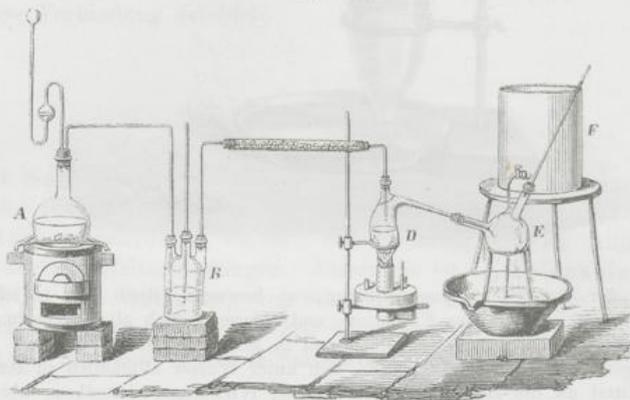


geschlossen ist, entwickeln sich am Pole *a* kleine gelbliche Tröpfchen von Chlorstickstoff, die zum Theil an das Niveau der Salmiaklösung emporsteigen und sich sogleich, wie sie mit den Terpentinöl in Berührung kommen, unter schwacher Verpuffung zersetzen, so dass man Entstehung wie Zersetzung des Chlorstickstoffs auf diese Weise erläutern kann.

Darstellung
des Chlor-
schwefels.

Zur Darstellung des Schwefelchlorürs dient der Apparat Fig. 98. In dem Kolben *A* entwickelt man Chlorgas, welches in der Flasche *B* gewaschen und in der Chlorecalciumröhre getrocknet wird. Die Retorte *D*, in wel-

Fig. 98.



cher sich gereinigte Schwefelblumen befinden, ist mit der durch kaltes Wasser abgekühlten Vorlage *E* verbunden. Das langsam entwickelte Chlorgas wird fast bis auf die Oberfläche des durch eine untergestellte Lampe erhitzten Schwefels geleitet, wobei sich allmählich Schwefelchlorür bildet, welches in die Vorlage überdestillirt. Man setzt die Operation fort, bis beinahe aller Schwefel verschwunden ist. Der durch aufgelösten Schwefel verunreinigte in der Vorlage angesammelte Chlorschwefel wird durch eine Destillation für sich gereinigt.

Derselbe Apparat kann zur Darstellung des Schwefelchlorids Anwendung finden, in welchem Falle das Schwefelchlorür in der Retorte *D* nicht erwärmt wird, während das Chlorgas durchstreicht; auch ist der Apparat an einem gegen starkes Licht geschützten Orte aufzustellen. Aus dem mit Chlorgas gesättigten Chlorür wird das Chlorid durch Destillation aus dem Wasserbade abgeschieden, während fort und fort Chlor durch den Apparat geleitet und die Vorlage durch Eis abgekühlt wird.

B r o m.

Symbol Br. Aeq. 80. Specif. Gewicht bei 0° 3,1872, des Dampfes 5,39
(Atmosph. Luft = 1).

Eigen-
schaften.

Das Brom ist eine tief rothbraune, in dicken Schichten fast schwarz, in sehr dünnen Schichten und bei durchfallendem Lichte hyacinthroth erscheinende Flüssigkeit von sehr unangenehmem, chlorähnlichem, aber doch eigenthümlichem Geruch, scharfem, schrumpfendem Geschmack und sehr ätzender Beschaffenheit. — Das Brom kann alle drei Aggregat-

zustände annehmen; bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, wird es bei $-7,3^{\circ}\text{C}$. fest, zu einer dunkel bleigrauen, metallglänzenden, blättrigkrystallinischen Masse erstarrend, welche ein dem Jod sehr ähnliches Ansehen zeigt, und schon bei $+63^{\circ}\text{C}$. siedet es, sich in gelbrothen Dampf verwandelnd, dessen specifisches Gewicht = 5,39 gefunden wurde, welcher also mehr wie fünfmal schwerer ist als atmosphärische Luft. Auch bei gewöhnlicher Temperatur besitzt das Brom sehr bedeutende Dampftension, und verflüchtigt sich daher sehr rasch in rothgelben Dämpfen.

Das Brom ist ein heftig wirkendes Gift. Sein Dampf eingeathmet, wirkt ähnlich dem Chlor, nur etwas schwächer; es wirkt ferner energisch zersetzend auf die meisten organischen Substanzen, und besitzt auch bleichende Eigenschaften. Der Grund dieser Wirkungen ist derselbe, wie der der analogen Wirkungen des Chlors, mit dem das Brom in seinem ganzen Verhalten die grösste Aehnlichkeit darbietet, die grosse Verwandtschaft nämlich des Broms zum Wasserstoff, den es den organischen Substanzen entzieht, damit Bromwasserstoffsäure bildend.

Das Brom ist ein heftiges Gift

und wirkt bleichend.

Das Brom ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Die wässrige Lösung ist gelbroth und wird im Lichte unter Bildung von Bromwasserstoff ganz analog dem Chlorwasser zersetzt. Mit Wasser von einer Temperatur unter $+4^{\circ}\text{C}$. in Berührung, bildet es wie das Chlor ein rothes krystallinisches Hydrat, welches erst bei 15° bis 20°C . zersetzt wird, und sonach beständiger ist als das Chlorhydrat. Seine Zusammensetzung ist nicht mit Sicherheit festgestellt, doch wahrscheinlich ist es $\text{Br} + 10\text{H}_2\text{O}$.

Gegen Metalloide und Metalle verhält sich das Brom genau wie das Chlor, nur ist zu erwähnen, dass die Affinitäten des Broms im Allgemeinen schwächer sind, wie die des Chlors, so dass das Brom aus seinen Verbindungen durch Chlor ausgetrieben wird.

Gegen Metalloide und Metalle verhält es sich analog dem Chlor, besitzt aber schwächere Affinität.

Mit Stärkemehl bildet es eine orangerothe Verbindung, die zur Erkennung des Broms in einzelnen Fällen benutzt wird. Von Alkohol und Aether wird das Brom leichter aufgelöst als von Wasser.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Brom gehört zu den selteneren Elementen unserer Erdoberfläche. Frei findet es sich in der Natur gar nicht; an gewisse Metalle gebunden aber, und meist Chlor und auch wohl Jod begleitend, im Meerwasser, in allen Soolquellen, in gewissen Mineralquellen, namentlich in nicht unerheblicher Menge in der Adelheidsquelle in Oberbayern, in der Kreuznacher Salzsoole, in der grössten Menge übrigens wohl im Wasser des Todten Meeres; Brom ist ferner gefunden im englischen Steinsalze, in einem mexicanischen Silbererze, in den meisten Seepflanzen und Seethieren, in den Steinkohlen, ja in Spuren soll es im Trinkwasser und im normalen Menschenharn vorkommen, welche letztere Angaben jedoch noch weiterer Bestätigung bedürften.

Darstellung. Man kann das Brom in ganz analoger Weise gewinnen, wie das Chlor, nämlich durch Erwärmen eines Gemisches von Bromnatrium, Mangansuperoxyd und Schwefelsäure. Der Vorgang ist hierbei genau derselbe, wie der bei der Darstellung des Chlors aus Mangansuper-

Darstellung.

oxyd, Chlornatrium und Schwefelsäure. — Im Grossen wird das Brom direct aus den Mutterlaugen gewisser Salinen, so namentlich der Kreuznacher — der Flüssigkeit nämlich, welche nach dem Auskrystallisiren des Kochsalzes zurückbleibt — durch Erwärmen derselben mit Braunstein und Schwefelsäure, und Verdichtung des übergehenden Broms in passenden Vorlagen, gewonnen.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Brom wurde 1826 von Balard in Montpellier im Wasser des Mittelländischen Meeres entdeckt, und ihm wegen seines üblen Geruches der Name Brom, von dem griechischen βρωμος, Gestank, gegeben.

Verbindungen des Broms.

Verbindungen des Broms.

Dieselben sind im Ganzen weniger gekannt, als die Chlorverbindungen. So weit man sie kennt, besitzen sie denselben Typus der Zusammensetzung wie letztere, und auch in ihren Eigenschaften so grosse Aehnlichkeit, dass sie äusserlich oft gar nicht von einander zu unterscheiden sind. Auch sind die Verbindungen des Chlors und Broms isomorph.

Brom und Wasserstoff.

Brom und Wasserstoff.

Brom verbindet sich mit Wasserstoff in einem einzigen Verhältnisse zu Bromwasserstoff, einer der Chlorwasserstoffsäure höchst ähnlichen Wasserstoffsäure.

Bromwasserstoff.

Syn. Bromwasserstoffsäure.

Formel HBr. Aeq. 81. Proc. Zusammensetzung: Brom 98,74; Wasserstoff 1,26. Specif. Gewicht 2,731 (Atmosph. Luft = 1).

Eigenschaften.

analog denen der Chlorwasserstoffsäure.

Die Eigenschaften der Bromwasserstoffsäure sind die der Chlorwasserstoffsäure. So wie letztere, ist der Bromwasserstoff ein farbloses, stechend riechendes, Lackmuspapier röthendes, an der Luft dicke weisse Nebel verbreitendes Gas, welches bei einer Temperatur von -73°C . liquid wird, und bei noch grösserer Kälte krystallinisch erstarrt. In Wasser ist das Bromwasserstoffgas in reichlicher Menge löslich; die wässrige Lösung ist in allen ihren Eigenschaften ähnlich der wässrigen Salzsäure, raucht an der Luft, schmeckt und reagirt stark sauer. Eine bei 126°C . kochende Säure zeigt ein specifisches Gewicht von 1,486, und enthält ungefähr 47 Proc. Bromwasserstoff, doch ist ihr Gehalt von dem Betrage des Druckes abhängig.

Mit Metallen und Metalloxyden setzt sie sich genau so um, wie die Chlorwasserstoffsäure, so dass Alles hierüber dort Gesagte auch für die Bromwasserstoffsäure Geltung hat. Chlor scheidet aus der Bromwasserstoffsäure das Brom ab, indem Chlorwasserstoff entsteht.

Darstellung. Man kann reine Bromwasserstoffsäure nicht in ähnlicher Weise wie die Chlorwasserstoffsäure durch Erwärmen eines Gemenges von Bromnatrium und concentrirter Schwefelsäure erhalten, weil letztere auf die entstehende Bromwasserstoffsäure zersetzend einwirkt, indem sich Wasser, Brom und schweflige Säure bilden. Reines Bromwasserstoffgas erhält man am einfachsten durch Behandlung von Phosphorbromür, PBr_3 , mit Wasser, wobei phosphorige Säure und Bromwasserstoffgas entsteht, nach folgender Formelgleichung:



Die wässrige Bromwasserstoffsäure erhält man am einfachsten durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in in Wasser vertheiltes Brom:



wobei also der Schwefel ausgeschieden wird und sich der Bromwasserstoff im vorhandenen Wasser auflöst.

Volumenverhältnisse.

Wenn man Kalium in einem gemessenen Volumen Bromwasserstoffgas erwärmt, so vereinigt sich das Brom mit dem Kalium zu Bromkalium, und das rückständige Wasserstoffgas beträgt genau die Hälfte des Volumens des Bromwasserstoffgases. 1 Vol. Bromwasserstoffgas entsteht daher durch Vereinigung von $\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ Vol. Bromdampf, ohne Condensation:

$\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff . . .	0,0345
$\frac{1}{2}$ „ Bromdampf . . .	2,6950
1 Vol. Bromwasserstoff . . .	2,7295,

was mit der gefundenen Dichtigkeit des Bromwasserstoffs, 2,731, sehr genau stimmt.

Da in der Bromwasserstoffsäure ein Aequivalent Wasserstoff mit einem Aequivalent Brom verbunden, und das Aequivalentvolumen des Wasserstoffs = 2 ist, so enthält ein Aequivalent Bromwasserstoff:

1 Aeq. H = 1 = 2 Vol. . .	0,1384
1 „ Br = 80 = 2 „ . .	10,7800
1 Aeq. HBr = 79,3 = 4 Vol. . .	10,9184

2 Volumina Wasserstoff und 2 Volumina Brom (= 1 Aequivalent) zu 4 Vol. dem Aequivalentvolumen des Bromwasserstoffs ohne Condensation vereinigt, und es ist daher das Aequivalentvolumen des Broms = 2 Volumina.

Brom und Sauerstoff.

Brom und
Sauerstoff.

Obgleich es möglich ist, dass sich das Brom in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden könne, so ist doch nur ein einziges Oxyd desselben bekannt, eine der Chlorsäure proportional zusammengesetzte Säure, die

Bromsäure.

Formel BrO_5 . Aeq. 120. Proc. Zusammensetzung: Brom 66,17; Sauerstoff 33,83.

Eigen-
schaften.

Farblose, sehr sauer schmeckende und fast geruchlose Flüssigkeit, Lackmus anfänglich röthend, dann bleichend. Schon bei 100°C . in Brom und Sauerstoff zerfallend. So wie die Chlorsäure kräftiges Oxydationsmittel, und mit letzterer überhaupt in den meisten Eigenschaften übereinstimmend.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält die Bromsäure aus dem bromsauren Kali genau so, wie man die Chlorsäure aus dem chlorsauren Kali gewinnt. Das bromsaure Kali bereitet man durch tropfenweises Eingiessen von Brom in eine concentrirte Kalilösung, so lange sich dasselbe noch auflöst. Man lässt die Auflösung einige Zeit sieden, worauf sich beim Erkalten das bromsaure Kali in kleinen Krystallen absetzt. Auch durch Einwirkung von Brom auf bromsaures Silberoxyd kann die Bromsäure mit Vortheil dargestellt werden ($5 \text{ Ag O, Br O}_5 + 6 \text{ Br} = 5 \text{ Ag Br} + 6 \text{ Br O}_5$).

Verbindungen des Broms mit Stickstoff, Schwefel, Selen und Chlor.

Brom mit
Stickstoff,
Schwefel,
Selen
und Chlor.

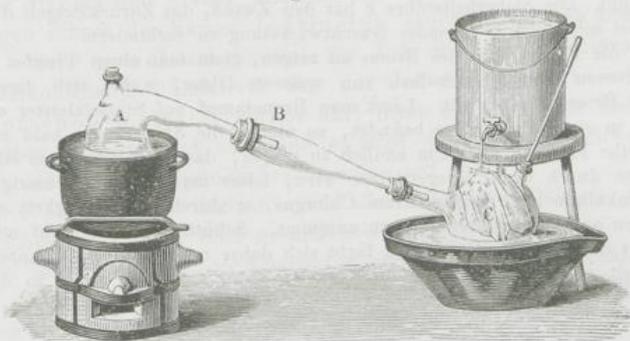
Die Verbindungen des Broms mit Stickstoff, Schwefel und Selen verhalten sich, so weit sie gekannt sind, analog den entsprechenden Chlorverbindungen; namentlich ist der Bromstickstoff, N Br_3 , welchen man durch Behandlung von Chlorstickstoff mit Bromkalium erhält, ebenso explosiv, wie der Chlorstickstoff. Bromschwefel und Bromselen sind rothbraune, rauchende Flüssigkeiten, — das Chlorbrom, welches man durch Einleiten von Chlorgas in Brom erhält, stellt eine rothgelbe, sehr flüchtige Flüssigkeit dar, welche in Wasser löslich ist, stark bleichend wirkt, und auch ein krystallinisches Hydrat gibt. Durch die Einwirkung von Brom auf Stickoxydgas erhält man Verbindungen, welche den aus Chlor und Stickoxydgas erhaltenen proportional zusammengesetzt sind: bromsalpetrige, Bromuntersalpetersäure, und die Verbindung Bromsalpetersäure, $\text{NO}_2 \text{ Br}_3$.

Chemische Technik und Experimente.

Zur Darstellung des Broms im Kleinen dient der in Fig. 99 abgebildete Apparat. Darstellung des Broms im Kleinen.

Die Retorte *A* enthält das Gemenge von Bromnatrium, Braunstein und Schwefelsäure, welche letztere mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt ist. Der Re-

Fig. 99.

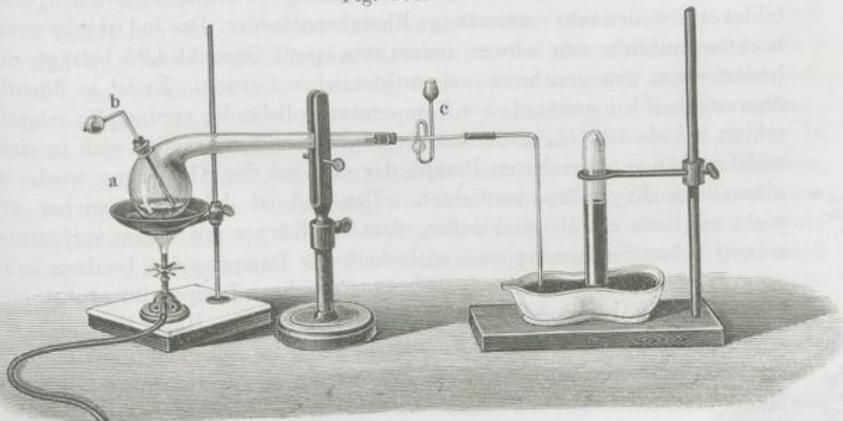


tortenhals geht durch einen Kork in den Vorstoss *B*, und dieser ist an die durch einen Strahl kalten Wassers abgekühlte Vorlage *C* angefügt. Die Retorte wird im Wasserbade erwärmt, und das Brom sammelt sich in *C* verdichtet an. Die Korkverbindungen werden übrigens bei dieser Operation sehr stark angegriffen.

Zur Darstellung reinen Bromwasserstoffgases kann der Apparat Fig. 100 Anwendung finden. Darstellung von Bromwasserstoffgas.

In die Retorte *a* bringt man amorphen Phosphor mit nur so viel Wasser, dass er durch seine ganze Masse befeuchtet erscheint, und fügt eine unter rechtem

Fig. 100.



Winkel gebogene, an einem Ende zu einer Kugel ausgeblasene Glasröhre *b* in den Tubulus der Retorte luftdicht und in der Weise an, wie es der Holzschnitt ver-

v. Gorup-Besanez, Anorganische Chemie.

sinnlicht. In der Kugel der Röhre befindet sich eine gewisse Quantität Brom, welches bei der gezeichneten Stellung der Röhre nicht in die Retorte gelangen kann. Dreht man aber diese Röhre derart um ihre Axe, dass das Brom in die Glasröhre selbst gelangt, so fliesst es auf den Phosphor, und es entwickelt sich, wenn die Mischung erwärmt wird, sofort Bromwasserstoffgas, welches über Quecksilber aufgefangen werden kann. Wird die Entwicklung schwächer, so lässt man wieder etwas Brom zum Phosphor fließen, u. s. f. Dem Uebelstande, dass etwas unzersetztes Brom mit dem Bromwasserstoffgase übergerissen wird, beugt man dadurch leicht vor, dass man in den Retortenhals feuchten, amorphen Phosphor bringt. Die Sicherheitsröhre *c* hat den Zweck, das Zurücksteigen des Quecksilbers bei schwächer werdender Gasentwicklung zu verhindern.

Experi-
mente.

Um die Flüchtigkeit des Broms zu zeigen, giebt man einen Tropfen davon in einen grossen leeren Glaskolben von weissem Glase, wobei sich derselbe sehr bald mit Bromdampf erfüllt. Lässt man Bromdampf auf Stärkekleister einwirken, der sich in einer Proberöhre befindet, so nimmt die Stärke sehr bald eine schön orangerothe Färbung an. Um endlich zu zeigen, dass das Brom aus seinen Verbindungen durch Chlor ausgetrieben wird, leitet man in eine wässrige Lösung von Bromkalium oder Bromnatrium Chlorgas, wodurch die Flüssigkeit eine gelbe Farbe von aufgelöstem freien Brom annimmt. Schüttelt man hierauf mit Aether, so nimmt derselbe das Brom auf, färbt sich daher orange, und die untenstehende Flüssigkeit wird farblos. Auf diese Weise kann auch das Brom in den Brommetallen nachgewiesen werden.

J o d.

Symbol J. Aeq. 127. Specif. Gewicht 4,95 (Wasser = 1), das des Dampfes 8,65 bis 684° C. (Atmosph. Luft = 1).

Eigen-
schaften.

Das Jod ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, von grauschwarzer Farbe, undurchsichtig, metallglänzend, und erscheint gewöhnlich in Blättchen; doch bildet es zuweilen sehr regelmässige Rhombenoctaëder. Das Jod ist sehr weich, leicht zerreiblich, sehr schwer, indem sein specif. Gewicht 4,95 beträgt, und besitzt einen unangenehmen, eigenthümlichen Geruch. Es ist so flüchtig, dass es schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig verdampft; schmilzt erhitzt bei + 107° C., siedet bei + 180° C., und verwandelt sich in einen wunderschönen tiefvioletten Dampf, der sich bei der Abkühlung wieder zu glänzenden Krystallen verdichtet. Das Jod ist daher sublimirbar und giebt zugleich ein Beispiel dafür, dass ein Körper mit einem verhältnissmässig hohen Siedepunkt eine so bedeutende Dampftension besitzen kann, dass er sich allmählich auch bei gewöhnlicher Temperatur vollständig verflüchtigt. Das Jod schmeckt scharf, färbt die Haut bräunlichgelb, wirkt giftig und ist ein sehr wichtiges Heilmittel mit einer ganz besonderen Beziehung zum Drüsensystem. In Wasser ist das Jod in sehr geringer Menge löslich, ungefähr $\frac{1}{7000}$. Die wässrige Lösung ist gelb. Wasser dagegen, welches Jodkalium oder Jodwasserstoff aufgelöst enthält, löst viel reichlichere Mengen von Jod mit dunkelbrauner Farbe auf. Eine Auflösung, welche in einer Unze Wasser 30 Gran Jodkalium und 20 Gran

Das Jod
ist subli-
mirbar,

sehr giftig
und na-
mentlich
auf das
Drüsensy-
stem wir-
kend.