

Ueber

# die bei der Einwirkung von Stickoxydgas auf Brom entstehenden Producte.

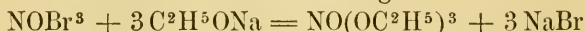
Von  
**Dr. Oscar Froelich.**

---

Bei seinen Untersuchungen über die Einwirkung des Stickoxyds auf Brom gelangt Landolt<sup>1)</sup> zu dem Ergebniss, dass je nach der Temperatur und je nach der Menge des eingeleiteten Stickoxydgases die drei Verbindungen: NOBr, NOBr<sup>2</sup> und NOBr<sup>3</sup> entstünden. Die Annahme, dass die beiden letzteren Substanzen als chemische Verbindungen aufzufassen seien, sucht er dadurch zu begründen, „dass dieselben sich zum grossen Theile unverändert destilliren lassen und eine weit grössere Beständigkeit in der Zusammensetzung besitzen, als man einem Gemisch zuschreiben könnte.“

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Geuther stellte ich die Verbindung NOBr<sup>3</sup> nach Landolt's Angaben dar, um durch ihre Einwirkung auf alkohol. Natriumalkoholat möglicherweise zum dreibasischen Salpetersäure-Aether zu gelangen. Der Versuch ergab ein anderes Resultat: es entstand dabei gar kein Abkömmling der Salpetersäure, sondern ausser Bromnatrium, Salpetrigsäure-Aether und Essigsäure. Die Substanz NOBr<sup>3</sup> verhielt sich also, wie NOBr und 2 Br.

Da die Reaction nach der Gleichung:



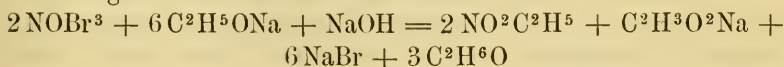
verlaufen konnte, so liess ich diesen Verhältnisse entsprechend durch einen Scheidetrichter 24 Gramme von NOBr<sup>3</sup> zu dem Alkoholat, welches durch Lösen von 6 Gramm Natrium in 72 Gram-

---

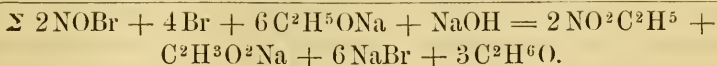
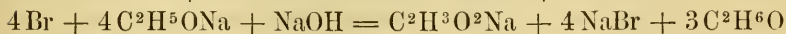
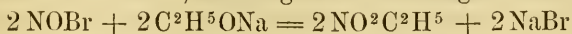
<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. 116, 177.

men ganz wasserfreien Alkohol erhalten worden war, unter fortwährendem Umschütteln zutropfen. Nach Beendigung der Einwirkung wurden die flüssigen Producte von der ausgeschiedenen weissen Salzmasse durch Destillation getrennt. Dieselben enthielten keine Spur von Salpetersäure-Aether, sondern nur Salpetrigsäure-Aether, der aus den zuerst, zwischen 40° und 70° übergelenden Theilen mittelst Chlorcalciumlösung abgeschieden werden konnte. Seine Menge betrug etwa 6 Gramme. Derselbe besass die Brennbarkeit und den eigenthümlichen Geruch des Aethers und destillirte zwischen 16° und 19° vollständig über. Die im Kolben verbliebene trockene weisse Salzmasse wurde im Wasser gelöst, das freie Alkali durch Einleiten von Kohlensäure neutralisirt und zur Trockne verdunstet. Da der Rückstand beim Erhitzen im Röhrchen durch Schwärzung und Auftreten brenzlich riechender Producte das Vorhandensein einer organischen Säure ergab, so wurde derselbe mit überschüssiger Weinsäure destillirt, das saure Destillat mit Natriumcarbonat übersättigt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet. Kochender absoluter Alkohol löste daraus ein Salz, dessen Natriumgehalt zu 27,9 Proc. gefunden wurde. Das Natriumacetat, dessen übrige Eigenschaften das Salz auch besass, enthält 28,0 Proc. Natrium. Seine Menge betrug 3,3 Gramme. Der in absol. Alkohol unlöslich gebliebene Rückstand löste sich in Weingeist zum grössten Theil, er war Natriumbromid. Seine Menge betrug 14 Gramme. Der noch unlöslich verbliebene Rest wog 1,2 Gramme und bestand aus Natriumcarbonat. Ein Salz der Salpetersäure oder der salpetrigen Säure war nicht nachzuweisen.

Den erhaltenen Mengen nach muss die Umsetzung nach der Gleichung:



vor sich gegangen sein, d. h. es muss das  $\text{NOBr}^3$  bei seiner Einwirkung auf das Alkoholat sich wie ein Gemenge von  $\text{NOBr}$  und  $2\text{Br}$  verhalten haben, wie folgende Gleichungen darthun:



Dieses Ergebniss forderte auf zu untersuchen, ob ausser dem Nitrosylbromid  $\text{NOBr}$  wirklich noch Verbindungen von der Zusammensetzung  $\text{NOBr}^2$  oder  $\text{NOBr}^3$  existirten oder ob diese nicht vielmehr Gemenge der ersteren Verbindung mit Brom seien.

In 100 Gramme Brom wurde gereinigtes und getrocknetes Stickoxydgas bei  $+7^{\circ}$  so lange eingeleitet, bis eine Probe der Flüssigkeit sich mit Wasser rasch entfärbte. Diese dunkelrothbraune Substanz, deren Gewicht sich durch Aufnahme des Gases um 12 Gramme vermehrt hatte, wurde der Destillation unterworfen. Während die Temperatur sehr langsam bis auf  $+24^{\circ}$  gesteigert wurde destillirte eine beträchtliche Menge, 36 Gramme, einer schwarzbraunen Flüssigkeit in die mit einer Kältemischung umgebene Vorlage über, während ein Theil des Stickoxyds entwich. Als eine weitere Temperatursteigerung eintrat, destillirte, bis das Thermometer  $+55^{\circ}$  zeigte, nur eine ganz unerhebliche Quantität, und nun ging der Rest bis  $59^{\circ}$  über. Es war also die Substanz, welche ihrer Darstellung nach aus der Verbindung  $\text{NOBr}^3$  hätte bestehen sollen, durch eine einzige Destillation fast vollständig in 2 Theile zerlegt worden. Der Bromgehalt des niedrig siedenden Theils wurde zu 73,2 Proc. gefunden, dasselbe war also fast reines Nitrosylbromid mit 72,7 Proc. Bromgehalt, während das höher Siedende fast reines Brom war. Eine erneute Rectification des Niedrigstsiedenden zeigte, dass dasselbe schon unter  $0^{\circ}$  zu sieden begann unter theilweiser Zersetzung in entweichendes Stickoxydgas und in Brom, welches Letztere bei allmählig steigender Temperatur zurückblieb und erst zwischen  $56^{\circ}$  und  $59^{\circ}$  destillirte. Von einer Bromuntersalpetersäure:  $\text{NOBr}^2$ , die dabei nach Landolt entstehen soll, konnte nichts wahrgenommen werden. Dass die höher, zwischen  $55^{\circ}$  und  $59^{\circ}$  überdestillirte Partie nahezu reines Brom war, wurde durch Analysen sowohl, als durch folgenden Versuch erwiesen.

25 Gramme davon wurden auf überschüssiges alkohol. Natriumalkoholat einwirken gelassen und dabei nur erhalten 1,76 Gramme Salpetrigsäure-Aether, was auf 25 Mgte Brom 2 Mgte Nitrosylbromid ergibt.

Bei einem zweiten Versuch wurde in 80 Gramme Brom anfangs bei einer Temperatur von  $0^{\circ}$  später von  $-10^{\circ}$  bis zur vollen Sättigung Stickoxydgas geleitet. Das Product, dessen Gewicht sich um 28 Gramme vermehrt hatte und somit aus fast reinem Nitrosylbromid bestand, einer raschen Destillation unterworfen. Die beträchtliche zwischen  $30^{\circ}$ — $50^{\circ}$  übergegangene Menge Flüssigkeit, welche nach Landolt die Verbindung  $\text{NOBr}^2$  darstellen soll, zerlegte sich bei jeder erneuten Destillation in  $\text{NOBr}$  und  $\text{Br}$ , welche erstere Verbindung ihrerseits sich stets wieder theilweise in  $\text{NO}$  und  $\text{Br}$  zersetzte. Erhitzt man langsam, so

kann man das Product durch eine einzige Destillation fast vollständig in NOBr und Br zerlegen.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die von Landolt angenommenen Verbindungen: Bromuntersalpetersäure ( $\text{NOBr}^2$ ) und Bromsalpetersäure ( $\text{NOBr}^3$ ) eine grössere Beständigkeit, als einem Gemenge von Nitrosylbromid und Brom zukommen kann, nicht besitzen, und dass sie sich bei ihren Umsetzungen wie ein solches Gemenge in der That verhalten.

Jena, December 1877.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaft](#)

Jahr/Year: 1879

Band/Volume: [NF\\_6\\_Supp\\_I](#)

Autor(en)/Author(s): Froelich Oscar

Artikel/Article: [Ueber die bei der Einwirkung von Stickoxydgas auf Brom entstehenden Producte. 40-43](#)