyden der homologen Elemente sehr schwierig darstellbar und äußerst unbeständig. Während beispielsweise das Chloroxyd  $\text{Cl}_2\text{O}$  schon vor mehr als 100 Jahren (Balard 1834) dargestellt werden konnte, ist das entsprechende  $\text{Br}_2\text{O}$  bisher noch nicht in Substanz rein erfaßt worden. Seine Existenz ist erst 1930 von Zintl und Rienäcker<sup>1)</sup> nachgewiesen worden, die es zu 4.3% neben 95.7% Brom bei der Umsetzung zwischen  $\text{HgO}$  und  $\text{Br}_2$  erhielten. In Konzentrationen bis zu 50% vom Gesamtbromgehalt konnten es in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff W. Brenschede und H. J. Schumacher<sup>2)</sup> darstellen. Ihnen gelang auch der Nachweis der Formel  $\text{Br}_2\text{O}$  durch Messungen der Extinktion und der Gefrierpunktniedrigung. Das einzige bisher isolierte und analysierte Oxyd ist das von B. Lewis und H. J. Schumacher<sup>3)</sup> 1928 durch Einwirkung von Ozon auf Brom erhaltene  $\text{Br}_3\text{O}_8$ . Dieses ist fest, weiß, kristallin, aber erst unterhalb  $-80^\circ$  beständig.

Gestützt auf die günstigen Erfahrungen, die wir mit der Glimmentladung als präparativem Hilfsmittel zur Gewinnung sehr labiler Oxyde von Nichtmetallen machten — es sei hierbei an das Schwefeltetroxyd und das Stickstoffperoxyd  $\text{NO}_3$  erinnert — unternahmen wir den Versuch, nach dieser Methode Brom und Sauerstoff miteinander umzusetzen. In der Tat gelang es uns, auf diesem Wege zu einem neuen Oxyd des Broms, dem  $\text{BrO}_2$  zu gelangen.

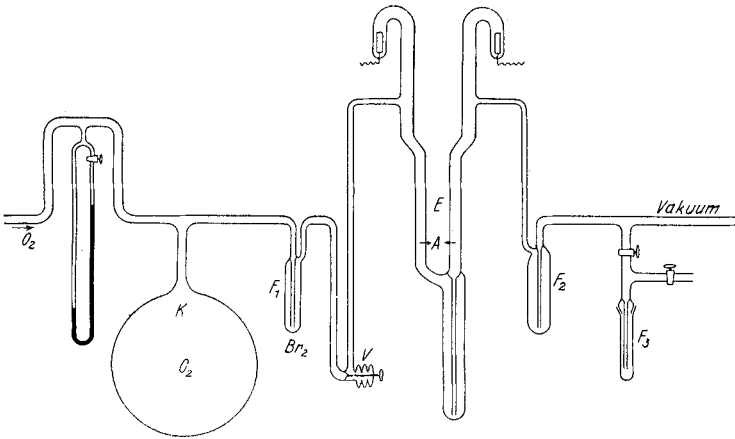
Die Darstellung des Oxydes in guter Ausbeute steht im engsten Zusammenhang mit der Form des Entladungsrohres und der Temperatur des Reaktionsraumes. Schickt man ein Gemisch von Brom und Sauerstoff durch das übliche U-förmige Entladungsrohr und friert hinter diesem aus dem Gemisch in tiefgeköhlten Fällen die kondensierbaren Produkte aus, so erhält man kein Bromoxyd. Erst wenn man das Entladungsrohr selbst in seinem unteren Teile, der zweckmäßig wie eine Ente geformt ist, mit flüssiger Luft kühlt, erhält man neben unumgesetztem Brom und häufig

<sup>1)</sup> B. 63, 1098 [1930].

<sup>2)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 226, 370 [1936].

<sup>3)</sup> Ztschr. phys. Chem. (A) 138, 462 [1928].

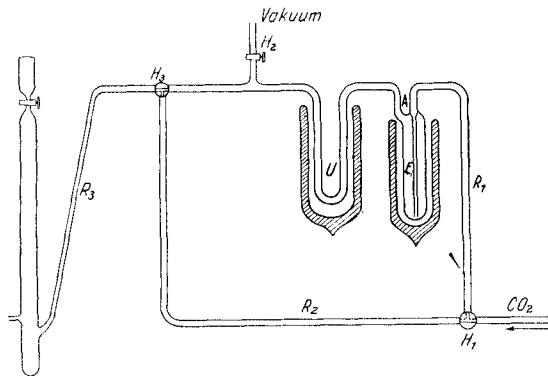
größeren Mengen Ozon ein Bromoxyd von eigelber Farbe, das infolge seiner verhältnismäßig großen Temperaturbeständigkeit durch Abdestillieren des Broms bei  $-30^{\circ}$  gereinigt werden kann. Bei dieser Versuchsanordnung bleiben jedoch die Ausbeuten mäßig. Nach einer größeren Zahl von Versuchen mit immer wieder geänderter Form der Entladungsröhre gelangten wir schließlich zu der in Abbild. 1 wiedergegebenen Apparatur, mit deren Hilfe es möglich war, in kurzfristigen Versuchen reichliche Mengen des Oxyds mit einer Ausbeute von 80%, bezogen auf das angewandte Brom, zu erhalten. Wir stellten weiterhin fest, daß die Bildung von Ozon vollkommen vermieden werden kann, wenn man den Überschuß an Sauerstoff nicht zu groß wählt, sondern mit einem etwaigen Mengenverhältnis Brom : Sauerstoff = 1 : 5 arbeitet.



Abbild. 1.

Anhand von Abbild. 1 sei nunmehr der Gang eines Versuches beschrieben. In der Falle  $F_1$  befindet sich eine Menge von 0.5—1 g reinem Brom (Präparat Kahlbaum, über KBr destilliert und über  $P_2O_5$  getrocknet). Der Sauerstoff wird elektrolytisch aus 30-proz. Kalilauge entwickelt, gereinigt, getrocknet und in einem 25 l fassenden Vorratskolben K aufgehoben.  $F_1$  wird während des Versuches auf Raumtemperatur gehalten. Der die Bromfalle passierende Sauerstoffstrom belädt sich mit Bromdampf und tritt über das seine Geschwindigkeit regelnde Bodenstein-Ventil V in die Entladungsröhre E, deren Elektroden aus Aluminiumblech bestehen. Dieser Teil der Apparatur wird während des Versuches durch einen Ventilator mit Luft gekühlt. Die Entladung wurde mit einer Spannung von 6000 Volt bei einer Stromstärke von 100 mAmp. betrieben. Der untere Teil der Entladungsröhre ist als Ausfriertasche gestaltet und wird mit flüssiger Luft gekühlt, so daß die Entladung für eine längere Strecke ihren Weg durch die tiefgekühlte Röhre nehmen muß. Hier setzt sich nun neben dem nicht umgesetzten Brom das Oxyd ab. Kleine Mengen von Brom werden ebenso wie noch etwa gebildetes Ozon in der Falle  $F_2$  kondensiert. Unter Benützung einer rotierenden Ölpumpe mit großer Saugleistung läßt sich ein Versuch bei Anwendung von 0.5 g Brom in  $1\frac{1}{2}$  Stdn. zu Ende führen. Etwa gebildetes Ozon wird mit

Hilfe eines Kältebades von  $F_2$  nach  $F_3$  überdestilliert.  $F_3$  wird nach Herstellung von Normaldruck abgenommen, beiseite gelegt und unter Beobachtung von Sicherheitsmaßnahmen zur Zerstörung des Ozons auf Raumtemperatur gebracht. Der untere Teil von E wird nunmehr durch ein Kältebad bis auf  $-30^\circ$  erwärmt und  $F_2$  mit flüssiger Luft gekühlt, so daß das umgesetzte Brom von E nach  $F_2$  abdestilliert. Zur Entfernung der letzten Anteile absorbierten Broms beläßt man E noch weitere 2 Stdn. in dem Kältebade. Darauf wird auf  $-80^\circ$  gekühlt, mit Sauerstoff auf Normaldruck gebracht, bei A abgeschnitten und an die in Abbild. 2 dargestellte Analysen-Apparatur angeschmolzen.



Abbild. 2.

Das Bromoxyd stellt einen festen, etwa eigelb gefärbten Körper dar. Es besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich bei einer um  $0^\circ$  liegenden Temperatur spontan in lebhafter Reaktion in Brom und Sauerstoff. Auf diese Eigenschaft gründet sich unsere Analysenmethode. Wenn das Oxyd unter gleichzeitigem Arbeiten der Hochvakuumpumpe sehr vorsichtig erwärmt wird, tritt eine anders geartete Zersetzung in dem Sinne ein, daß neben elementarem Brom ein dunkelbrauner und ein weißer Körper gebildet werden. Offenbar vermag sich also das Bromdioxyd im Sinne einer Disproportionierung zu zersetzen, ein Vorgang, der noch genauer zu untersuchen ist, und auf den wir in einer späteren Mitteilung zurückkommen werden.

Die Analysen-Apparatur besteht aus der nunmehr bei A angeschmolzenen, die Substanz enthaltenden Falle E, einem U-Rohr U, einem Azotometer, den Rohrleitungen  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und den 3-Weghähnen  $H_1$  und  $H_2$ .  $H_2$  führt zur Pumpe. Das zum Überdrücken des Sauerstoffs in das Azotometer dienende Kohlendioxyd wird einem luftfreien Kipp-Apparat entnommen und nach Passieren eines Blasenjäblers in die Apparatur eingeleitet. Die Analyse vollzieht sich folgendermaßen: Während über  $R_2$ ,  $H_2$  und  $R_3$  Kohlendioxyd in das Azotometer strömt, wird der Fallenraum über  $H_2$  evakuiert, wobei E und U auf  $-80^\circ$  gekühlt sind. Nach Schließen von  $H_2$  wird das Kältebad um E entfernt, worauf das Bromoxyd bei einer um  $0^\circ$  liegenden Temperatur seine thermische Zersetzung erfährt. Diese erfolgt unter stürmischer Entwicklung von Gasbläschen an der Oberfläche der festen Substanz, wobei gleichzeitig die gelbe Farbe nach rotbraun wechselt. Das ent-

standene Brom läuft in Tropfen die Wand herab, der verdampfende Teil des Broms wird in U kondensiert. Nach vollendeter Zersetzung wird E wieder auf  $-80^{\circ}$  gekühlt, um das Brom einzufrieren. Jetzt wird nach Umstellung von  $H_1$  und  $H_2$  der freigewordene Sauerstoff mit Kohlendioxyd in das Azotometer übergetrieben. Zum Schluß werden E und  $U_1$  abgeschnitten; das in ihnen enthaltene Brom wird jodometrisch bestimmt.

#### Analysenbeispiele.

- 1 a) Sauerstoff: 56.4 ccm (752 mm,  $21^{\circ}$ ) = 2.31 MMole  $O_2$ .  
 b) Brom: 23.4 „  $n_{10}$ -Thiosulfat = 2.34 mg-Atome Br.  
 Atomverhältnis Br : O = 1.00 : 1.97.
- 2 a) Sauerstoff: 38.1 ccm (748 mm,  $20^{\circ}$ ) = 1.56 MMole  $O_2$ .  
 b) Brom: 15.75 „  $n_{10}$ -Thiosulfat = 1.575 mg-Atome Br.  
 Atomverhältnis Br : O = 1.00 : 1.98.

### 209. S. M. Strepkov: Über ein neues Disaccharid „Labiöse“ (Vorläufige Mitteil.).

[Aus d. Universität Samarkand, U.d.S.S.R.]

(Eingegangen am 6. April 1937.)

Aus der Wurzelknolle der Frühlings-Ephemeroide „*Eremostachys labiosa*“ (Ordn. Labiata) konnte ein Zucker gewonnen werden, der auf Grund vorläufiger Untersuchung ein Disaccharid vom Typus der Trehalose darstellt und „Labiöse“ genannt sei. Das Disaccharid krystallisiert aus verd. Alkohol in flachen, vierseitigen mikroskopischen Prismen. Es schmeckt schwach süß, dreht in Wasser  $+140^{\circ}$  ohne Mutarotation und reduziert Fehlingsche Lösung erst nach 8 Min. langem Erhitzen mit verd. Salzsäure auf etwa  $68^{\circ}$ . Das rechtsdrehende Hydrolysat bleibt nach 24-stdg. Aufbewahren rechtsdrehend.

Das Disaccharid besteht offenbar aus einem Molekül Galaktose und einem Molekül Ketose. Mit Hefe ist es nicht vergärbbar.

#### Beschreibung der Versuche.

1) Isolierung: Die trocknen, feingepulverten und gesiebten Wurzelknollen von *Eremostachys labiosa* wurden mit siedendem 96-proz. Alkohol 3—4 Stdn. extrahiert, der alkoholische Auszug abgegossen und der Rückstand nochmals mit heißem Alkohol behandelt. Nach Entfernung des Alkohols im Vakuum wurde der Sirup in Wasser gelöst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt und wieder zum Sirup eingedampft. Durch Vermischen mit viel 96-proz. Alkohol schied sich der Zucker als gelbliches Öl aus, das sich nach dem Abgießen des Alkohols und Trocknen in eine weiße amorphe Masse verwandelte. Nach 3-maliger Umfällung reduzierte der ausgeschiedene Stoff Fehlingsche Lösung nicht mehr. Er wurde in wenig warmem Wasser gelöst und mit 96-proz. Alkohol bis zur beständigen Trübung versetzt. Durch Rühren und weiteren Alkoholzusatz schieden sich im Laufe von 1—2 Tagen