

Über die Einwirkung von Brom auf metallisches Silber im Lichte und im Dunkeln¹

von

Dr. V. v. Cordier.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1901.)

Nachdem das Verhalten des Chlors zu metallischem Silber im Lichte und im Dunkeln studiert worden war, schien es von Interesse, zu erfahren, wie Brom unter ähnlichen Verhältnissen auf dasselbe Metall wirkt. Der Apparat, der zunächst zu den diesbezüglichen Versuchen diente, blieb im Principe so wie er früher² beschrieben wurde; eine Abänderung wurde nur insoferne angebracht, als der getrocknete, über glühendem Kupfer sauerstofffrei gemachte Kohlensäurestrom mittels eines Systems von Röhren und Hähnen in zwei Äste geteilt wurde. Der eine wurde zur Füllung der U-Röhren behufs Wägung benützt, der andere durch eine Schichte von Brom und Wasser, die sich in einer durch Eis gekühlten, mit zwei Hähnen und einem seitlichen Tubulus versehenen Waschflasche befand, geleitet, und gelangte so mit Brom von der constanten Tension bei 0° C.³ gesättigt, zu den Silberspiralen. Diese wurden wie

¹ Als Fortsetzung der Abhandlungen: Über die Einwirkung von Chlor auf metallisches Silber im Lichte und im Dunkeln. Monatshefte für Chemie, XXI, 184 ff. und 655 ff.

² Monatshefte für Chemie, XXI, 184.

³ Tension des Brom bei 0° = 65 mm. Daher war der Bromdampf durch die Kohlensäure auf ungefähr $\frac{1}{10}$ verdünnt.

bei den Versuchen mit Chlor gereinigt und besaßen dieselben Dimensionen wie damals. Die beschriebene Versuchsanordnung musste aber bald verlassen werden, da das Brom die Vaselindichtungen der Hähne und Stoppel bei den U-Röhren angriff und so keine verlässlichen Wägungen derselben gestattete. Deshalb wurden nun die Silberspiralen nicht mehr in der U-Röhre selbst, sondern in Wägeröhrchen, wie sie in Fig. 1 abgebildet sind, gewogen. Die Wägeröhrchen, die einen doppelten Verschluss (den größeren Stoppel *a* und den kleineren *b*, die beide mit Vaseline gedichtet waren) trugen, wurden zuerst durch

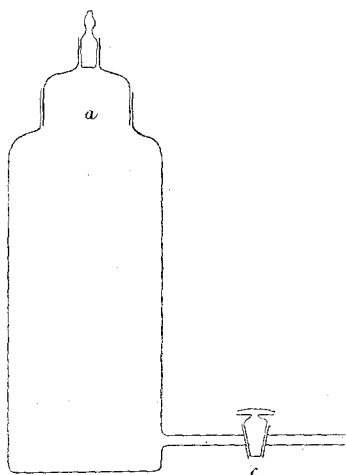


Fig. 1.

denselben Kohlensäurestrom, der den Apparat speiste, bei abgenommenem Stoppel *b*, durch den Hahn *c* mit dem Gas gefüllt, gewogen, dann die Silbernetzrollen eingeführt, wieder mit Kohlensäure gefüllt und abermals gewogen. Dieser Vorgang wiederholte sich nach der einstündigen Einwirkung des Broms auf das Silber, das sich, wie früher, in den U-Röhren, die jetzt aber mit syrupöser Phosphorsäure gedichtet worden waren, befand. Wie bei den Versuchen mit Chlor wurden auch

hier die Bogen-, Auer- und Argandlampe als Lichtquellen benützt. Die Resultate der Versuche bei dieser Anordnung zeigen die drei folgenden Versuchsreihen (Versuchsreihe I bis III).

Versuchsreihe I. Lichtquelle Bogenlampe.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte					
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i> * ¹	<i>f</i>
Nach der 1. Stunde.....	1·22	1·00	1·15	0·79	0·81	1·39
Nach der 2. Stunde.....	1·56	1·38	1·75	1·56	1·05	1·81

¹ Bei den mit * bezeichneten Versuchsreihen wurden ganz frische Spiralenpaare verwendet.

	Im Dunkeln					
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i> *	<i>f</i>
Nach der 1. Stunde.....	1·77	1·49	1·14	1·15	0·93	1·61
Nach der 2. Stunde.....	2·26	1·87	1·44	1·67	1·25	2·29

Versuchsreihe II. Lichtquelle Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte					
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
Nach der 1. Stunde.....	1·24	—	1·02	0·97	—	0·95
Nach der 2. Stunde.....	1·68	1·17	1·49	1·36	1·43	1·31

	Im Dunkeln					
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
Nach der 1. Stunde.....	1·19	—	1·08	1·11	—	1·15
Nach der 2. Stunde.....	1·63	1·35	1·51	1·53	1·64	1·61

Versuchsreihe III. Lichtquelle Argandbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte					
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
Nach der 1. Stunde.....	1·12	1·81	1·44	0·97	—	0·75*
Nach der 2. Stunde.....	1·62	2·13	1·99	1·45	1·61	1·11

	Im Dunkeln					
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
Nach der 1. Stunde.....	0·82	1·28	1·13	0·83	—	0·79*
Nach der 2. Stunde.....	1·15	1·64	1·55	1·21	1·06	1·11

Aus den angeführten Zahlen ist zu ersehen, dass bei der Einwirkung von Bogen- und Auerlicht die Zunahmen fast durchwegs kleinere sind als im Dunkeln, somit der in den früheren Abhandlungen des öfteren erwähnte Reductionsvorgang hier im Lichte ein gesteigerter zu sein scheint, während bei Argandlicht sich dieses Verhältnis der beiderseitigen Zunahmen umkehrt. Merkwürdigerweise zeigten im Lichte oder im Dunkeln bromierte Spiralen dieser Versuchsreihen bei weiterer Belichtung im Kohlensäurestrom gar keine Abnahme. Zugleich bemerkt man auch, dass die Werte der Zunahmen untereinander im allgemeinen wenig übereinstimmen, eine Beobachtung, die ich in erhöhterem Maße machte, als ich durch

die rothe Glasplatte oder durch die zehnprocentige ammoniakalische Kupfervitriollösung¹ filtriertes Auerlicht auf die Silbernetzrollen im Bromstrome bei sonst gleichen Bedingungen wirken ließ. Die beiden Versuchsreihen IV und V zeigen dies deutlich.

Versuchsreihe IV. Lichtquelle Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im rothen Lichte					
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i> *
Nach der 1. Stunde.....	1·56	1·05	0·77	1·15	0·74	1·00
Nach der 2. Stunde.....	1·61	1·42	1·26	1·52	1·12	—
Nach der 3. Stunde.....	—	—	1·38	—	—	1·75

	Im Dunkeln					
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i> *
Nach der 1. Stunde.....	0·85	1·37	0·76	0·77	0·70	0·99
Nach der 2. Stunde.....	1·18	2·06	1·31	1·05	1·04	—
Nach der 3. Stunde.....	—	—	1·45	—	—	1·77

Versuchsreihe V. Lichtquelle beiderseits Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im rothen Lichte			Im violetten Lichte		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i> *	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i> *
Nach der 1. Stunde	0·88	1·18	0·70	0·65	1·24	0·69
Nach der 2. Stunde	1·38	1·46	1·08	1·12	1·52	1·07

Deshalb glaubte ich, ein anderes inactives Gas zur Erzeugung des Bromstromes nehmen zu müssen. Ich wählte Stickstoff, der, aus Natriumnitrit, Chlorammonium und Kaliumbichromat hergestellt, in einem großen Gasometer aufgefangen wurde, und dann, auf die gleiche Weise wie früher die Kohlensäure von Sauerstoff befreit und getrocknet, zu dem in Eis eingebetteten Brombehälter gelangte. Natürlich wurden bei den folgenden Versuchen die Silberspiralen auch in einer Stickstoffatmosphäre gewogen. Gleichzeitig traf ich noch eine weitere Abänderung in den Versuchsbedingungen. Da nämlich ein Einfluss des Lichtes hauptsächlich bei jenen Versuchen zu

¹ Vergl. Monatshefte für Chemie, XXI, 657.

bemerken war, bei denen schon gebrauchte und wieder gereinigte, also corrodierete Spiralenpaare in Verwendung kamen, so lag der Gedanke nahe, die Oberflächen der Silbernetzrollen von vorneherein künstlich zu vergrößern. Dies geschah, indem ich die gereinigten, noch nicht verwendeten Spiralen vor dem Versuche in einer schwach salpetersauren, einprocentigen Silbernitratlösung der Wirkung eines 0·1 Ampère starken elektrischen Stromes für je $\frac{1}{4}$ Stunde aussetzte, während welcher Zeit der Strom öfters commutiert wurde. Hierauf spülte ich die Netze mit destilliertem Wasser ab und trocknete sie bei 105° C. Die Corrosion der so behandelten Silbernetze war unter dem Mikroskope ganz deutlich an den bedeutenden Unebenheiten des Silberdrahtes zu erkennen. In den drei Versuchsreihen VI bis VIII sind sowohl ganz neue, als auch künstlich corrodierete Silberspiralen verwendet worden. Diese sind mit einem †, jene durch einen * bezeichnet.

Versuchsreihe VI. Lichtquelle Bogenlampe.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte				Im Dunkeln			
	a*	b†	c†	d†	a*	b†	c†	d†
Nach der 1. Stunde	0·88	2·14	—	—	0·94	1·76	—	—
Nach der 2. Stunde	1·19	2·62	2·98	3·36	1·21	2·21	3·13	3·12

Versuchsreihe VII. Lichtquelle Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte			Im Dunkeln		
	a*	b	c†	a*	b	c†
Nach der 1. Stunde	0·93	—	—	0·89	—	—
Nach der 2. Stunde	1·20	1·14	2·21	1·17	1·11	2·32

Versuchsreihe VIII. Lichtquelle Argandbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte		Im Dunkeln	
	a*	b†	a*	b†
Nach der 1. Stunde	0·83	—	0·80	—
Nach der 2. Stunde	1·04	2·36	1·04	2·45

Trotz der geänderten Versuchsbedingungen war auch jetzt eine Constanz in den Zunahmen kaum zu bemerken,

wohl aber im allgemeinen die Tendenz einer erhöhten Bromaufnahme im Dunkeln, gegenüber derjenigen im Lichte.

Da ich auf diese Weise keine einwandfreien Resultate erzielen konnte, verließ ich die bisherige Versuchsanordnung gänzlich und ließ nun in zwei ganz gleichen Apparaten von der in Fig. 2 abgebildeten Form den Dampf reinen Broms bei etwa seiner Siedetemperatur auf die Silbernetze im Lichte und im Dunkeln wirken. In den Kolben *a*, deren Hälse einen Durchmesser von 5 *cm*, eine Höhe von 16 *cm* besaßen und deren

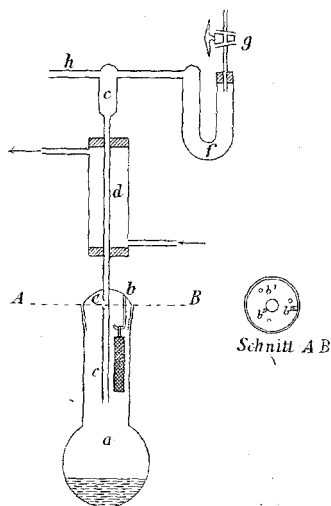


Fig. 2.

kugelförmige Theile ungefähr 250 *cm*³ fassten, wurden je 50 *cm*³ zweimal über Bromkalium destillierten Broms zum Sieden erhitzt. Die sorgfältig eingeschliffenen Stoppel *b*, die innen je drei Glashäkchen (*b'*, *b''* und *b'''*) für die Silberspiralen trugen, und die von den Kühlröhren *c* der 15 *cm* langen Liebig'schen Kühler *d* durchsetzt wurden, waren auf die Kolben *a* ohne Dichtungsmittel aufgesetzt. Die Kühlröhren *c* trugen ungefähr 3 *cm* oberhalb der Aufhängepunkte der Silbernetze seitlich je ein Loch *e*, um die Circulation des Bromdampfes zu erleichtern. Die Ränder

dieser Löcher waren derart ausgestülpt, dass ein Herabtropfen des condensierten Broms auf das Silber nicht möglich war. Außerdem war an den oberen Enden der Kühlröhren einerseits ein U-Rohr *f* mit dem Hahn *g*, das zur Absorption des nicht condensierten Bromdampfes mit Eisendrehspänen gefüllt wurde, anderseits je ein Gaseinleitungsrohr *h* angeschmolzen. Die beiden Apparate befanden sich in einem gemeinschaftlichen Wasserbade. Um den cylindrischen Theil der Kolben *a* war je ein Dampfleitungsrohr aus Blei in zahlreichen Windungen gelegt, um die Bromcondensation in ihnen selbst hintanzuhalten. Bei dem für die Belichtung bestimmten Apparate ließ das Bleirohr ein der Größe der Silbernetzrollen entsprechendes

Fenster frei, während der andere mit Stanniol, dunkelm Papier und schwarzem Tuche vor Licht sorgfältig geschützt wurde. Durch beide Apparate konnte mittels eines T-Rohres und der Ansatzröhren *h* gleichzeitig ein gleichstarker Kohlensäurestrom, der wie früher gereinigt worden war, geleitet werden.

Die Ausführung der Versuche gestaltete sich folgendermaßen: War durch die Bleirohrwindungen beiderseits einige Zeit Wasserdampf gestrichen und das Wasserbad bis nahe zur Siedetemperatur des Broms erhitzt, so wurden die jetzt wieder in Kohlensäure gewogenen Silberspiralen — je drei Stücke — so gut wie gleichzeitig an die Hähnen gehängt, die Kolben rasch geschlossen und nun das Erhitzen bis zum lebhaften Sieden des Broms fortgesetzt, dann aber die Temperatur constant gehalten und die Lichtquelle entzündet. Während des gewöhnlich eine Stunde dauernden Versuches wurde ein schwacher Kohlensäurestrom bei *h* ein- und bei *g* austreten gelassen. Schließlich wurden die Heizvorrichtungen außer Thätigkeit gesetzt, die Hähne *g* geschlossen und so die Apparate, während dem künstlich beschleunigten Erkalten, durch Kohlensäure unter Druck gesetzt, was ein Zurückziehen des Bromdampfes bis in die Kolben zur Folge hatte. War dies erreicht, so konnten die Silbernetze den Apparaten wieder entnommen, in die Wägeröhrchen gebracht, diese mit Kohlensäure gefüllt und gewogen werden.

Um zunächst den Apparat auf seine Brauchbarkeit zu prüfen, ließ ich auf Silberspiralen (Spiralenserie I und II) beiderseits im Dunkeln Bromdampf unter denselben Bedingungen, wie sie dann bei den Versuchen eingehalten werden sollten, wirken. Wie aus Versuchsreihe IX zu ersehen ist, zeigen die beiderseitigen Zunahmen keine große Differenz, so dass die Anordnung für meine Zwecke geeignet erschien.

Versuchsreihe IX.

Zunahme in Procenten bei:

	Spiralenserie I	Spiralenserie II
Nach der 1. Stunde	3·79	3·50

Die Versuche mit den verschiedenen Lichtquellen, Bogen-, Auer- und Argandlicht, bei denen ich theilweise ganz neue

Spiralen verwendete,¹ ergaben folgende Resultate (Versuchsreihe X bis XII).

Versuchsreihe X. Lichtquelle Bogenlampe.

Zunahme der Spiralserien in Procenten.

	Im Lichte		Im Dunkeln	
	a^*	b	a^*	b
Nach der 1. Stunde	3·74	3·49	5·08	3·94

Versuchsreihe XI. Lichtquelle Auerbrenner.

Zunahme der Spiralserien in Procenten.

	Im Lichte		Im Dunkeln	
	a^*	b	a^*	b
Nach der 1. Stunde	3·47	3·11	4·71	4·26

Versuchsreihe XII. Lichtquelle Argandbrenner.

Zunahme der Spiralserien in Procenten.

	Im Lichte		Im Dunkeln	
	a	b^*	a	b^*
Nach der 1. Stunde	3·31	3·37	3·82	3·77

Die Zahlen dieser Versuchsreihen zeigen unzweideutig, was die früheren nur vermuthen ließen, dass nämlich die Bromaufnahme im Lichte, mag es nun intensives Bogenlicht oder schwaches Argandlicht sein, immer kleinere sind wie im Dunkeln, dass also der Verlauf der Bromaddition wesentlich verschieden ist von dem der Aufnahme von Chlor durch das Silber. Der Grund hiefür ist lediglich in dem mit der Bildung des Halogensilbers gleichzeitig verlaufenden Zersetzungsprozesse zu suchen, der bei Bromsilber aber stärker zu sein scheint wie bei Chlorsilber.

Ein Dauerversuch, bei dem ich durch drei Monate ununterbrochen Bromdampf bei gewöhnlicher Temperatur im diffusen Tageslichte auf Silbernetzrollen wirken ließ, ergab auch Resultate, die die obige Behauptung bestätigen. Zu diesem Versuche

¹ Diese sind wieder mit einem * bezeichnet.

dienten zwei vollkommen gleich gebaute Apparate, deren Form in nebenstehender Fig. 3 wiedergegeben ist.

Die Beschickung derselben geschah folgendermaßen: Zunächst wurde durch die vollkommen reine und getrocknete Röhre, während die Mündung bei *b* verschlossen war, getrocknete Kohlensäure bei *a* eingeleitet und durch den Hahn *c* austreten gelassen, bis alle Luft aus diesem Theile verdrängt war. Dann wurde bei *c* geschlossen, bei *b* geöffnet und auch der übrige Theil mit Kohlensäure gefüllt. Nun führte ich von *b* aus je sechs ganz neue, gereinigte und in Kohlensäure gewogene Silberspiralen in die Röhre ein, während Kohlensäure

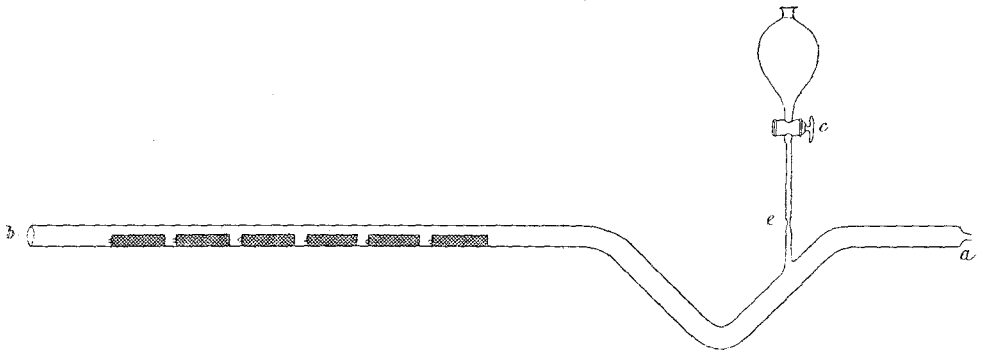


Fig. 3.

das System ununterbrochen schwach durchströmte und ließ aus dem Hahntrichter je 5 cm^3 reines Brom in das Knie *d* fließen. Hatte der Kohlensäurestrom den Bromdampf von hier bis nach *b* getrieben, so wurde bei *a*, *b* und der Hahntrichter an der zu diesem Zwecke verjüngten Stelle *e* rasch zugeschmolzen und dann die Röhren an einem kühlen, keinen besonderen Temperaturschwankungen unterworfenen Ort sich selbst überlassen. Die eine der Röhren war wieder durch Umwickeln mit Stanniol und Umhüllen mit schwarzem Tuch lichtdicht gemacht worden.

Nach dreimonatlicher Einwirkung öffnete ich dieselben, darauf achtend, dass kein Luftsauerstoff zum gebildeten Halogensilber gelange, indem ich die Spitze bei *b* abbrach, die Röhre an einen Kohlensäureapparat anschloss, unter Druck stellte, darauf das Knie bei *f* absprengte, und das Brom durch einen

langsamen, trockenen Gasstrom verdrängte. Durch Neigen des Rohres konnten nun nacheinander die einzelnen Spiralen in die Wägeröhrchen gleiten gelassen werden.

Versuchsreihe XIII. Lichtquelle diffuses Tageslicht.

Zunahme der einzelnen Spiralen in Procenten.

Im Lichte

21·86 24·65 26·60 38·72 26·92 28·44

Mittel: 27·87

Im Dunkeln

19·33 31·64 31·90 33·65 37·29 26·53

Mittel: 30·05

Nach diesen Erfahrungen unterließ ich die Versuche mit verschiedenen Lichtqualitäten, da ja schon bei weißem Lichte keine Steigerung der Reaction zwischen Brom und Silber zu beobachten war und die Spiralen daher im farbigen vorausichtlich auch immer weniger zunehmen werden als im Dunkeln.

Aus den mitgetheilten Untersuchungen geht demnach hervor:

1. Das Verhältniß der Aufnahmen von Halogen durch das Silber ist bei Brom ein anderes wie bei Chlor. Während das Licht die Bildung von Chlorsilber befördert, wird durch dasselbe bei Bromsilber vorwiegend der Zersetzungsprocess gesteigert, so dass im allgemeinen im Dunkeln die größeren Zunahmen auftreten.

2. Eine Abgabe von Brom durch die im Lichte oder im Dunkeln bromierten Silbernetzrollen ist bei weiterer Belichtung im Kohlensäurestrom nicht wahrzunehmen.

3. Bei monatelanger Einwirkung von Brom auf Silber sind im diffusen Lichte die Zunahmen auch kleiner als im Dunkeln.