

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg/Pr.

Zur Kenntnis der Bromoxyde

(II. Mitteilung)

Von **Robert Schwarz** und **Heinz Wiele**

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Februar 1939)

Im Jahre 1937 berichteten R. Schwarz und M. Schmeisser¹⁾ über die Darstellung eines neuen Bromoxyds der Formel BrO_2 , das aus den Komponenten in der Glimmentladung unter geeigneten Versuchsbedingungen erhalten wurde. Es wurde damals bereits darauf hingewiesen, daß bei der thermischen Zersetzung dieses Oxyds noch zwei weitere Oxyde, nämlich ein dunkelbraunes und ein weißes, entstehen. Die vorliegende Arbeit setzte sich die Aufgabe, die chemischen Eigenschaften des Bromdioxyds näher zu untersuchen, die günstigsten Darstellungsbedingungen aufzufinden und die bei der thermischen Zersetzung auftretenden neuen Verbindungen zu isolieren und einer genauen Untersuchung zugänglich zu machen. Das letztere ist in bezug auf den dunkelbraunen Körper geglückt. Es gelang die Reindarstellung des Dibrommonoxyds Br_2O .

I.

1. Zur Darstellung des Bromdioxyds

Um mit dem Bromdioxyd handlicher umgehen zu können, erwies es sich als zweckmäßig, die von R. Schwarz und M. Schmeisser angegebene Apparatur in einigen Punkten abzuändern. Die neue Form, die sich in vielen Versuchen bewährt hat, ist in Abb. 1 bildlich wiedergegeben. Als wesentlichste Neuerung enthält sie ein durch die Schiffe S_1 und S_2

¹⁾ R. Schwarz u. M. Schmeisser, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1163 (1937).

auseinandernehmbar gestaltetes Entladungsrohr, wodurch es möglich wurde, nach beendeter Darstellung das in T befindliche Oxyd abzunehmen und weiter zu verarbeiten. Die mit Vakuumm fett gedichteten Schiffe wurden während des Versuchs von außen mit Wasser gekühlt. Eine Abänderung stellt auch die Falle F_1 dar, in deren Oberteil das vorher in kleine Ampullen abgefüllte Brom in gewogener Menge eingebracht wurde, und zwar so, daß die abgeschnittene Spitze der Ampulle, deren Inhalt zuvor eingefroren war, nach unten zeigte. Durch Kühlen des unteren Teiles von F_1 gelangte das Brom beim Auftauen in die Falle. Die Versuchsbedingungen waren die folgenden: 220 Volt Primärspannung, 6000 Volt Sekundär-

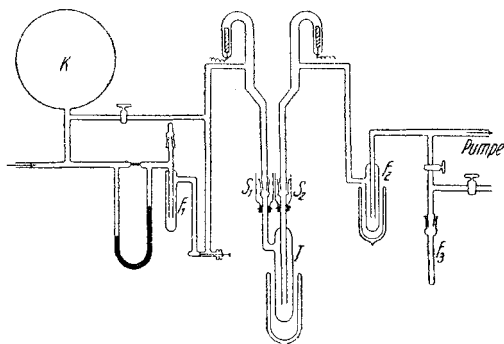


Abb. 1

spannung, Stromstärke primär 1,8—2,2 Amp., sekundär 40 bis 50 Milliamp. Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs 2 Liter pro Stunde, angewandtes Brom 1 g, Versuchsdauer 3 Stunden.

Um das in T ausgeschiedene Dioxyd von unumgesetztem Brom zu trennen, wurde die Falle auf -40° gebracht und 3 Stunden i. V. stehen gelassen. Analysen der so erhaltenen reinen eigelben Substanz ergaben, ebenso wie früher, ein Verhältnis von Brom zu Sauerstoff wie 1:2.

2. Thermische Zersetzung des Bromdioxys bei Normaldruck

Läßt man das Bromdioxyd bei Normaldruck unter Sauerstoff oder trockner Luft schnell auf Raumtemperatur kommen, so erfolgt eine spontane Zersetzung in die Komponenten.

Hierbei zeigt sich eine leichte Flammerscheinung, die im verdunkelten Raum gut wahrzunehmen ist. Man kann diese Art der Zersetzung des Bromdioxyds also als explosiv bezeichnen.

Wesentlich anders verläuft die Zersetzung bei sehr langsamer Erwärmung. Sie nimmt hier keinen stürmischen Charakter an, sondern verläuft kontinuierlich unter dauernder Sauerstoffabgabe. Bis -3° konnte keine sichtbare Veränderung der Substanz beobachtet werden. Von -3° ab ist der aus der Zersetzung stammende freie Bromdampf deutlich gegen einen weißen Hintergrund zu erkennen. Selbst bei weiterem langsamem Erwärmen auf $+18^{\circ}$ tritt keine spontane Zersetzung mehr auf.

Um über die Beständigkeit des Bromdioxyds zahlenmäßige Angaben machen zu können, wurde der bei der Erwärmung auftretende Druck manometrisch mit Hilfe eines mit Apiezonöl gefüllten Manometers gemessen. Zwischen Zersetzungsgefäß und Manometer wurde ein U-Rohr geschaltet, das während der Messung auf -80° gekühlt war. Durch Kondensation des bei der Zersetzung frei werdenden Broms in diesem U-Rohr wurden Störungen der Druckmessungen durch Bromdampftension verhindert. Nach Leerpumpen der Apparatur unter Kühlung des Zersetzungsgefäßes auf -80° wurde dann unter langsamer Erwärmung des Kühlbades das BrO_2 zersetzt. Die erhaltenen Werte finden sich in Tab. 1.

Tabelle 1

Temperatur	Zeit	Druck (Öl)
-35°	Nach 10 Minuten	0,5 mm
	„ 60 „	4,5 „
	„ 120 „	9,0 „

Hieraus ergibt sich, daß das Bromdioxyd bis -40° vollkommen beständig ist, oberhalb dieser Temperatur aber eine stetige, wenn auch langsame Zersetzung in die Komponenten erleidet. Für die präparative Darstellung folgt daraus, daß bei der Verdampfung des restlichen unumgesetzten Broms das Oxyd nicht über -40° erwärmt werden darf. Blindversuche zeigten, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen 0,4 g

Brom innerhalb 30 Minuten bei -40° in eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage quantitativ abdampften. Wenn also bei der Reinigung des Dioxyds 60—120 Minuten bei -40° stehen gelassen wird, so ist die Trennung des überschüssigen Broms von Dioxyd restlos vollzogen.

3. Lösungsversuche des Bromdioxyds in verschiedenen Lösungsmitteln

In Tetrachlorkohlenstoff ist das Dioxyd nicht ohne Zersetzung löslich. In der stark gekühlten Flüssigkeit tritt erst nach längerem Schütteln eine schwache Gelbfärbung auf, aber es findet auch eine ständige Gasentwicklung statt. Die gelbbraune Färbung der Lösung spricht für die Anwesenheit von freiem Brom. Durch die Analyse wurde dieses bestätigt. Der gefundene Oxydationswert entspricht nicht mehr dem der Verbindung BrO_2 . Die Lösung enthält vielmehr neben Brom als Hauptmenge nur noch kleine Mengen von unzersetztem Bromdioxyd.

Ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei der Lösung in trockenem Petroläther. Das Dioxyd ist darin noch schwerer und unter stärkerer Zersetzung löslich als in Tetrachlorkohlenstoff. Die Lösung sieht schwach sandfarben aus.

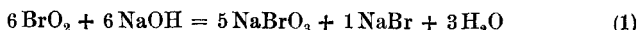
In gut mit Eis vorgekühltem Wasser löst sich das Dioxyd leicht auf. Man erhält eine schwach gelbe Lösung, die nur wenig nach Brom riecht. Methylorange wird sowohl in schwach schwefelsaurer, als auch essigsaurer Lösung sofort entfärbt. Aus angesäuerter Jodkaliumlösung wird Jod in Freiheit gesetzt.

In eisgekühltem 2n-Ammoniak löst sich das Bromdioxyd sehr leicht unter deutlich hörbarem Zischen zu einer klaren farblosen Lösung, die aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod freimacht. Die Lösung enthält Ammoniumbromat und Ammoniumbromid. Sicher bei der Reaktion intermediär entstehendes Hypobromit wird sofort durch die Einwirkung des Ammoniaks zerstört.

4. Umsetzung mit Natronlauge

Bei der Umsetzung des Bromdioxyds mit 5n-Natronlauge nach 17-stündigem Erhitzen der Lösung im siedenden Wasserbad ließen sich als Endprodukte Bromat und Bromid nachweisen.

Die quantitative Verfolgung des Vorgangs ergab, daß das Dioxyd nach folgender Gleichung reagiert:



0,869 MM BrO_2 ergaben 0,145 MM Bromid und 0,728 MM Bromat, während theoretisch 0,145 MM Bromid und 0,725 MM Bromat zu erwarten waren.

Analysenzahlen

1. Bestimmung des Hypobromit- und Bromitgehaltes der Lösung in alkalischem Medium mit Arsenitlösung.

Vorgelegt 20 ccm der Lösung + 8,0 ccm n/10- As_2O_3

Zurücktitriert 7,8 ccm n/10-J-Lösung Verbraucht 0,2 ccm n/10- As_2O_3

2. Bestimmung von BrO_2 -Ion nach Zerstören des Hypobromits mit Harnstoff in alkalischem Medium mit Arsenitlösung.

Vorgelegt 20 ccm der Lösung + Harnstoff + 4,0 ccm n/10- As_2O_3

Zurücktitriert 3,8 ccm n/10-J-Lösung Verbraucht 0,2 ccm n/10- As_2O_3

3. Bestimmung des Bromidgehaltes nach Volhard.

Vorgelegt 20 ccm der Lösung + 15,6 ccm n/20- AgNO_3

Zurücktitriert 12,69 ccm n/20- NH_4CNS Verbraucht 2,91 ccm n/20- AgNO_3

4. Bestimmung des Gesamtoxydationswertes der Lösung. Bestimmung jodometrisch.

Vorgelegt 5 ccm der Lösung

10,95 ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $10,95 \times 4 = 43,8$ ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

5. Bestimmung des Gesamtbromgehaltes der Lösung nach der Reduktion mit schwefliger Säure. Titration nach Volhard.

Vorgelegt 10 ccm der Lösung + 9,85 ccm n/10- AgNO_3

Zurücktitriert 5,50 ccm n/10- NH_4CNS Verbraucht 4,35 ccm n/10- AgNO_3

Atomverhältnis Brom : Sauerstoff = 1 : 2,02

Das nachstehende Schema gibt die Verhältnisse bei der Umsetzung des Dioxyds mit 5 n-Natronlauge in der Hitze in übersichtlicher Form wieder (vgl. S. 162 oben).

Bei diesen Versuchen wurde kein Hypobromit und Bromit nachgewiesen. Dieselben Ergebnisse zeitigten auch Versuche, in denen die Lösung im Thermostaten bei $+40^\circ$ 42 Stunden lang stehen gelassen wurde. Die so erhaltenen Lösungen sind klar und farblos.

Bromit	Hypo- bromit	Gesamt- brom	Bromat
0,2 ccm n/10-As ₂ O ₃	0	8,7 ccm n/10-AgNO ₃	43,8 ccm n/10-Na ₂ S ₂ O ₃
		6,5 mg Brom	- 0,2 ccm n/10-Na ₂ S ₂ O ₃
		0,869 MM Br ₂ O	43,6 ccm n/10-Na ₂ S ₂ O ₃
0,005 MM		aus der Disproportionierung entstandenes Bromid	0,728 MM
		1,95 ccm n/10-AgNO ₃	
		0,145 MM	
↓	↓	↓	↓
0	0	6	1
	:		:
			5

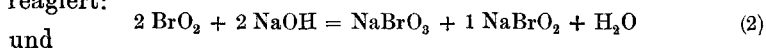
Bei dem Versuch, das Bromdioxyd in gut gekühlter 2 n-Natronlauge zu lösen, erhält man gelbe Lösungen, die schwach nach Brom riechen. In diesen Lösungen ist auch noch Hypobromit und Bromit enthalten. Nach einer von J. Clarens¹⁾ angegebenen Analysenmethode konnten diese Reaktionsprodukte bestimmt werden.

Das Ergebnis zeigt die nachstehende Übersicht:

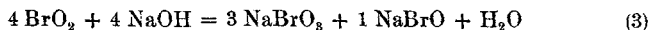
Bromit	Gesamt- brom	Hypo- bromit	Gesamt- oxydationswert	Bromat
0,75 ccm n/10-As ₂ N ₃	2,3 ccm n/10-AgNO ₃	0,05 ccm n/10-As ₂ O ₃	12,15 ccm n/10-Na ₂ S ₂ O ₃	12,15 ccm - 0,8 „
0,019 MM	0,233 MM BrO ₂	0,003 MM		0,189 MM
	aus der Disproportionierung entstandenes Bromid			
	0,16 ccm n/10-AgNO ₃			
	0,016 MM			
↓	↓	↓		↓
6,3	87,7	5,3		63
	:		:	
		1		

¹⁾ J. Clarens, C. R. 156, 1999 (1913).

Es ergibt sich aus den vorgenommenen Analysen, daß das BrO_2 in alkalischer Lösung nicht allein nach Bromat und Bromid disproportioniert, sondern noch nach folgenden Gleichungen reagiert:



und



Es scheint, daß die Reaktion des Bromdioxyds mit Alkali etwas anders verläuft als die seines Chloranalogons. Hier gilt nach Martens¹⁾



Hypochlorit tritt bei der Umsetzung mit Alkali nicht auf.

II. Über das Bromoxyd $\text{Br}_2\text{O}^2)$

1. Die thermische Zersetzung des Bromdioxyds im Hochvakuum

Wie schon am Anfang der Arbeit erwähnt wurde, haben R. Schwarz und M. Schmeisser beobachtet, daß die thermische Zersetzung des Bromdioxyds im Hochvakuum anders verläuft als unter Normaldruck. Hier tritt ein spontaner Zerfall des Bromdioxyds in die Komponenten ein, während im Hochvakuum neben dem Zerfall in Brom und Sauerstoff noch das Auftreten zweier anderer Körper, von denen der eine weiß und der andere braunschwarz gefärbt ist, festgestellt werden konnte. Dieser braune Körper schien verhältnismäßig beständig zu sein. Es wurde seine Isolierung versucht.

Die Zersetzung des Bromdioxyds wurde in einer besonderen Apparatur vorgenommen (Abb. 2). Diese besteht aus der Falle F , dem U-Rohr U und der von dem Entladungsrohr entfernten Ausfrieretasche T . Die ganze Apparatur ist mit einer gut saugenden Hochvakuumpumpe verbunden. Ist das Bromdioxyd fertig dargestellt, bringt man mit trockenem Sauerstoff unter Kühlung auf -40° auf Normaldruck, nimmt die Falle vom Entladungsrohr ab und setzt sie, wie in der Zeichnung angegeben, an das U-Rohr an. Das offene Ende der Ausfrieretasche wird verschlossen.

¹⁾ Martens, Ann. Chim. Phys. (2) 61, 293 (1836).

²⁾ Vorläufige Mitteilung hierüber: R. Schwarz u. H. Wiele, Naturw. 26, 742 (1938).

Ist die Apparatur zusammengesetzt, pumpt man aus, kühlt dann das **U**-Rohr und die Falle **F** mit flüssiger Luft und entfernt die Kühlung von der Ausfriertasche **T**, wobei die Pumpe

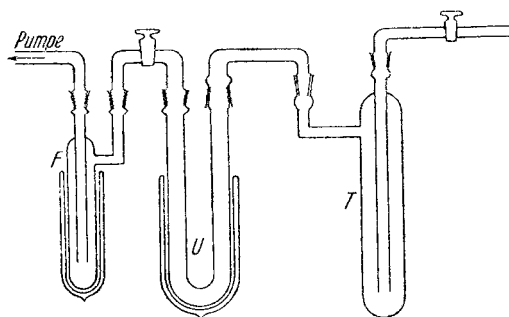


Abb. 2

nicht abgestellt werden darf, da der dauernd bei der Zersetzung der Verbindung auftretende Sauerstoff abgesaugt werden muß. In dem **U**-Rohr kondensiert sich in dem der Ausfriertasche **T** nächstgelegenen Schenkel freies Brom. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Zersetzung stürmischer zu werden. Die Bromfarbe tritt stärker hervor. Über dem dunkelroten Bromring kondensiert sich ein schmaler weißer Ring, darüber ein brauner, dessen äußerster Rand schwarzbraun bis violettbraun aussieht. Der äußerste Rand dieses Ringes erscheint deutlich krystallin, wobei die Krystalle und auch ihre Farbe durchaus an elementares Jod erinnern (Abb. 3).

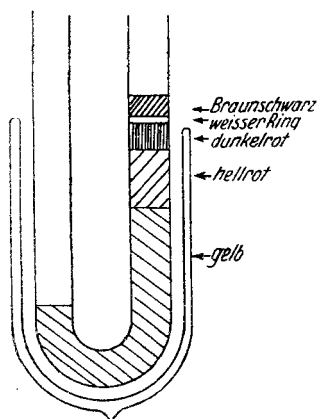


Abb. 3

Die letzten Anteile des unzersetzten Bromdioxyds in der Ausfriertasche **T** zerstört man durch vorsichtiges Fächeln mit einer Flamme. In der Falle **F** findet sich ebenfalls etwas Brom.

2. Reindarstellung des braunen Kondensationsproduktes

Die Reindarstellung des braunen Körpers gelingt nun ähnlich wie beim Bromdioxyd durch Absublimieren des über-

schüssigen Broms. In Blindversuchen mit Brom wurde festgestellt, daß es noch möglich ist, Brom bei -70° i. Hochv. in eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage quantitativ abzusublimieren. Daraus ergab sich die Möglichkeit einer Reindarstellung des braunen Kondensats. Nach vielen vergeblichen Versuchen, in denen die Analysen immer eine Verunreinigung des Oxyds mit freiem Brom ergeben hatten, gelang es endlich, die Bedingungen zu finden, um auch diese letzten Reste Brom quantitativ abzdampfen und das Oxyd in reiner Form zu erhalten.

Die Kühlung des **U**-Rohres mit flüssiger Luft wird durch ein Kältebad von -55° ersetzt. Man läßt 2 Stunden abdampfen unter Erwärmung des Kältebades auf -48° . Schon nach kurzer Zeit ist der rote Bromring aus **U** verschwunden. Dagegen findet sich ein beigefarbener, sehr breiter Ring unter dem braunen vor. Nach 2 Stunden ist dieser breite Ring tabak- oder lehmfarben geworden, während der dunkelbraune als kompakte Masse seine Farbe nicht verändert hat. In der Falle **F** ist bereits über dem übersublimierten Brom etwas der braunen Substanz auskondensiert. Um die Substanz ganz analysenrein zu erhalten, entfernt man das Kältebad für 1—2 Minuten, wobei noch die letzten Spuren freien Broms fortsublimieren.

Die Substanz hat einen stechenden, chlorkalkähnlichen Geruch, der sich besonders in wäßriger Lösung deutlich wahrnehmen läßt.

3. Analysenmethoden und Analysen zur Bestimmung der Zusammensetzung der isolierten braunen Substanz

Zur Analyse des so isolierten braunen Körpers wurde in das **U**-Rohr eine bekannte Menge eisgekühlte, angesäuerte **KJ**-Lösung gegeben. Hierbei tritt sofort Jodausscheidung auf. Mit Thiosulfat wurde das Jod titriert, das dem Gesamtoxydationswert entspricht. In derselben Lösung wurde dann das Jod- und Bromion nach Volhard bestimmt. Nach Abzug der bekannten Jodmenge ergibt sich der Bromgehalt. Das aus den gefundenen Werten errechnete Verhältnis von Brom: Sauerstoff ergibt den Wert 2:1. Mithin liegt in der braunen Substanz das Dibrommonoxyd Br_2O vor.

Analysenbeispiele des Dibrommonoxyds

1. a) KJ-Lösung entsprechend 45,2 ccm n/10-AgNO₃.
Gef. für Br' und J' 52,25 ccm n/10-AgNO₃ = 0,70 mg-Atom Br₂
b) Oxydationswert 13,6 ccm n/10-Na₂S₂O₃.
Der Oxydationswert des Broms ist zu subtrahieren.

$$\begin{array}{r} 13,6 \text{ ccm n/10-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \\ - 7,05 \text{ ccm n/10-AgNO}_3 \\ \hline 6,56 \text{ ccm n/10-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \end{array}$$

3,3 ccm n/10-Na₂S₂O₃ entsprechen Oxydsauerstoff = 0,33 mg-Atom O₂.

Atomverhältnis Br : O = 2,12 : 1.

2. a) KJ-Lösung entsprechend 45,2 ccm n/10-AgNO₃.
Gef. für Br' und J' 49,7 ccm n/10-AgNO₃ = 0,45 mg-Atome Br₂.
b) Oxydationswert 9,1 ccm n/10-Na₂S₂O₃.
Atomverhältnis Br : O = 1,96 : 1.
3. a) KJ-Lösung entsprechend 44,6 ccm n/10-AgNO₃.
Gef. für Br' und J' 53,37 ccm n/10-AgNO₃ = 0,88 mg-Atome Br₂.
b) Oxydationswert 17,50 ccm n/10-Na₂S₂O₃.
Atomverhältnis Br : O = 2,01 : 1.

Elementaranalysen, bei denen die Zerlegung des Oxyds in die Komponenten stattfindet, wurden in derselben Weise und in derselben Apparatur wie bei dem Bromdioxyd ausgeführt. Wegen der geringen Menge Substanz wurde das vorher verwendete Azotometer durch ein Mikroazotometer ersetzt. Auch hier wurde Brom:Sauerstoff im Verhältnis 2:1 gefunden.

Analysenbeispiele der Elementaranalyse des Br₂O

1. a) Sauerstoff 4,28 ccm (757 mm, 20°) = 0,355 mg-Atome O₂.
b) Brom 14,92 ccm n/20-AgNO₃ = 0,746 mg-Atome Br₂.
Atomverhältnis Br : O = 2,10 : 1.
2. a) Sauerstoff 4,67 ccm (756,5 mm, 20°) = 0,387 mg-Atome O₂.
b) Brom 15,66 ccm n/20-Na₂S₂O₃ = 0,783 mg-Atome Br₂.
Atomverhältnis Br : O = 2,02 : 1.
3. a) Sauerstoff 3,94 ccm (752,5 mm, 19°) = 0,326 mg-Atome O₂.
b) Brom 13,63 ccm n/20-Na₂S₂O₃ = 0,682 mg-Atome Br₂.
Atomverhältnis Br : O = 2,09 : 1.

Diese Analysenmethode beweist am eindeutigsten die Zusammensetzung der Verbindung.

Das Dibrommonoxyd entsteht bei dieser Darstellungsweise in ungefähr 7—10⁰/₀-iger Ausbeute, bezogen auf das angewandte Brom bei der BrO₂-Darstellung. In den Versuchen wurden meistens 80—120 mg des neuen Oxyds erhalten.

4. Zur Vorgeschichte des Dibrommonoxyds

Bereits 1930 haben Zintl und Rienäcker¹⁾ nachweisen können, daß beim Überleiten von Bromdampf über Quecksilberoxyd und Einleiten der Reaktionsprodukte in Natronlauge ein höherer Oxydationswert der Lösung erhalten wird, als er reinem Brom entsprechen würde. Dies weist auf die Entstehung eines Bromoxyds hin. Das Oxyd selbst konnte nicht isoliert werden.

Von einem gänzlich anderen Weg ging H. Carlsohn²⁾ aus. Ihm gelang es im Jahre 1935 zwei Pyridinkomplexsalze der Formel $[\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2]\text{ClO}_4$ und $[\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2]\text{NO}_3$ darzustellen. Durch Behandeln des Nitrats mit Natronlauge erhielt er eine Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})(\text{OH}_2)]\text{OBr}$. Dieser liegt offenbar das Dibrommonoxyd zugrunde, hier durch die Wirkung des Pyridins stabilisiert.

Einen überzeugenden Beweis für die Existenz eines Dibrommonoxyds konnten 1936 Brenschede und Schumacher³⁾ erbringen. Sie stellten durch Behandeln von Quecksilberoxyd mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff eine Lösung dar, in der sie das gebildete Oxyd bis zu 50⁰/₀ anreichern konnten. Diese Lösung enthielt zwar noch viel freies Brom, doch konnten sie durch Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten der Lösung und Molekulargewichtsbestimmungen für das Oxyd die Formel Br₂O erweisen. Eine Reindarstellung des Oxyds nach dieser Methode war nicht möglich.

5. Lösungsversuche des Dibrommonoxyds in verschiedenen Lösungsmitteln

Was die weiteren Eigenschaften des Dibrommonoxyds betrifft, so interessierte vor allem seine Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff, Natronlauge und Wasser.

¹⁾ Zintl u. Rienäcker, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1098 (1930).

²⁾ H. Carlsohn, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1098 (1935).

³⁾ Brenschede u. Schumacher, Z. anorg. allg. Chem. **226**, 370 (1936).

In frisch über Phosphorperoxyd destilliertem Tetrachlorkohlenstoff, den man auf -20° abkühlt, ist das Dibrommonoxyd leicht und mit charakteristischer moosgrüner Farbe löslich, Analysen wurden so vorgenommen, daß ein Teil der Lösung mit angesäuerter KJ-Lösung geschüttelt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert wurde; in einem anderen Teil wurde in saurer Lösung mit schwefliger Säure reduziert und nach Vorkochen des Überschusses das Bromion nach Volhard bestimmt. Auch hier findet sich das Verhältnis Brom : Sauerstoff wie 2 : 1 wieder.

Analysenbeispiele von Lösungen des Oxyds
in Tetrachlorkohlenstoff:

1. a) Oxydationswert (jodometrisch): 10,35 ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
b) Gesamtbrom (nach Volhard): 5,25 ccm n/10- $\text{AgNO}_3 = 0,525$ mg-Atome Br_2 .
Atomverhältnis Br : O = 2,06 : 1
2. a) Oxydationswert (jodometrisch): 11,95 ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
b) Gesamtbrom (nach Volhard): 5,85 ccm n/10- $\text{AgNO}_3 = 0,585$ mg-Atome Br_2 .
Atomverhältnis Br : O = 1,93 : 1

6. Eigenschaften der Lösung des Oxyds
in Tetrachlorkohlenstoff

In der Kälte, beim Schmelzpunkt des Tetrachlorkohlenstoffs und auch im Dunkeln, ist die Lösung recht beständig. Dagegen geht beim Erwärmen über der Flamme oder beim Stehenlassen bei Zimmertemperatur die grüne Farbe der Lösung über Braungelb in Gelbrot, die Farbe des freien Broms über. Dabei tritt deutlicher Geruch nach Phosgen auf. Mit Wasser oder Natronlauge läßt sich die grüne Lösung ausschütteln. Die wäßrige und auch die alkalische Lösung sind leicht gelb gefärbt. Mit in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem elementarem Jod reagiert die grüne Lösung des Oxyds sofort unter Bildung von Jodperoxyd, das sich als schwer löslicher Niederschlag absetzt.

7. Ausschütteln der Tetrachlorkohlenstofflösung
mit Natronlauge

Wie gesagt, läßt sich die Tetrachlorkohlenstofflösung mit Alkali ausschütteln, wobei sich die wäßrige Lösung schwach

grünstichig-gelb färbt. Zur genaueren Untersuchung wurden 25 ccm einer Tetrachlorkohlenstofflösung des Dibrommonoxyds mit 100 ccm gut gekühlter 2n-Natronlauge stark durchgeschüttelt, im Scheidetrichter getrennt und die wäßrige alkalische Lösung analysiert. Das Ergebnis zeigt, daß der gefundene Gesamtoxydationswert fast dem in alkalischer Lösung gefundenen Hypobromitoxydationswert entspricht, ohne daß etwa das Gesamtverhältnis Brom:Sauerstoff wie 2:1 verändert wird. Daraus folgt eindeutig, daß das braune Oxyd das Anhydrid der unterbromigen Säure ist.

Ausschütteln von in Tetrachlorkohlenstoff
gelöstem Br_2O mit 2n-NaOH

Analysenbeispiel der alkalischen Lösung

1. Gesamtoxydationswert (jodometrisch): 3,95 ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

2. Bestimmung von Hypobromit mit Arsenitlösung + 19,6 ccm n/20- As_2O_3 .

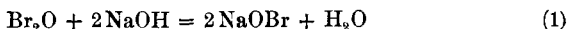
Zurücktitriert 12,0 ccm n/20-J-Lösung Verbraucht 7,7 ccm n/20- As_2O_3

3. Gesamtbrom nach der Reduktion mit schwefliger Säure und Verkokochen (Bestimmung nach Volhard) + 20,55 ccm n/10- AgNO_3 .

Zurücktitriert 18,55 ccm n/10- NH_4CNS Verbraucht 2,00 ccm n/10- AgNO_3

Atomverhältnis $\text{Br}:\text{O} = 2,04:1$

Die Umsetzung mit Natronlauge erfolgt demgemäß nach der Gleichung:



Es wurden in der alkalischen Lösung 96% Hypobromit neben 4% Bromat gefunden. Die Umsetzung erfolgt also fast quantitativ, das gebildete Bromat ist offenbar erst in sekundärer Reaktion aus dem Hypobromit entstanden.

8. Direktes Auflösen des Oxyds in Natronlauge

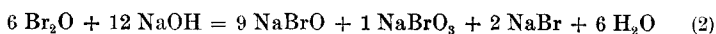
Eigenartigerweise vollzieht sich diese glatte Reaktion des Oxyds zur Säure bzw. dem entsprechenden Salz nur beim Ausschütteln der Tetrachlorkohlenstofflösung des Oxyds. Setzt man direkt mit stark gekühlter 2n-Natronlauge um, so entsteht neben Hypobromit auch Bromat.

Analysenbeispiel der alkalischen Lösung

Atomverhältnis Br : O = 2,07 : 1

Gesamtoxydationswert	Hypobromit-oxydationswert	Hypobromit	Bromat	Br ₂ O
4,83 ccm n/10-Na ₂ S ₂ O ₃	3,55 ccm n/10-As ₂ O ₃	3,55 ccm n/10-As ₂ O ₃	1,28 ccm n/10-Na ₂ S ₂ O ₃	Aus dem Gesamt brom ber. 2,45 ccm n/10-Ag
Berechnung auf 1 Mol NaBrO ₃ × 50		0,178 MM 8,90 MM	0,021 MM 1,05 MM	0,123 MM 6,15 MM
		9	1	6

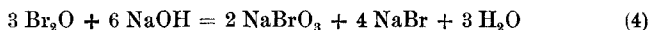
Hier gilt demnach die Gleichung:



Es ist nicht zu entscheiden, ob bei der Reaktion des Oxyds nach Gleichung (2) das Bromat aus dem primär gebildeten NaBrO nach



entsteht. Die Annahme einer lokalen Erwärmung der Lösung würde eine Weiterreaktion des gebildeten Hypobromits im Sinne der Gleichung (3) wahrscheinlich machen. Andererseits könnte auch ein Primärvorgang der Form



möglich sein. In diesem Falle hätten drei Viertel des Oxyds als Anhydrid und ein Viertel nach Gleichung (4) reagiert.

9. Die wäßrige Lösung

Komplizierter und weniger übersichtlich liegen die Verhältnisse bei einer wäßrigen Lösung des Oxyds. Beim direkten Lösen des Oxyds in Wasser ist gleichfalls eine starke Farbaufhellung zu beobachten. Die Lösung selbst sieht gelb bis hellbraun aus, wobei aber die Farbe größtenteils durch freies Brom bedingt sein dürfte, das sie als Zersetzungsprodukt der freien unterbromigen Säure enthält. Auch hier findet sich das Gesamtverhältnis Brom:Sauerstoff wie 2:1 unverändert vor. Eine Zersetzung unter Sauerstoffentwicklung tritt also nicht ein.

Analysenbeispiele der Lösung des Br_2O in Wasser

1. a) Oxydationswert (jodometrisch): 8,53 ccm n/20- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
- b) Gesamtbrom (nach Volhard): 4,30 ccm n/20- $\text{AgNO}_3 = 0,215$ mg-Atome Br_2 .

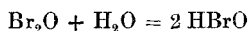
$$\text{Atomverhältnis Br : O} = 2,03 : 1.$$

Die Lösung ist 0,018-molar an unterbromiger Säure.

2. a) Oxydationswert (jodometrisch): 13,45 ccm n/20- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
- b) Gesamtbrom (nach Volhard): 6,70 ccm n/20- $\text{AgNO}_3 = 0,335$ mg-Atome Br_2 .

$$\text{Atomverhältnis Br : O} = 1,98 : 1.$$

Die Lösung ist 0,027-molar an unterbromiger Säure. Es ist wohl anzunehmen, daß genau wie in alkalischer Lösung das Oxyd intermediär als Anhydrid nach der Gleichung



zur freien unterbromigen Säure reagiert, daß aber sofort Zerfallsprodukte in Erscheinung treten, die eine stets wechselnde Zusammensetzung der Lösung bedingen. Die Analyse der Lösung gestaltete sich so, daß der Gesamtoxydationswert in saurer Lösung jodometrisch, die unterbromige Säure und das freie Brom als unterbromige Säure in alkalischer Lösung mit Arsenit, das freie Brom durch Übertreiben mit einem langsamen Stickstoffstrom in vorgelegte KJ-Lösung und der Gesamtbromgehalt der Lösung nach Reduktion mit schwefliger Säure und Verkochen des Überschusses nach Volhard bestimmt wurde. Die Werte für Bromsäure und Bromwasserstoff wurden als Differenz berechnet. In Tab. 2 sind einige Werte zusammengestellt, die zeigen, daß bei gleichen angewandten Mengen Br_2O der Gehalt an unterbromiger Säure trotz gleicher Versuchsbedingungen verschieden ist.

Tabelle 2

Versuch	Br_2O	HBrO	HBrO ₃	Br_2	HBr
127	1 MM	1,62 MM	0,12 MM	— MM	0,25 MM
128		1,49 MM	0,17 MM	0,05 MM	0,24 MM
129		1,54 MM	0,14 MM	0,08 MM	0,14 MM

Läßt man die Lösungen im Dunkeln stehen, so tritt weitere Umsetzung ein unter Verbrauch von unterbromiger Säure und Neubildung von Bromat (Tab. 3).

Tabelle 3

Versuchs- bedingung	HBrO	HBrO ₃ (ber.)	Br ₂	HBr (ber.)
Bei sofortiger Analyse. . .	0,256 MM	0,023 MM	0,013 MM	0,023 MM
Nach 6 Tagen .	0,209 MM	0,034 MM	0,028 MM	0,038 MM
Differenz . . .	-0,047 MM	+0,009 MM	+0,015 MM	+0,015 MM
Bei sofortiger Analyse. . .	0,073 MM	0,0083 MM	0,003 MM	0,013 MM
Nach 15 Tagen .	0,062 MM	0,0093 MM	0,008 MM	0,015 MM
Differenz . . .	-0,011 MM	+0,0010 MM	+0,005 MM	+0,002 MM

10. Molekulargewichtsbestimmung des Oxyds in Tetrachlorkohlenstoff

Eine Entscheidung, ob das Oxyd monomer oder polymer in Lösung vorliegt, konnte getroffen werden. Es wurden Molekulargewichtsbestimmungen in Tetrachlorkohlenstoff nach der Beckmannschen Methode der Gefrierpunktserniedrigung gemacht. Die Ausführung geschah so, daß zuerst der Gefrierpunkt des Lösungsmittels, dann der Gefrierpunkt der Lösung festgestellt wurde und zuletzt die Bestimmung der Konzentration der Lösung erfolgte. Gefunden wurden Molekulargewichte von 167, 168 und 180 gegenüber dem theoretischen Wert von 175,9. Es ergibt sich somit, daß dem Oxyd die monomere Formel Br₂O zukommt.

Beispiele zur Molekulargewichtsbestimmung

Als molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Tetrachlorkohlenstoffs wurde der Wert 28,1 nach der Bestimmung von Brenschede und Schumacher¹⁾ verwendet. Das Gewicht des Lösungsmittels betrug bei allen Versuchen 32,33 g (es wurden 20 ccm CCl₄ bei -23° abpipettiert).

1. a = 0,0492 g; Δ = 0,255°; $M_{\text{gef.}}$ = 167; Fehler - 5%.
2. a = 0,0387 g; Δ = 0,200°; $M_{\text{gef.}}$ = 168; Fehler - 4,5%.
3. a = 0,0509 g; Δ = 0,245°; $M_{\text{gef.}}$ = 180; Fehler + 2,9%.

¹⁾ a. a. O.

11. Thermische Zersetzung des Oxyds im Vakuum. Sublimation

Schon bei der Darstellung des Oxyds und seiner Reinigung, auch bei der Elementaranalyse war aufgefallen, daß eine Sublimation des Oxyds erfolgen kann. Nach Darstellung und Reinigung des Oxyds wurde genau wie beim Dioxyd der Sauerstoffdruck bei verschiedenen Temperaturen gemessen. In Tab. 4 sind die gefundenen Werte zusammengestellt.

Tabelle 4

Temperatur	Druck (Öl) sofort	Druck (Öl) nach 10 Min.	Bemerkungen
-43°	—	—	—
-33°	—	1 mm	Bromanflug in d. Vorlage
-24°	3 mm	5 mm	Sublimation
-18°	8 mm	26 mm 37 mm	Starke Sublimation. Nach Zerstören des Sublimats
-13°	Nur geringes Ansteigen des Druckes		—
-13° bis Zimmer- temperatur	Sprunghaftes Ansteigen des Druckes		Reichliche Sublimation
		18,5 mm Hg	Nach Zerstören des Subli- mats u. Ausfrieren des Broms

Man ersieht daraus, daß das Br_2O sich anders als das Bromdioxyd verhält. Das Oxyd ist sublimierbar, wenn auch unter teilweiser Zersetzung. Dieses Ergebnis wurde durch besondere Versuche bestätigt. Bei -29° wurde bereits im Hochvakuum nach 2 Minuten ein geringer Bromanflug in der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage beobachtet. Nach weiteren 2 Minuten bildete sich ein brauner Ring über dem Brom. Nach Erwärmen des Kältebades auf -25° war bereits nach 30 Min. das Oxyd quantitativ absublimiert. Die Analyse ergab, daß noch 56% reines Br_2O vorhanden waren. Das Oxyd erleidet also bei der Sublimation starke Zersetzung.

12. Thermische Zersetzung des Oxyds unter Normaldruck. Schmelzpunkt

Unter Normaldruck (in trockner Luft) zeigt das Oxyd beim langsamen Erwärmen einen Schmelzpunkt bei $-17,5 \pm 0,5^\circ$.

Auch das Schmelzen geht unter teilweiser Zersetzung der Substanz vor sich. Bis -19° ist außer leichter Bromdampfbildung keine sichtbare Veränderung der Substanz wahrnehmbar. Bei $-17,5^{\circ}$ sintert die Substanz deutlich, sieht feucht aus und es bilden sich Blasen, die bald zerplatzen. Bei -16° ist die Substanz in eine schwarzbraune Flüssigkeit übergegangen, aus der kontinuierlich Gasentwicklung stattfindet. Nach kurzer Zeit hat die schwarzbraune Flüssigkeit die rotbraune Farbe des flüssigen Broms angenommen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Dibrommonoxyd nur bei tiefen Temperaturen bis -40° völlig beständig ist. Eine stürmische Zersetzung unter Feuererscheinung in die Komponenten tritt bei schneller Erwärmung nicht ein, vielmehr schmilzt es unter Zersetzung und lebhafter Gasentwicklung.

III. Reaktionsmechanismus der thermischen Zersetzung des Bromdioxyds

Was schließlich den Bildungsmechanismus des Br_2O angeht, so ergibt sich aus den Beobachtungen und aus Analogieschlüssen zum Chlordioxyd, daß zunächst das Dioxyd unter Bildung eines höheren weißen Oxyds und gleichzeitiger Entstehung von Brom und Sauerstoff disproportioniert.



Bei der Zersetzung des Bromdioxyds im Hochvakuum ist die Bildung eines weißen Produktes immer nachzuweisen. Wenn dieses Produkt auch nur in geringer Menge auftritt, so ist doch bemerkenswert, daß es nie an anderer Stelle beobachtet wird als zwischen dem schwerer kondensierenden Brom und dem leichter kondensierbaren Dibrommonoxyd, wie es in Abb. 3 gezeigt ist.

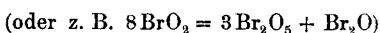
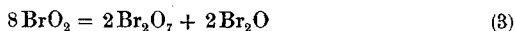
Ob das weiße Oxyd Br_2O_7 , Br_2O_6 oder Br_2O_5 ist, läßt sich zunächst nicht entscheiden. Jedenfalls reagiert das Oxyd sichtbar mit freiem Brom unter Bildung des Br_2O :



Sobald man die nebeneinanderliegenden Stoffe auf etwas höhere Temperatur kommen läßt, beobachtet man das Aufzehren der weißen Verbindung und den Übergang in das braune Br_2O . Bei ganz vorsichtigem Absublimieren des über-

schüssigen Broms unter -60° bei der Reindarstellung des Dibrommonoxyds findet sich der weiße Körper nicht mehr in der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage; dafür tritt aber dort über dem absublimeren Brom ein brauner Ring auf, der nicht von sublimiertem Dibrommonoxyd herrühren kann, sondern aus der weißen Substanz und freiem Brom gebildet sein dürfte.

Weiterhin besteht die Möglichkeit des direkten Zerfalls in ein höheres und ein niederes Oxyd in dem Sinne, daß die in Gleichung (1) entstehenden elementaren Zerfallsprodukte nicht getrennt, sondern als Br_2O erscheinen, so daß also neben Gleichung (1) auch



gilt.

IV. Versuche zur Isolierung des weißen Oxyds

Eine Isolierung des weißen Oxyds erschien von vornherein schwierig, da eine Reaktion desselben mit freiem Brom eintritt. Bei der Temperatur der flüssigen Luft ist das Oxyd beständig. Wird auf -70° bis -60° erwärmt, um das überschüssige Brom zu entfernen, so erfolgt Reaktion mit dem Brom zu Dibrommonoxyd. Eine Isolierung des weißen Oxyds ähnlich der des Br_2O erschien also wenig aussichtsreich. Versuche bestätigen diese Überlegungen. Es konnte in keinem Falle eine weiße Substanz nach dem Absublimeren des überschüssigen Broms in eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage beobachtet werden. Statt dessen trat dort stets braunes Br_2O auf.

Auch eine Zersetzung des Bromdioxyds bei fraktionierter Auskühlung der Zersetzungsprodukte führte zu keinem Erfolg. Bei diesen Versuchen wurden die Zersetzungsprodukte in mehreren auf verschiedener Temperatur gehaltenen, hintereinander geschalteten U-Rohren kondensiert. Wohl zeigt sich eine verhältnismäßig gute Trennung des Dibrommonoxyds vom überschüssigen Brom, aber der weiße Körper trat entweder in dem letzten mit flüssiger Luft gekühlten U-Rohr zusammen mit freiem Brom auf, oder konnte überhaupt nicht beobachtet werden.

Ohne Erfolg blieb auch eine dritte Methode, bei der die Zersetzung des BrO_2 möglichst langsam bei tiefen Temperaturen (-18° , -10° , 0°) durchgeführt wurde. Eine Anreicherung des weißen Oxyds konnte nicht erzielt werden.

Trotz dieser Mißerfolge erscheint es nicht ausgeschlossen, daß es bei Anwendung geeigneter Versuchsbedingungen doch noch einmal gelingen wird, das sehr unbeständige weiße Oxyd in reiner Form zu erfassen. Außer Zweifel steht bereits jetzt, daß es ein Oxyd mit höherem Sauerstoffgehalt als BrO_2 sein muß.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Unterstützung der Arbeit durch Überlassung einer Hochvakuumpumpe zu großem Dank verpflichtet.

Der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ammoniakwerk Merseburg, danken wir für die kostenlose Überlassung großer Mengen flüssiger Luft.