

Über gefärbte Brom-Sorbate

Von

ERNST BEUTEL und ARTUR KUTZELNIGG

Aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Februar 1934)

In früheren Arbeiten¹ haben wir die *Sorption des Joddampfes* durch verschiedene Stoffe behandelt und es lag nahe, auch das Verhalten der Sorbentien dem *Bromdampf* gegenüber zu untersuchen, worüber wir im folgenden berichten.

1.

Zunächst sei kurz auf das vorliegende Schrifttum eingegangen:

1. W. G. MIXTER² und O. RUFF, H. RIMROTT und E. ZEUMER³ untersuchten die Adsorption von Halogenen an *Kohle*.

2. O. WEIGEL und E. BEZNER⁴ geben an, daß der mit Bromdampf gesättigte *Chabasit* eine homogene, dem freien Brom ähnliche, rotbraune Färbung mit deutlichem Pleochroismus grün-braungelb zeigt. Die Röntgenaufnahmen der Verfasser ließen keinen Schluß über die Art des Bromeinbaues zu.

3. WEIGEL und BEZNER verweisen darauf, daß die Aufnahme von Brom durch Zeolithe auch schon durch GRANDJEAN⁵ untersucht wurde, halten dessen Ergebnisse jedoch für unzuverlässig.

4. Nach E. BOSSHARD und E. JAAG⁶ ist die Aufnahme von Bromdampf durch *Silikagel* mit Kondensationserscheinungen verbunden. Die Farbe des Sorbates wird nicht angegeben.

¹ ERNST BEUTEL und A. KUTZELNIGG, *Monatsh. Chem.* **63**, 1933, S. 99; **64**, 1934, S. 41, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* **142**, 1933, S. 309; **142**, 1933, S. 695; ERNST BEUTEL, HERBERT HABERLANDT und ARTUR KUTZELNIGG, *Monatsh. Chem.* **64**, 1934, S. 53, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* **142**, 1933, S. 707.

² W. G. MIXTER, *Am. J. Sci.* (3) **45**, 1893, S. 367.

³ O. RUFF, RIMROTT und ZEUMER, *Kolloid-Z.* **37**, 1925, S. 270.

⁴ O. WEIGEL und E. BEZNER, *Sitzb. Ges. Bef. ges. Naturw. Marburg* **62**, 1927, S. 57.

⁵ M. GRANDJEAN, *Bull. Soc. Min. Franç.* **33**, 1910, S. 5.

⁶ E. BOSSHARD und E. JAAG, *Helv. chim. Acta* **12**, 1929, S. 105.

2.

Die Pulver, deren Verhalten gegen Brom untersucht werden sollte, brachten wir, auf Uhrgläsern gehäuft, in *Exsikkatoren*, die mit flüssigem Brom beschickt waren. Auf Grund von Erfahrungen über den Einfluß des Wasserdampfes bei der Jodsorption⁷ wurden gleichlaufende Versuche in feuchter und in trockener Atmosphäre angestellt. Eine *Gasmask*e (Degea, mit Atemein-satz B) schützte uns vor den Bromdämpfen.

Nimmt man die ausgesetzten Pulver aus dem Brom-Exsikkator, so kann man beobachten, daß eine deutlich wahrzunehmende Färbung in einigen Fällen fast augenblicklich verschwindet, während sie in anderen Fällen stunden- oder tagelang erhalten bleibt. Wir befaßten uns im allgemeinen nur mit solchen Stoffen, die das Brom einigermaßen festzuhalten vermochten.

Die *Remissionskurven der Sorbate* können nicht ohneweiters aufgenommen werden, da sich die Farbe mitunter schon während einer Messung infolge Bromverflüchtigung deutlich ändert. Die *Absorptionsgefäße mit Tauchdeckel von Zeiß* halfen uns darüber hinweg.

3.

Anorganische Stoffe.

a) 1. Gruppe des periodischen Systems.

Aus *Kaliumjodid* und *Kupfer-1-Jodid* setzt Bromdampf augenblicklich Jod in Freiheit, wodurch sich die Kristalle braun färben.

Rubidium- und *Zäsiumchlorid* färben sich im Bromdampf rasch; unter gleichen Umständen dieses kreß, jenes gelb. Wahrscheinlich beruht die Färbung auf der Bildung von Polyhalogeniden⁸.

b) 2. Gruppe des periodischen Systems.

a) O x y d e.

Magnesiumoxyd (*Magnesia usta*) und *Zinkoxyd*, das durch Erhitzen des basischen Zinkkarbonates auf 300° erhalten wurde, zeichnen sich durch besonders rasche und starke *Jod*-Aufnahme

⁷ E. BEUTEL und A. KUTZELNIGG, *Monatsh. Chem.* 64, 1934, S. 41, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien* (II b) 142, 1933, S. 695.

⁸ Sowohl RbClBr_2 als CsClBr_2 sind bekannt; vgl. GMELINS Handbuch, System-Nummer 7, S. 277 ff.

aus, es war daher überraschend, daß diese beiden Sorbentien Bromdampf nicht in nennenswertem Maße festzuhalten vermochten. Die Präparate erschienen zwar, unmittelbar dem Exsikkator entnommen, schwach gefärbt, doch blieh die Farbe an der Luft zusehends aus. *Berylliumoxyd* (Merck) und *basisches Zinkkarbonat* verhielten sich ebenso, Zinkoxydpräparate anderer Herstellungsweise vermochten das Brom noch weniger festzuhalten. Versuche in der feuchten Atmosphäre führten zu demselben Ergebnis wie solche in der trockenen.

β) Hydroxyde.

Auch das *Kalziumoxyd* verhielt sich in der *trockenen* Bromatmosphäre nicht anders als das Magnesium- und Zinkoxyd, färbte sich jedoch in der *feuchten* allmählich tiefziegelrot. Da im zweiten Falle das Oxyd oberflächlich in Hydroxyd umgewandelt wird, kommt *diesem* die beobachtete Färbung zu. In der Tat färbt sich reines *Kalziumhydroxyd* im Bromdampf sehr rasch ziegelrot an; die Färbung ist verhältnismäßig beständig, verschwindet erst im Verlaufe einiger Tage und läßt sich an demselben Präparate im Bromdampf neuerlich hervorrufen.

Daß gelöschter Kalk mit Brom einen rotbraunen Körper bildet, wurde bereits von BERZELIUS⁹ beobachtet, späterhin wurde von WILKS¹⁰ gezeigt, daß die Aufnahme von Brom (und von Jod) aus der Lösung in Tetrachlorkohlenstoff durch gelöschten Kalk als Adsorption aufzufassen ist¹¹.

Strontium- und *Bariumhydroxyd-Oktahydrat* verhalten sich ähnlich wie das *Kalziumhydroxyd*, doch bemerkt man bei gleichzeitiger Aussetzung der drei Hydroxyde eine Abstufung der Färbung in der Reihe Kalzium—Strontium—Barium. Das Bariumhydroxyd färbt sich nur mehr gelb. Durch längere Einwirkung des Bromdampfes werden die Strontium- und die Bariumpräparate feucht und zerfließen schließlich.

H. B. DUNNICLIFF, H. D. SURI und K. L. MALHOTRA¹² haben die Reaktion zwischen Brom (als Dampf oder als Tetrachlorkohlenstofflösung) und *Strontiumhydroxyd-Oktahydrat* studiert und festgestellt, daß sich — in

⁹ BERZELIUS, Jahrber. Chem. 11, 1832, S. 130.

¹⁰ W. A. R. WILKS, Kolloid-Z. 11, 1912, S. 15.

¹¹ Vgl. aber A. LOTTERMOSER und L. HERRMANN, Z. physikal. Chem. 122, 1926, S. 1 ff.

¹² H. B. DUNNICLIFF, H. D. SURI und K. L. MALHOTRA, Journ. Chem. Soc. London, 1928, S. 3106,

quantitativer Ausbeute — Strontiumbromid und -Bromat bildet¹³. Mit Bromdampf erhielten sie eine „gelbe, gelatinöse Masse“.

Über die Einwirkung des Bromdampfes auf festes *Bariumhydroxyd* scheinen Beobachtungen nicht vorzuliegen, wahrscheinlich aber führt die Reaktion ebenso zur Bildung von Bromid und Bromat¹⁴. Da auch *Wasser als Reaktionsprodukt* auftritt, erklärt sich die beobachtete gelbe Farbe als die einer wässerigen Bromlösung.

Für das bromierte *Kalziumhydroxyd* trifft dieser Tatbestand jedoch nicht zu. Solange nicht der Nachweis erbracht ist, daß das trockene Kalziumhydroxyd Bromdampf chemisch bindet¹⁵ wird man die Farbe des „*Bromkalkes*“ als Adsorptionserscheinung deuten müssen. Das Strontiumhydroxyd scheint eine Zwischenstellung einzunehmen, da es sich im Bromdampf tiefer färbt als das Bariumhydroxyd.

γ) Kalziumkarbonat.

Zur Untersuchung gelangten Proben von Carrara-, Laaser- und Sterzinger Marmor, deren Verhalten im *Joddampf* wir kennen. Sie nahmen das Brom viel rascher auf als das Jod, ihre Färbungen sind den Jodfärbungen ähnlich, doch kräftiger und klarer. Auffällig ist, daß der grobkörnige Sterzinger Marmor, zumindest anfänglich, eine deutlich *grünlichgelbe* Färbung annimmt, während sich der Laaser Marmor *rötlichgelb* färbt; man wird an die Beobachtung von WEIGEL und BEZNER⁴ erinnert, wonach mit Brom beladener Chabasit Pleochroismus, *grün-braungelb*, zeigt, weitergehende Folgerungen daraus zu ziehen, erscheint jedoch verfrüht. Unterschiede zwischen polierten und geätzten Flächen, Bruchflächen und Schnittflächen, wie wir sie hinsichtlich der Jodsorption beobachteten, sind an den im Bromdampf gefärbten Marmoren im allgemeinen nicht festzustellen.

c) 3. Gruppe des periodischen Systems.

Fasertonerde nimmt Bromdampf rasch auf und färbt sich dabei lebhaft kreß, das Brom wird jedoch verhältnismäßig rasch wieder abgegeben. *Basisches Aluminiumazetat* (Merck) verhält sich ganz ähnlich.

¹³ Als Zwischenprodukt entsteht $\text{Sr}(\text{BrO})_2$.

¹⁴ Bariumhydroxydlösung liefert mit Brom Bromat. Vgl. O. BURCHARD Z. physikal. Chem. 2, 1888, S. 813.

¹⁵ Polybromide der Erdalkalien sind nicht bekannt.

d) 4. Gruppe des periodischen Systems.

Silikagel nimmt im Bromdampf eine tief ziegelrote Färbung an, *Titandioxyd* färbt sich kaum. Dagegen gehört das *Zirkonhydroxyd* (Merck) zu den Brom stark sorbierenden Stoffen. Es färbt sich tief kreß und behält diese Färbung auch an der Luft verhältnismäßig lange.

WEDEKIND und RHEINBOLDT¹⁶ haben festgestellt, daß Brom aus wässriger Lösung durch Zirkonhydroxyd beträchtlich adsorbiert wird.

e) 5. Gruppe des periodischen Systems.

Sowohl das *Antimon*-¹⁷ als das *Arsen-3-Oxyd*¹⁸ nehmen in feuchter Atmosphäre Bromdampf reichlich auf, wobei sie sich zunächst kreß, schließlich aber tiefrotbraun färben. Das Zusammenbacken und Zerfließen der Präparate, das nach einiger Zeit zu beobachten ist, und, was das Arsen-3-Oxyd betrifft, auch in der mit Schwefelsäure getrockneten Atmosphäre eintritt, zeigt an, daß *chemische Umwandlungen* in den vorliegenden Systemen stattfinden.

Das Arsenoxyd verhält sich in der trockenen Atmosphäre nicht wesentlich anders, als in der feuchten, dagegen färbt sich das Antimonoxyd im trockenen Bromdampf viel *schwächer* als im feuchten. Läßt man die mit Brom beladenen Präparate offen stehen, so *verblaßt* ihre Färbung rasch, in einzelnen Fällen war aber das Antimonoxyd auch nach mehreren Wochen deutlich gelb.

Die Versuche über die Jodaufnahme durch Zinkoxyd¹ hatten gezeigt, daß *die Darstellungsweise der Präparate von großem Einfluß auf ihr Sorptionsvermögen ist*. Aus diesem Grunde stellten wir selbst zwei Antimonoxydpräparate her. Präparat 1: Salzsäure Antimonchloridlösung wurde mit Natriumkarbonat gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und auf 300° erhitzt. — Präparat 2: Präparat 1 wurde bis zum Schmelzen erhitzt, die erstarrte Schmelze gepulvert. — Beide Präparate färbten sich ähnlich wie das zunächst verwendete Merck-Präparat.

Da sowohl das Arsen-3-Bromid als das Antimon-3-Bromid farblos¹⁹, Bromide der fünfwertigen Stufe im festen Zustande

¹⁶ E. WEDEKIND und H. RHEINBOLDT, Ber. D. ch. G. 47, 1914, S. 2145.

¹⁷ Antimonoxyd, MERCK, pro An., bei 110° getrocknet.

¹⁸ Arsenige Säure, gepulvert, zur Analyse, KAHLBAUM, bei 110° getrocknet.

¹⁹ GMELIN-KRAUT, 1908, III/2.

nicht isolierbar und Polybromide des Arsens oder des Antimons unbekannt sind, *gelingt es nicht, die Färbung der Sorbate auf chemische Umwandlung zurückzuführen.*

f) 6. Gruppe des periodischen Systems.

Schwefelpulver wird durch den Bromdampf allmählich in eine rotbraune, das Glas schlecht benetzende, übelriechende Flüssigkeit verwandelt. Offenbar ist es dasselbe Schwefel-2-Bromid, das nach BALARD²⁰⁾ bei der Einwirkung von *flüssigem* Brom auf Schwefel entsteht.

Läßt man die Flüssigkeit an der Luft offen stehen, so scheiden sich aus ihr Schwefelkriställchen ab, die nach etwa einer Woche einige Millimeter lang sind.

4.

Pflanzenfasern, Wolle und Seide.

Das Verhalten der Faserstoffe gegen Bromdampf ist in der Tabelle 1 zusammengestellt. (Einwirkungszeit 14 Stunden.)

Tabelle 1.

Faserart	Färbung im Bromdampf	
	a) Trockene Atm.	b) Feuchte Atm.
Baumwolle (gebleicht) . . .	leuchtend kreß	etwas heller
Kapok	schwach bräunlich	leuchtend kreß
Ramie (kotonisiert). . . .	leuchtend kreß	leuchtend kreß
Flachs (ungebleicht) . . .	braun	braun
Jute	braun	leuchtend rotbraun
Schafwolle.	rotbraun	rotbraun
Seide	leuchtend kreß	etwas dunkler

Flachs und *Jute* büßen durch die Bromaufnahme besonders stark an Festigkeit ein. Die *Schafwolle* schrumpft in der trockenen Bromatmosphäre, in der feuchten wird sie in eine *zähe, klebrige Masse* verwandelt.

Die Fasern geben allmählich wieder Brom an die Atmosphäre ab und entfärben sich wieder, auch das Produkt der Einwirkung von Brom auf Wolle, dessen Färbung daher nicht auf die chemische Bindung des Broms, die zweifellos stattfindet, sondern auf die Sorption des Broms durch das umgewandelte Keratin

²⁰ A. J. BALARD, Ann. chim. phys. (2) 32, 1826, S. 375.

zurückzuführen ist. — Auf das Verhalten des Keratins gegen Bromdampf wird bei späterer Gelegenheit näher eingegangen werden.

5.

Die *Farbe* einiger *Bromsorbate* ist in der *Fig. 1* durch *Remissionskurven* veranschaulicht. Sie beziehen sich für Silikagel

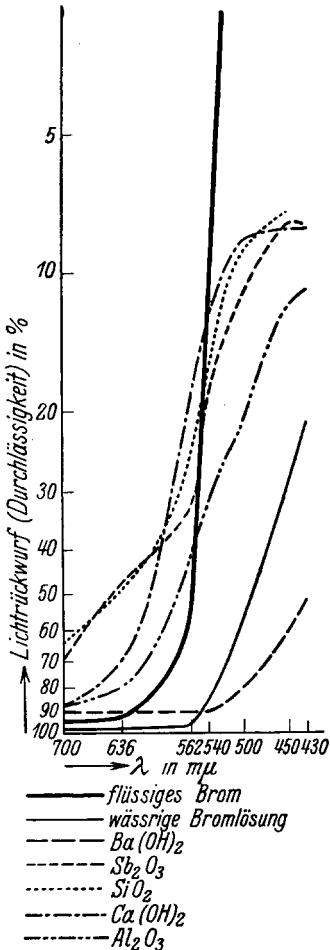


Fig. 1.

und Kalziumhydroxyd auf dreistündige, für Antimon-3-Oxyd und Aluminiumhydroxyd auf 24stündige Einwirkung des Bromdampfes. Kalziumhydroxyd und Antimonoxyd wurden bei normaler Luftfeuchtigkeit, die übrigen Präparate in getrockneter Atmosphäre dem Bromdampf ausgesetzt. In der Figur ist ferner die *Durchlässigkeitskurve* einer dünnen Schichte *flüssigen Broms*, wie sie durch Ausbreiten eines Tropfens zwischen zwei Glasplatten erhalten wurde, ferner die *Durchlässigkeitskurve* einer 1%igen *wässrigen Bromlösung* in 1 mm starker Schicht eingetragen.

Das flüssige Brom besitzt im Violetten eine Absorptionsbande, deren Maximum bei 413μ liegt²¹. Ob seine Lage von der Schichtdicke abhängt, ist nicht bekannt. Dem Absorptionsmaximum entspräche ein Remissionsminimum der Bromsorbate. Die Sorbatkurven *verflachen* sich im kurzwelligen Gebiet auffallend, was im Gegensatz sowohl zu den Absorptionskurven des flüssigen als des gelösten Broms steht; sie streben offenbar einem Maximum zu, dessen Lage sich aber visuell nicht genau ermitteln läßt.

Die Farben der Bromsorbate lassen sich somit nicht ohne weiteres als die Durchsichtsfarben des elementaren Bromes erklären, wie dies, mutatis mutandis, für die Jodsorbate wahrscheinlich gemacht werden konnte.

²¹ GMELIN'S Handbuch, 8. Auflage, Systemnummer 7, S. 88.

Kühlung der Sorbate (Silikagel, Fasertonerde, Kalziumhydroxyd) auf -15° , also auf eine Temperatur, bei der das Brom im festen Zustande vorliegen muß, bewirkte keine merkliche Änderung der Farbe.

Die Remissionskurve des Produktes der Einwirkung von Brom auf *Bariumhydroxyd* entspricht deutlich der Absorptionskurve einer wässerigen Bromlösung, was mit dem früher Gesagten (S. 117) in Einklang steht.

6.

Zieht man zwischen dem *Verhalten des Brom- und des Joddampfes* gegenüber den Sorbentien einen Vergleich, so läßt sich allgemein sagen, daß der *Bromdampf rascher aufgenommen* und auch *rascher wieder abgegeben* wird als der Joddampf, was auch in Anbetracht des erheblich größeren Dampfdruckes des Broms dem Jod gegenüber, bei Zimmertemperatur, zu erwarten war. — Die *Farbe* der Bromsorbate ist stets lebhafter als die der Jodsorbate, im übrigen aber dieser ähnlich, wenn man von Sorbaten mit hohem Jodgehalt absieht. — Im einzelnen zeigen sich kennzeichnende Unterschiede im Verhalten der Sorbentien gegenüber Brom und Jod: *Magnesium- und Zinkoxyd* nehmen Jod reichlich auf, nicht aber Brom, bzw. sie halten dieses nicht fest. — *Fasertonerde, Silikagel* und besonders *Arsen-3-Oxyd* färben sich erst nennenswert, wenn sie mit *Jod* verrieben werden, Antimonoxyd dagegen färbt sich im feuchten Joddampf rasch. Hinsichtlich der *Bromaufnahme* bestehen bei den genannten Oxyden keine wesentliche Unterschiede. — Während die Oberflächenbeschaffenheit des *Marmors* die Jodaufnahme beeinflusst, ist die Bromaufnahme davon nicht merklich abhängig. — Die *Pflanzenfasern* verhalten sich in trockener und feuchter Atmosphäre dem Bromdampf gegenüber viel weniger verschieden als gegenüber dem Joddampf, am ehesten noch die Kapokfaser.

Zusammenfassung.

1. *Bromdampf* wird von den im folgenden aufgezählten Stoffen mit mehr oder weniger lebhafter Farbe aufgenommen: *Kalziumhydroxyd* (ziegelrot), *Strontiumhydroxyd-Oktahydrat* (kreß), *Cararra- und Laaser Marmor* (kreß), *Sterzinger Marmor* (grünlich-gelb), *Fasertonerde, basisches Aluminiumazetat, Silikagel, Zirkonhydroxyd, Antimon-3-Oxyd, Arsen-3-Oxyd* (kreß), *Baumwolle Kapok, Ramie* (kreß), *Flachs* (braun), *Jute* (rotbraun).

2. In einigen Fällen ist die *Bromaufnahme von chemischen Umwandlungen* in dem betreffenden System *begleitet* (*Strontiumhydroxyd, Arsen-, Antimon-3-Oxyd*), doch lassen sich die Färbungen durch chemische Bindung bisher nicht erklären.

3. Als Stoffe, deren Veränderung im Bromdampf auf dessen *chemische Einwirkung* zurückzuführen ist, sind zu nennen: *Kaliumjodid, Kupfer-1-Jodid, Schwefel, Keratin*, wahrscheinlich auch *Zäsium- und Rubidiumchlorid*.

4. Die *Farbe der Bromsorbate* ähnelt derjenigen des flüssigen Broms, doch verlaufen die Remissionskurven der Sorbate im kurzwelligen Gebiete wesentlich *flacher* als die Durchlässigkeitskurve des Broms.

5. Das *Verhalten der Sorbentien gegen Brom- und gegen Joddampf* ist im allgemeinen gleichlaufend, doch vermögen z. B. das *Magnesium- und Zinkoxyd* Brom im Gegensatz zu Jod nicht festzuhalten, während *Arsen-3-Oxyd*, das den Joddampf nicht unmittelbar aufnimmt, den Bromdampf bindet.

6. Aus *feuchter Atmosphäre* nimmt das *Antimon-3-Oxyd* Bromdampf rascher auf als aus trockener. Die *Pflanzenfasern* verhalten sich in feuchter und trockener Atmosphäre dem Bromdampf gegenüber weniger verschieden als gegenüber dem Joddampf.