

beider Gruppen, wenn auch beide in abgeschwächtem Maße, besitzen, so daß eine strenge Einteilung der Elemente in Metalle und Nichtmetalle nicht zu treffen ist.

Brom, Br.

Atomgewicht 79,92.

Das Brom ist ein dem Chlor sehr ähnliches Element. Wie dieses kommt es infolge seiner großen Neigung, Verbindungen einzugehen, nicht in freiem Zustande in der Natur vor. In geringen Mengen findet es sich, gebunden an Metalle, im Meerwasser, wie es überhaupt häufig als Begleiter des Chlors auftritt. Es wurde im Meerwasser 1826 von BALARD entdeckt. Auch in manchen Mineralquellen, z. B. der von Kreuznach, findet es sich. Für seine Darstellung kommen nur die Bromverbindungen in den Staßfurter Abraumsalzen in Betracht. Die Staßfurter Steinsalz- oder Kochsalzlager sind überschichtet von den sogenannten Abraumsalzen, die besonders aus Chlorkalium, aber auch aus beträchtlichen Mengen Chlor- und Brommagnesium bestehen. Diese Salze, die sich dort als Verdunstungsrückstand ehemaliger Meere angesammelt haben, müssen zunächst abgeräumt werden, ehe man zu den Steinsalzlager gelangt, die früher allein ausgebeutet wurden, und haben daher den Namen Abraumsalze erhalten. Zur Reinigung des Chlorkaliums werden die Abraumsalze umkristallisiert, wobei eine an Chlor- und Brommagnesium reiche Mutterlauge hinterbleibt, aus der das Brom durch Einwirkung von Chlor gewonnen wird:



Zu diesem Zweck läßt man die magnesiumbromidhaltige Mutterlauge in einem mit Kugeln aus gebranntem Ton gefüllten Turm herabfließen, in dem sie mit dem von unten zugeleiteten Chlor in Berührung kommt. Das hierbei gewonnene Brom enthält stets noch Chlor, von dem es befreit werden kann, indem es mit einem Bromid, z. B. Natriumbromid, gemischt und destilliert wird, wobei sich das Chlor mit dem Natriumbromid umsetzt: $2\text{NaBr} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{Br}_2$. In der Technik verwendet man hierzu Eisenbromid. Man kann das Magnesiumbromid auch auf Brom verarbeiten, indem man es mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt:



Eigenschaften. Das Brom stellt eine rotbraune, in dicker Schicht nahezu schwarze Flüssigkeit dar, die 3,19mal schwerer ist als Wasser und sich bei 63° in einen braunen Dampf verwandelt. Bei starker Abkühlung erstarrt es, um bei -7,5° wieder zu schmelzen. Bei sehr tiefer Temperatur hellt sich die Farbe des Broms mehr und mehr auf und bei -250° ist es schließlich farblos. Auch bei gewöhnlicher Temperatur stößt das Brom dichte, braune, scharf riechende Dämpfe aus, die die Atmungsorgane in ähnlicher Weise angreifen wie das Chlor. Von seinem unangenehmen Geruch hat es seinen Namen erhalten (brómos, Gestank). Das flüssige Brom besitzt stark ätzende Eigenschaften, auf der Haut erzeugt es sofort Wunden. In Wasser löst es sich viel leichter als das Chlor, 100 g Wasser lösen 3,5 g Brom zu einer braunen, stark nach

Brom riechenden Flüssigkeit, die fortgesetzt Bromdämpfe an die Luft abgibt und auf organische Farbstoffe bleichend wirkt. In größerer Menge als in Wasser löst es sich in einer Kaliumbromidlösung und auch in Salzsäure, in Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist es in jedem Verhältnis löslich, auch Alkohol und Äther lösen es in reichlicher Menge, erleiden aber bald durch die chemische Einwirkung des Broms Zersetzungen. Der Bromdampf ist $5\frac{1}{2}$ mal schwerer als Luft, er läßt sich daher bequem aus einem Gefäß in ein anderes gießen; er ist etwa 80mal schwerer als Wasserstoff, sein spezifisches Gewicht bezogen auf Sauerstoff ($O_2 = 32$, vgl. S. 28) beträgt 159,92, dies ist also sein Molekulargewicht. Sein Atomgewicht ergibt sich aus der Zusammensetzung seiner Verbindungen. So verbindet sich 1 Vol. Bromdampf mit 1 Vol. Wasserstoff zu Bromwasserstoff HBr, dessen Molekulargewicht 80,96 beträgt, der mithin aus 79,96 Gewichtsteilen Brom und 1 Gewichtsteil Wasserstoff besteht. Ebenso ergibt die Analyse aller andern Bromverbindungen, daß ein Mol (S. 31) niemals weniger als 79,96 g Brom enthält, diese Zahl entspricht also seinem Atomgewicht. Demnach besteht die Brommolekel aus zwei Atomen.

Die Verbindungen des Broms werden Bromüre oder Bromide genannt (vgl. Chlorüre und Chloride, S. 80). Gegenüber dem Wasserstoff und den Metallen ist es, wie das Chlor, einwertig, es bildet also die Verbindungen HBr Bromwasserstoff, KBr Kaliumbromid, BaBr₂ Bariumbromid usw. Seine Metallverbindungen haben auch fast stets dieselbe Kristallform wie die des Chlors. In seinem chemischen Verhalten unterscheidet es sich vom Chlor durch die geringere Festigkeit, mit der es an Wasserstoff oder Metalle gebunden ist, so daß es durch Chlor aus diesen Verbindungen verdrängt wird. Diese Reaktion dient zur Erkennung des gebundenen Broms. Versetzt man die Lösung eines Bromids mit Chlorwasser, so wird Brom ausgeschieden, was sich durch die Gelbfärbung der Flüssigkeit bemerkbar macht:



Sowohl das Natriumbromid als das Natriumchlorid sind in wässriger Lösung jonisiert, wir können die Gleichung also schreiben:



oder, da sich das Natrium auf beiden Seiten der Gleichung findet:



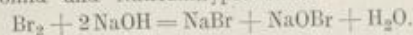
d. h. die Reaktion besteht darin, daß die Bromjonen ihre negative elektrische Ladung an das Chlor abgeben, das dadurch in den Jonenzustand übergeht, während sich die Bromjonen in elementares Brom umwandeln. Das Chlor besitzt also eine größere Neigung, in den Jonenzustand überzugehen, als das Brom.

Das freie Brom wird an seinem Geruch und an seiner gelbroten Farbe erkannt. Da es in Schwefelkohlenstoff und Chloroform viel leichter löslich ist als Wasser, so geht es beim Durchschütteln der wässrigen Lösung mit diesen Lösungsmitteln in sie über und färbt sie gelbbraun. Gibt man einen Überschuß von Chlorwasser hinzu, so verschwindet die braune Farbe, infolge der Bildung von Chlorbrom.

Das Brom findet ausgedehnte Anwendung zur Darstellung der verschiedensten Brompräparate. Von diesen wird das Silbersalz in der Photographie, Kalium- und Natriumbromid sowie einige organische Bromverbindungen in der Heilkunde benutzt und zwar als Nerven-

beruhigungsmittel, gegen die verschiedensten Erregungszustände, besonders auch gegen Epilepsie. Das freie Brom dient auch als Desinfektionsmittel, und zwar kommt zu diesem Zweck eine mit Brom durchtränkte Kieselguhrmasse in Stangenform unter dem Namen Bromum solidificatum in den Handel.

Prüfung. Das zu medizinischem Gebrauch dienende Brom muß sich in Natronlauge zu einer klaren Flüssigkeit lösen. Hierbei wird das Brom chemisch gebunden, es entsteht Natriumbromid und Natriumhypobromid:



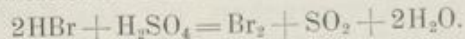
Eine trübe Lösung würde auf eine Verunreinigung mit organischen Bromverbindungen, namentlich Bromkohlenstoff CBr_4 hinweisen, die bei der technischen Gewinnung des Broms infolge seiner Einwirkung auf Stöpsel, Gummiverbindungen usw. entstehen und bei der Reinigung des Broms durch Destillation im Rückstande bleiben. Von der Darstellung her kann dem Brom leicht Chlor anhaften (s. oben) und das aus jodhaltigen Salzsolen gewonnene enthält zuweilen Jod. Der Nachweis von Chlor gründet sich darauf, daß Silberchlorid im Gegensatz zu Silberbromid von Ammoniumkarbonatlösung gelöst wird, aber durch Salpetersäure aus dieser Lösung gefällt wird. Man verdünnt 1 ccm einer gesättigten Bromlösung (1=30) mit 9 ccm Wasser, versetzt mit 3 ccm Ammoniumkarbonatlösung (1=3), mit 1 ccm Ammoniak und 5 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Silbernitratlösung und filtriert nach dem Schütteln. Das Filtrat darf nach dem Ansäuern mit Salpetersäure nur opalisierend getrübt werden, aber keine Flocken abscheiden, d. h. es dürfen nur Spuren von Chlor zugegen sein. Zur Erkennung von Jod schüttelt man das gesättigte Bromwasser mit überschüssigem Eisenpulver, wobei das Jod als Eisenjodür FeJ_2 in Lösung geht. Diese Flüssigkeit färbt sich nach dem Filtrieren auf Zusatz von Eisenchlorid und Stärkelösung infolge Jodausscheidung blau: $\text{FeJ}_2 + 2\text{FeCl}_3 = 3\text{FeCl}_2 + \text{J}_2$.

Bromwasserstoff.

Während sich Chlor mit Wasserstoff unter dem Einfluß des Lichts verbindet, findet die Vereinigung zwischen Brom und Wasserstoff erst bei sehr hoher Temperatur statt. Die Gegenwart katalytisch wirkender Substanzen erleichtert die Reaktion, so kann man Bromwasserstoff leicht gewinnen, indem man Wasserstoff und Bromdämpfe durch ein schwach erhitztes Rohr leitet, das etwas Platinschwamm enthält. Es verbinden sich hierbei gleiche Volumen Bromdampf und Wasserstoff, die entstehende Verbindung besitzt daher die Formel HBr . Sie stellt ein farbloses Gas dar, dessen Eigenschaften denen des Chlorwasserstoffs sehr ähnlich sind. Die Entwicklung des Chlorwasserstoffs aus einem Chlorid durch Einwirkung von Schwefelsäure läßt sich auf Bromwasserstoff nicht übertragen. Übergießt man ein Bromid mit konzentrierter Schwefelsäure, so entwickelt sich allerdings Bromwasserstoff:

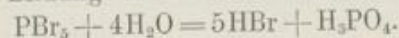


aber dieser wird von der Schwefelsäure zum Teil zu Brom oxydiert, während die Schwefelsäure selbst zu schwefeliger Säure reduziert wird:



Hingegen läßt sich die Zersetzung des Bromwasserstoffs vermeiden, wenn man eine mäßig verdünnte, etwa 50 prozentige Schwefelsäure oder Phosphorsäure verwendet.

Die übliche Methode der Darstellung des Bromwasserstoffs beruht auf seiner Bildung bei der Einwirkung von Brom auf Wasser in Gegenwart von Phosphor. Brom und Phosphor vereinigen sich zu einer Verbindung der Zusammensetzung PBr_5 , Phosphorpentabromid, die sich mit Wasser unter Bildung von Bromwasserstoff und Phosphorsäure umsetzt:



Um auf diese Weise Bromwasserstoff darzustellen, bringt man in einen kleinen Kolben (a, Abb. 30), der mit Tropftrichter (b) und Gasableitungsrohr versehen ist, 1 T. roten Phosphor und 2 T. Wasser und läßt 5 T. Brom zutropfen. Jeder einfallende Tropfen verursacht anfangs eine mit Lichterscheinung verbundene kleine Verpuffung, später findet die Gasentwicklung regelmäßig statt. Um den entweichenden Bromwasserstoff von mitgerissenen Bromdämpfen zu befreien, leitet man ihn durch zwei mit Glasscherben und rotem Phosphor gefüllte u-förmige Röhren (c). Zur Darstellung der wässrigen Lösung des Bromwasserstoffs, der Bromwasserstoffsäure, leitet man das Gas mittelst eines in der Mitte mit kugelförmiger Erweiterung versehenen Rohrs (d) bis auf die Oberfläche des vorgelegten Wassers (man nimmt, um eine sehr konzentrierte Säure zu erhalten, auf 2 T. Brom 1 T. Wasser). Das Gas wird vom Wasser äußerst begierig aufgenommen, so daß dieses leicht in das Entwicklungsgefäß gesaugt werden könnte, was durch die kugelförmigen Erweiterungen des Einleitungsrohrs ver-

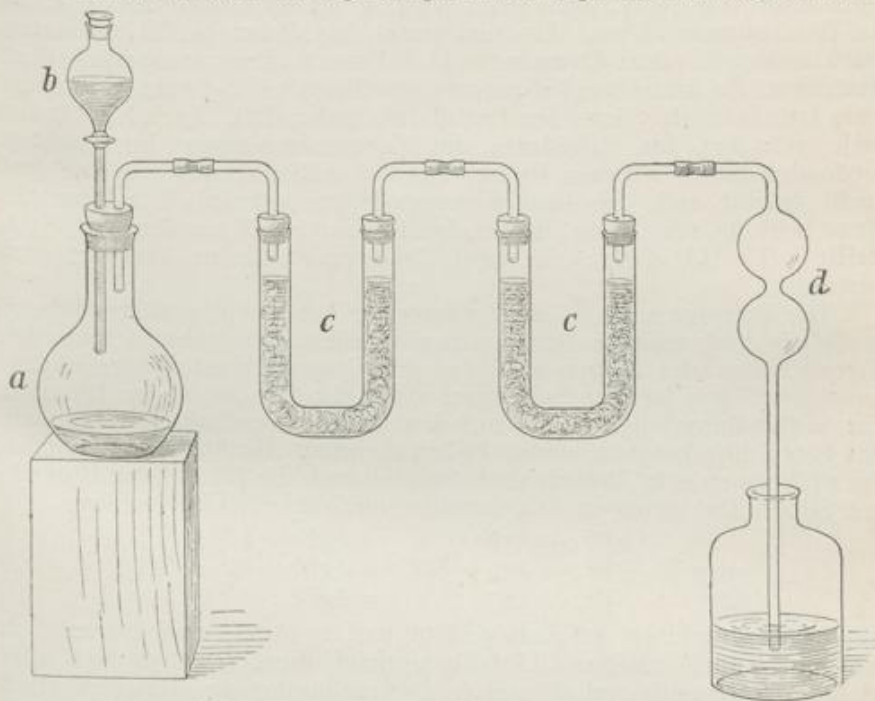


Abb. 30. Darstellung von Bromwasserstoffsäure.

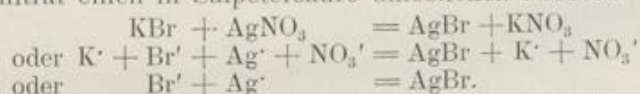
hindert wird. Mittelst des Aräometers bestimmt man das spezifische Gewicht der so erhaltenen Säure, die durch Verdünnung mit Wasser auf die gewünschte Konzentration gebracht wird.¹

Eine verdünnte Lösung des Bromwasserstoffs erhält man auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Bromwasser und Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Schwefel: $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{HBr} + \text{S}$. Große Mengen Bromwasserstoff werden in der organischen Chemie als Nebenprodukt gewonnen. Brom vermag vielen organischen Verbindungen Wasserstoff zu entziehen, indem er mit ihm Bromwasserstoff bildet, während der ausgetretene Wasserstoff durch eine gleiche Anzahl Atome Brom ersetzt wird. So wird Naphtalin, ein Kohlenwasserstoff C_{10}H_8 , durch Einwirkung von Brom unter Entwicklung von Bromwasserstoff in Bromnaphtalin übergeführt: $\text{C}_{10}\text{H}_8 + \text{Br}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br} + \text{HBr}$.

¹ Vgl. die Tabelle über das spezifische Gewicht der Bromwasserstoffsäure am Schlusse des Werks.

Bromwasserstoff besitzt einen stechenden Geruch und bildet, gleich dem Chlorwasserstoff, an feuchter Luft dicke, weiße Nebel. Er verflüssigt sich bei -65° . In Wasser ist er in viel größerer Menge löslich, als Chlorwasserstoff, bei 10° löst 1 Volumen Wasser etwa 600 Volumen Bromwasserstoff, die bei 0° gesättigte Lösung raucht stark an der Luft, hat das spezifische Gewicht 1,78 und enthält 82 Prozent Bromwasserstoff. Die wässrige Lösung besitzt stark saure Reaktion und wird Bromwasserstoffsäure genannt. Beim Erhitzen zeigt sie ein ähnliches Verhalten, wie die Salzsäure, indem eine verdünnte Lösung zunächst Wasser und nur wenig Bromwasserstoff abgibt, in dem Maße, wie sie konzentrierter wird, steigt der Gehalt des Destillats an Bromwasserstoff und der Siedepunkt, bis dieser bei 127° konstant wird, während eine Säure von 47,5 Prozent Bromwasserstoff überdestilliert. Zu derselben 47,5prozentigen Säure gelangt man, wenn man eine konzentrierte Säure der Destillation unterwirft. Auch hier ändert sich, wie bei der Salzsäure, die Zusammensetzung der konstant siedenden Säure mit dem Druck. Unter der Einwirkung von Luft und Licht bräunt sich die Bromwasserstoffsäure allmählich infolge der Ausscheidung von Brom, indem der Luftsauerstoff oxydierend wirkt: $2\text{HBr} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$, sie wird daher in braunen Flaschen aufbewahrt.

Der Bromwasserstoff ist in wässriger Lösung in positive Wasserstoffjone und negative Bromjone dissoziiert. Die charakteristischen Eigenschaften der Säuren sind bei der Bromwasserstoffsäure ebenso ausgeprägt, wie bei der Salzsäure. Auch die Lösungen der Bromide, der Verbindungen des Broms mit den Metallen, enthalten Bromjone, das Brom gibt daher in beiden Fällen dieselben Reaktionen, die denen der Chlorjone sehr ähnlich sind. So gibt auch die Lösung der Bromide mit Silbernitrat einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag:



Das Silberbromid ist gelblich gefärbt und in Ammoniak beträchtlich schwerer löslich als das Chlorsilber, gleich diesem löst es sich aber leicht in Natriumthiosulfat- und in Cyankaliumlösung. Das Verhalten der Bromide gegen Chlor ist schon S. 95 beschrieben worden.

Zu medizinischem Gebrauch dient als Ätzmittel unter dem Namen Acidum hydrobromicum eine 25prozentige Säure vom spezifischen Gewicht 1,208, die auch innerlich in starker Verdünnung als nervenberuhigendes Mittel angewandt wird. Sie muß in der Wärme vollständig flüchtig und völlig farblos sein.

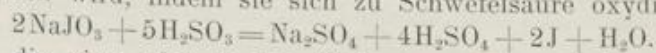
Prüfung. Selbst ein sehr geringer Gehalt der Bromwasserstoffsäure an freiem Brom läßt sich noch an der Gelbfärbung erkennen, die Chloroform beim Durchschütteln mit der Säure erleidet. Von Verunreinigungen werden in erster Linie solche in Betracht kommen, die aus dem zur Bildung des Bromwasserstoffs benutzten Brom und von der Darstellung vermittelst Phosphor herrühren können. Einen Gehalt an Jodwasserstoff erkennt man an der Violettärbung, die Chloroform beim Schütteln mit der Bromwasserstoffsäure nach Zugabe eines Tropfens Eisenchloridlösung erleidet. Eisenchlorid und Jodwasserstoff reagieren zusammen unter Ausscheidung von freiem Jod: $\text{HJ} + \text{FeCl}_2 = \text{FeCl}_3 + \text{HCl} + \text{J}$. Die Prüfung auf Chlorwasserstoff kann man auf die Unlöslichkeit des Silberbromids in Ammoniumkarbonatlösung gründen, in der sich Silberchlorid löst. 10 Tropfen der Säure werden mit 5 ccm Wasser verdünnt und mit Silbernitrat im Überschuß versetzt, dann geschüttelt man mit 10 ccm Ammoniumkarbonatlösung und filtriert nach einigen Minuten. Das Filtrat darf nach dem Über-

sättigen mit Salpetersäure nur opalisierend getrübt werden, d. h. es dürfen nur Spuren von Salzsäure vorhanden sein. Ein Gehalt an Salzsäure läßt sich auch unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichts auf maßanalytischem Wege durch Titration der mit Ammoniak oder besser mit Calciumkarbonat neutralisierten Säure mit $\frac{1}{10}$ Normal-Silbernitratlösung unter Anwendung von Kaliumchromat als Indikator (vgl. unter Silber) auf Grund der folgenden Überlegung ermitteln. Die Bromwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,208 enthält 25% HBr, eine Salzsäure von demselben spezifischen Gewicht würde etwa 44% HCl enthalten, die zur Fällung des Halogens erforderliche Menge Silbernitrat würde also bei einem Gehalt an Salzsäure beträchtlich steigen. Vor der Titration muß man sich überzeugen, ob die Säure das richtige spezifische Gewicht hat, ob sie ohne Rückstand verdunstet, ob sie zur Neutralisation die berechnete Menge Normal-Kalilauge verbraucht und ob sie frei von andern Säuren ist, von denen besonders Schwefelsäure und Phosphorsäure in Betracht kommen. Nur dann gestattet die Titration mit Silbernitrat einen Schluß auf den Gehalt an Salzsäure. Zum Nachweis von phosphoriger Säure erhitzt man die Bromwasserstoffsäure mit Salpetersäure zum Sieden, wodurch die phosphorige Säure zu Phosphorsäure oxydiert wird, die man als Magnesiumammoniumphosphat fällt. Ferner prüfe man auf einen Gehalt an Metallen, namentlich auf Blei, Kupfer und Eisen.

Jod, J.

Atomgewicht 126,92.

Das Jod, das in seinem chemischen Verhalten dem Chlor und Brom sehr nahesteht, findet sich ebensowenig, wie diese in freiem Zustande in der Natur, in gebundenem Zustande aber in großer Verbreitung, wenn auch stets nur in geringer Menge. So ist es in sehr kleinen Mengen im Meerwasser, reichlicher in manchen Salzsolen enthalten. Manche Meerespflanzen, besonders einige Fucus- und Luminariaarten, besitzen die Eigenschaft, sich mit Jod anzureichern. Werden diese Pflanzen verascht, so hinterlassen sie eine jodreiche Asche. An den Küsten der Normandie und Schottlands werden diese Algen in großen Mengen an das Ufer geworfen und ihre Asche, die den Namen Varec oder Kelp führt, dient als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Jods. In ihr wurde das Jod auch 1811 von COCROIS entdeckt. Es ist in der Asche vorzugsweise als Natriumjodid, NaJ, enthalten und wird durch Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure, entsprechend der Bromgewinnung aus den Abraumsalzen (S. 94), daraus abgeschieden. Eine reichlichere Quelle für die Jodgewinnung, die ebenfalls auf das Jod des Meerwassers zurückzuführen ist, und die die Hauptmenge des heute im Handel befindlichen Jods liefert, bildet der Chilesalpeter, der an der Westküste Südamerikas ausgedehnte Lager bildet und vorwiegend aus Natriumnitrat, NaNO_3 , besteht, aber auch Jodverbindungen enthält, die sich beim Umkristallisieren des Salpeters in der Mutterlauge ansammeln. Das Jod ist in ihr als jodsaures Natrium oder Natriumjodat NaJO_3 enthalten, aus dem es durch schweflige Säure abgeschieden wird, indem sie sich zu Schwefelsäure oxydiert:



Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Jod wird durch Sublimation gereinigt.

Auch der Körper der Tiere und Menschen besitzt ein Organ, das es vermag, die geringen Mengen Jod, die ihm in der Nahrung zugeführt werden, aufzustapeln, das ist die Schilddrüse (Thyreoidea), die eine eiweißartige Verbindung mit einem Jodgehalt von etwa 10%