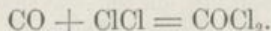


Das Sonnenlicht wirkt wesentlich durch Lockerung der Chloratome; Platinschwamm und Thierkohle als sogenannte Contactsubstanzen, indem sie die Gasmoleküle an ihrer Oberfläche (unter Freiwerden von Condensationswärme) verdichten und so ihr Zusammentreten erleichtern:



Das Kohlenoxychlorid oder Phosgengas (von Davy 1811 wegen seiner Entstehung im Lichte, $\varphi\omega\varsigma$, benannt), ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem, erstickendem Geruch und wirkt äusserst irritirend auf die Schleimbäute. Beim Durchleiten durch eine stark abgekühlte Röhre verdichtet es sich zu einer bei $+8^\circ$ siedenden Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1.432 bei 0° . In Kohlenwasserstoffen (Benzol, Ligroin) ist das Kohlenoxychlorid leicht löslich; von kaltem Wasser wird es sehr langsam, von heissem rasch zerlegt ($\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$).

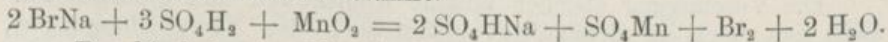
Kohlenstoffverbindungen gegenüber erweist sich die Substanz als sehr reactionsfähig und findet namentlich bei der Bereitung künstlicher Theerfarbstoffe Verwendung.

7. Brom.

$$\text{Br} = 79.96.$$

Das durch seine Stellung im periodischen System der Elemente und sein Gesamtverhalten dem Chlor nahe verwandte Brom wurde von Balard 1826 in der Mutterlauge des Meerwassers entdeckt. Derselbe veröffentlichte alsbald eine ausgedehnte Untersuchung des neuen Körpers, welchen er zwischen die bereits bekannten Halogene Chlor und Jod einreichte und dem er den Namen Brom gab (von $\beta\rho\omega\mu\omicron\varsigma$, Gestank). In der Natur findet sich Brom zwar nicht in freiem Zustande, ist aber als ein beständiger Begleiter des Chlors weit verbreitet; zugleich mit Chlornatrium enthält das Meerwasser in freilich viel geringerer Menge auch Bromnatrium sowie Brommagnesium (0.3 bis 1.3 Proc. seines Gehalts an festen Salzen), welche äusserst leicht löslich sind und daher bei dem Auskrystallisiren des Chlornatriums aus dem durch Verdunsten eingengten Meerwasser in der Mutterlauge zurückbleiben und sich deshalb zuletzt in den obersten Schichten der auf diesem Wege gebildeten Salzlagere ausscheiden. In der That gewinnt man von den ca. 600 Tonnen Brom, welche die jetzige Jahresproduction bilden, etwa 400 t aus den in Stassfurt über dem Steinsalzlager auftretenden Abraumsalzen; das übrige grösstentheils ebenso in amerikanischen Salinen, wenig aus Chilisalpeter und Asche von Seepflanzen. In die Soolquellen, wie in Hall und in Kreuznach, sind die Bromsalze, wie auch das Chlornatrium, durch das Auslaugen grosser Salzlagere hineingekommen.

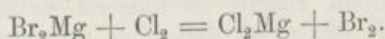
Freies Brom lässt sich in ganz derselben Weise darstellen wie das Chlor, indem man ein Gemisch von Bromnatrium, Braunstein und mässig verdünnter Schwefelsäure destillirt:



Das hierbei entweichende Brom verdichtet sich in einer gut gekühlten Vorlage zu dunkelbraunrothen Tropfen; um es rein zu erhalten,

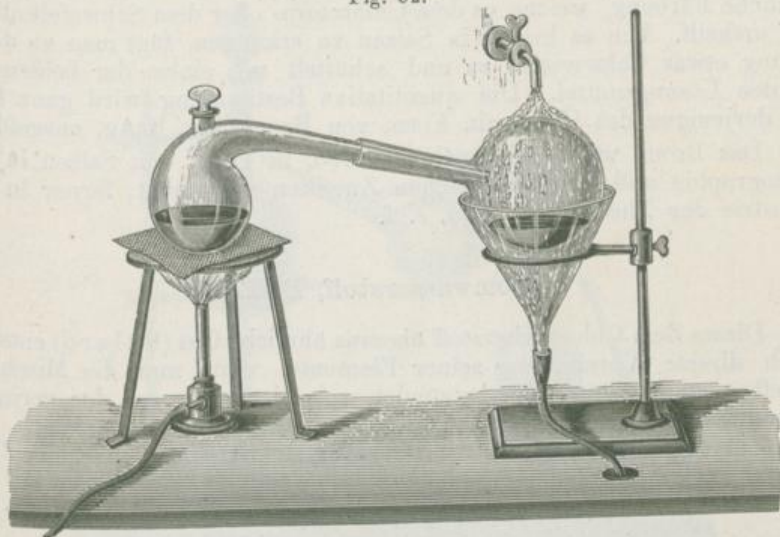
kann man es nochmals über Schwefelsäure, welche das Wasser aufnimmt, rectificiren (Fig. 52) und die ersten, etwa vorhandenes Chlorbrom enthaltenden Antheile gesondert auffangen.

Aus Brommagnesiumlösungen wird das Brom durch Chlor frei gemacht:



Dem entsprechend gewinnt man in Stassfurt und in den amerikanischen Salinen das Brom, indem man Chlor in die an Brommagnesium reichen Endlaugen einleitet, welche in Sandsteinthürmen über Kugeln von gebranntem Thon herunterrieseln; die Stärke des Chlorstroms ist möglichst so zu reguliren, dass genau das vorhandene Brom in Freiheit

Fig. 52.



gesetzt wird, da ein zuviel oder zu wenig an Chlor Verluste nach sich zieht. Das rohe Brom wird von den Verunreinigungen durch Destillation aus grossen Glasretorten, vom Chlorbrom auch durch Schütteln mit festem Bromnatrium befreit.

Brom ist eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit, sehr flüchtig und von durchdringendem, angreifendem Geruch. Auf die Haut gebracht, erzeugt es rasch schmerzhaftes und schwer heilende Wunden. Reines Brom erstarrt bei -7.3° zu einer rothbraunen, schwach metallglänzenden, schuppigen Krystallmasse; sein Siedepunkt liegt bei 63° . Bei 0° hat es das specifische Gewicht 3.187 (Wasser = 1); die Dichte der Dämpfe ist 5.53 (Luft = 1) oder 79.7 (Wasserstoff = 1).

In Wasser löst sich das Brom in nicht unbedeutender Menge unter brauner Färbung auf, und bildet Bromwasser, das in 100 Theilen Wasser etwa 2.6 Theile Brom enthält. Wenn man diese Lösung auf nahezu 0° abkühlt, so scheidet sich, wie beim Chlor, ein Hydrat $\text{Br}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$ ab, das jedoch schon bei Zimmertemperatur in seine Bestandtheile zerfällt. In Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst sich

das Brom mit Leichtigkeit unter orangerother bis brauner Färbung; allmählich wird der Wasserstoff der organischen Lösungsmittel jedoch durch Brom substituirt, indem er selbst als BrH austritt.

Mit Schwefel und Phosphor verbindet sich das Brom sehr energisch; mit metallischem Kalium reagirt es äusserst heftig, es kann dagegen mit Natrium auf 200° erhitzt werden, ohne dass Reaction erfolgt; auch mit den Schwermetallen vereinigt sich Brom leicht. Unlöslich in Wasser sind die „Bromide“ des Silbers, Kupfers und Quecksilbers; schwerlöslich ist dasjenige des Bleis. Mit Sauerstoff oder Kohlenstoff verbindet sich Brom nicht direct.

Durch seine Eigenschaften und die Bildung einer braungelben wässrigen Lösung ist Brom leicht kenntlich, charakteristisch ist auch die nämliche Färbung, welche es dem Chloroform oder dem Schwefelkohlenstoff ertheilt. Um es hieran in Salzen zu erkennen, fügt man zu deren Lösung etwas Chlorwasser zu und schüttelt mit einem der beiden genannten Lösungsmittel. Die quantitative Bestimmung wird ganz ähnlich derjenigen des Chlors, in Form von Bromsilber, BrAg , ausgeführt.

Das Brom wird, wie auch das Jod, in Form von Salzen in der Photographie und zu medicinischen Zwecken verwendet; ferner in der Industrie der Theerfarbstoffe u. s. f.

Bromwasserstoff, BrH .

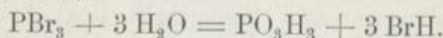
Dieses dem Chlorwasserstoff überaus ähnliche Gas (Balard) entsteht durch directe Vereinigung seiner Elemente, wenn man die Mischung derselben stark erhitzt oder entzündet, wobei jedoch wegen der geringen Verwandtschaft der beiden Bestandtheile keine Explosion erfolgt.

Zur Entwicklung von Bromwasserstoff kann man wie beim ClH , in den Verhältnissen der Gleichung:

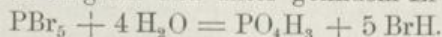


Bromnatrium mit Schwefelsäure (3 Thle. Säure: 1 Wasser) zersetzen, erhält jedoch etwas Brom und SO_2 in's entweichende Gas, so dass man dasselbe über feuchten amorphen Phosphor streichen lassen muss.

Um die angedeuteten Verunreinigungen zu vermeiden, ist für die Darstellung des Bromwasserstoffs Zersetzung von flüssigem Phosphortribromid oder von festem Phosphorpentabromid durch Wasser vorgeschlagen worden. Man lässt das flüssige Phosphortribromid (3 Thle.) allmählich aus einem Tropftrichter zu Wasser (1Thl.) zufließen, indem man vorsichtig erwärmt:

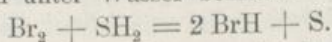


Nimmt man, was sich mehr empfiehlt, festes Phosphorpentabromid, so muss das Wasser langsam und unter gelindem Erwärmen zutropfen:



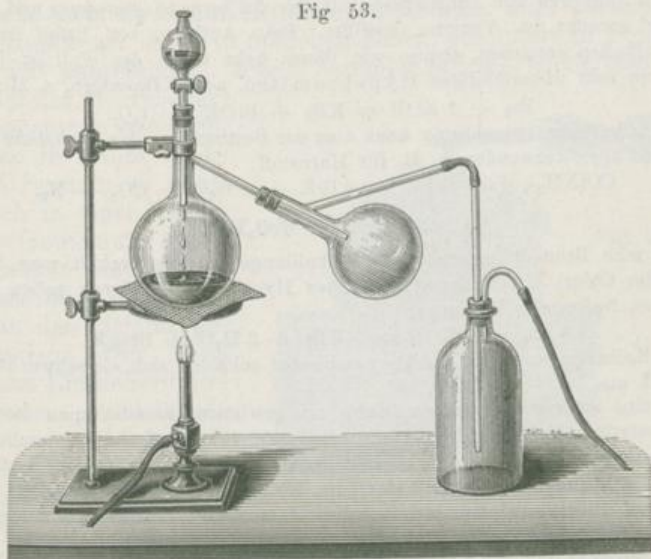
Man kann auch die Darstellung und Zersetzung des Bromphosphors in eine einzige Operation vereinigen, indem man zu einer Mischung von 1 Theil rothem Phosphor und 2 Thln. Wasser 10 Thle. Brom zutropfen lässt und schliesslich erwärmt (Fig. 53).

Zur Darstellung einer wässrigen Lösung von BrH nimmt man, statt wie im vorigen Falle nur 2 Thle. Wasser, deren etwa 15 und destillirt zuletzt über; oder man erwärmt Bromnatrium oder Bromkalium mit verdünnter Schwefelsäure; bisweilen leitet man auch Schwefelwasserstoffgas zu Brom, das sich unter Wasser befindet:



Bromwasserstoff ist ein farbloses, stechend und erstickend riechendes, an der Luft sehr stark rauchendes Gas. Zu einer Flüssigkeit verdichtet es sich bei -73° , und erstarrt beim Verdunsten unter vermindertem Druck eisartig. Das Gas wird von Wasser sehr heftig absorbiert, so dass man sich bei seiner Verwendung verschiedener Vorsichts-

Fig 53.



maassregeln zu bedienen hat, um Zurücksteigen und dgl. zu vermeiden. Die bei 0° gesättigte wässrige Lösung des Bromwasserstoffs hat das specif. Gewicht 1.78; kühlt man dieselbe unter Einleiten von BrH -gas in einer Kältemischung ab, so scheidet sich ein nur bei tiefen Temperaturen existenzfähiges Hydrat $\text{BrH} + 2 \text{H}_2\text{O}$ krystallinisch ab (Schmp. -11.3°).

Unterwirft man verdünnte oder concentrirte Bromwasserstofflösungen der Destillation, so entweicht im ersten Falle zunächst hauptsächlich Wasser, im zweiten gasförmige Säure; indem hierbei der Siedepunkt steigt, destillirt unter gewöhnlichem Druck stets zuletzt bei 126° eine wässrige Säure von specifischem Gewichte 1.49 bei 14° , mit 48.2 Proc. BrH ; die Zusammensetzung hängt jedoch vom Druck ab, unter dem man destillirt.

Trockener BrH ist für sich allein noch bei hohen Temperaturen beständig. Durch Chlor wird er sofort in ClH und Br zerlegt. In wässriger Lösung tritt der Bromwasserstoff als starke Säure auf und löst alle Metalle, die auch von Salzsäure gelöst werden. Seine Salze,

die Bromide, sind den Chloriden hinsichtlich Krystallform, Schmelztemperatur, Flüchtigkeit, Löslichkeit in Wasser und Zersetzbarkeit durch letzteres vollkommen ähnlich.

Zersetzt man das Bromwasserstoffgas durch Erhitzen mit Natrium, so wird ein Wasserstoffvolum frei, welches genau halb so gross als das ursprüngliche Gasvolum ist.

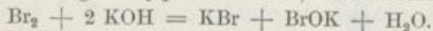
$$2 \text{ BrH (2 Vol.)} + \text{Na}_2 = 2 \text{ BrNa} + \text{H}_2 \text{ (1 Vol.)}$$

Oxide und Oxysäuren des Broms.

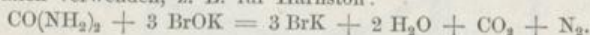
Von solchen ist bisher nur die Existenz der unterbromigen Säure, BrOH , und der Bromsäure, BrO_3H , sowie ihrer Salze, festgestellt.

Unterbromige Säure, BrOH .

Die wässrige Lösung der Säure wird, genau wie diejenige der unterchlorigen Säure, durch Digeriren von Bromwasser mit Quecksilberoxyd gewonnen und, da sie sich oberhalb 60° zersetzt, im Vacuum destillirt. Beim Auflösen von Brom in verdünnten wässrigen Alkalien entstehen, ebenso wie dieses beim Chlor der Fall ist, in der Kälte Lösungen von sehr unbeständigen Hypobromiten, neben Bromiden, z. B.:



Eine solche alkalische Bromlösung kann man zur Bestimmung des Stickstoffs in Gasform in manchen Fällen verwenden, z. B. für Harnstoff:



Bromsäure, BrO_3H .

Löst man Brom in concentrirten Alkalilaugen auf, so erhält man (analog dem Vorgang beim Chlor) durch zuerst gebildetes Hypobromit hindurch neben Brommetall bromsaures Salz oder Bromat:



Das Kaliumbromat und das Baryumbromat scheiden sich als schwer lösliche Salze krystallinisch aus.

Um eine wässrige Bromsäurelösung zu gewinnen, zersetzt man Baryumbromat mit der theoretisch erforderlichen Menge Schwefelsäure, und dunstet nach Beseitigung des schwefelsauren Baryts das farb- und geruchlose Filtrat unter der Luftpumpe ein. Man kann die Lösung wie die der Chlorsäure, bis zur Zusammensetzung $\text{BrO}_3\text{H} + 7 \text{ H}_2\text{O}$ mit 50.6 Proc. Bromsäure concentriren, ohne dass Zerfall eintritt. In ihrem Gesamtverhalten ist die Bromsäure der Chlorsäure sehr ähnlich.

Freie Bromsäure entsteht auch durch Einleiten von Chlor in Bromwasser, ebenso aus Brom und unterchloriger Säure oder Chlorsäure z. B.:



Chlorbrom, BrCl . Flüssigkeit, bei tieferen Temperaturen aus den Elementen entstehend und von $+10^\circ$ an wieder in dieselben zerfallend. Mit Wasser bildet Chlorbrom ein Hydrat $\text{BrCl} + 10 \text{ H}_2\text{O}$, Schmp. 7° , in mehr Wasser löslich.

Bromstickstoff entsteht als dunkelrothes sehr explosives Oel, wenn man den Chlorstickstoff mit einer wässrigen Lösung von Bromkalium übergiesst.

Nitrosylbromid, NOBr . Kühlt man Brom in einer Kältemischung auf etwa -15° ab und leitet Stickoxydgas ein, so entsteht als braunschwarze Flüssigkeit Nitrosylbromid NOBr . Dasselbe beginnt bereits bei -2° unter Entweichen von Stickoxyd sich zu zersetzen. Hierbei bleibt bei Zimmertemperatur eine dunkelbraune Flüssigkeit, NOBr_2 , Nitrosyltribromid zurück, das bei 22.5° unter theilweiser Zersetzung siedet.

Bromkohlenstoff, CBr_4 . Diese Substanz, ein Substitutionsproduct des Methans (S. 151), bildet glänzende Tafeln vom Schmp. 92.5° .

Bromoform, CHBr_3 , ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Sdp. 151° .