

Neue Entwicklungen in der anorganischen Chemie des Broms

VON DR. V. A. STENGER

SPECIAL SERVICES LABORATORY, THE DOW CHEMICAL COMPANY,
MIDLAND, MICHIGAN (USA)

Fortschritte in der anorganischen Chemie des Broms werden unter den Aspekten der Technologie, der Eigenschaften und Reaktionen des Broms, der Verwendung als anorganisches Lösungsmittel, der Analytik und neuer oder erneut untersuchter Verbindungen behandelt. Viele neue Entwicklungen in der Chemie des Broms sind typisch für die gesamte anorganische Chemie. Das gilt besonders für die Anwendung neuer Geräte und neuer Theorien zum Studium der Verbindungen und Reaktionen.

Technologie des Broms

Brom wird im wesentlichen aus dem Meerwasser und aus natürlich vorkommender Sole gewonnen. In geringerer Menge fällt es bei der Aufbereitung von Natrium- und Kaliumchlorid aus Salzlagerstätten an. Verfahren zur Isolierung des Broms durch Ionenaustausch^[1] oder Flüssigextraktion^[2] sind entwickelt worden, haben aber technisch keine Anwendung gefunden. Aus dem Meerwasser gewinnt man Brom heute so gut wie ausschließlich durch Chlorierung und anschließende Destillation, bei der das übergehende Brom entweder in Sodalösung oder in schwefliger Säure aufgefangen wird^[3,4]. Erneute Chlorierung und Destillation ergeben dann reines Brom. Die Anwendung von Chlor auf dieser Stufe läßt sich dadurch vermeiden, daß man eine Spur Butylnitrit oder das Nitrit eines Alkalimetalls im sauren Medium als Katalysator verwendet und mit Sauerstoff oder Luft bei 0 bis 200 °C und Drücken zwischen 1 und 4 atm oxidiert^[5].

Tabelle 1. Zusammensetzung hochgereinigten Broms (Handelspräparat).

Brom	> 99,98 %
Feuchtigkeit	0,003 %
Nichtflüchtiges	0,0008 %
Chlor und Chlorid	0,0005 %
Sulfat als SO ₄	< 0,0010 %
Chloroform	< 0,0005 %
CCl ₄	< 0,0005 %
Bromoform	< 0,0005 %
Carbonylbromid	< 0,0005 %

Handelsübliche Brompräparate sind heute von beträchtlicher Reinheit. Typische Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Meist sind die Reinigungsverfahren Industriegeheimnisse, doch sind einige Methoden auch in der Literatur beschrieben worden. Chlor wird gewöhnlich durch Destillation in Gegenwart überschüssigen Bromids entfernt. Belohlav^[6] hat diesen Schritt modifiziert, indem er eine 5- bis 30-proz. Lösung eines anorganischen Bromids in Wasser mit rohem Brom übersättigt. Das ungelöste Brom (seine Menge soll nicht mehr als 10 % des insgesamt zugesetzten Broms betragen) enthält die Hauptmenge der organischen Bestandteile und wird entfernt. Das gelöste Brom wird herausdestilliert und getrocknet und soll dann weniger als 10 ppm an organischen Verunreinigungen enthalten. Nach Codell und Norwitz^[7] lassen sich organische Verunreinigungen aus Brom vollständig entfernen, wenn man dieses gemeinsam mit Sauerstoff durch einen auf

[1] R. F. Hein, US.-Pat. 3037845 (5. 6. 1962); 3174828 (23. 3. 1965); F. J. Gradishar u. R. F. Hein, US.-Pat. 3098716 (23. 7. 1963); L. C. Schoenbeck, US.-Pat. 3075830 (29. 1. 1963); 3101250 (20. 8. 1963), E. I. duPont de Nemours.

[2] M. Israel, A. Baniel u. O. Schachter, Israel. Pat. 15408 (25. 10. 1962).

[3] A. G. Sharpe in J. W. Mellor: Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. Longmans, Green and Co., London 1956, Bd. 2, Suppl. 2, S. 689.

[4] V. A. Stenger in Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology. 2. Aufl., Wiley, New York 1964, Bd. 3, S. 759.

[5] W. A. Harding u. S. G. Hindin, US.-Pat. 3179498 (20. 4. 1965), Air Products and Chemicals, Inc., u. Northern Natural Gas Co.

[6] L. R. Belohlav, US.-Pat. 3145084 (18. 8. 1964), Great Lakes Chemical Corp.

[7] M. Codell u. G. Norwitz, Analytic. Chem. 29, 967 (1957); US.-Pat. 2929686 (22. 3. 1960).

1000 °C erhitzten Ofen leitet, der mit Quarzstückchen oder mit SiO₂-reichem Glas gefüllt ist. Wir können die Wirksamkeit dieses Verfahrens bestätigen. Da bei der Oxidation von Chloroform und anderen chlorhaltigen organischen Verbindungen Chlor entsteht, muß dieses anschließend entfernt werden. Außerdem ist ein Trocknungsschritt notwendig. Die Reinigung des Broms durch Sublimation bei niedriger Temperatur und niedrigem Druck [8] eignet sich nur für Arbeiten im kleinen Maßstab.

Die Reinheitskontrolle verlangt verbesserte analytische Methoden. Nach unserer Erfahrung eignet sich hierzu besonders die IR-Spektroskopie [9]. Da absolut reines Brom im gesamten normalerweise benutzten IR-Bereich nicht absorbiert [10], kann man sowohl Feuchtigkeit als

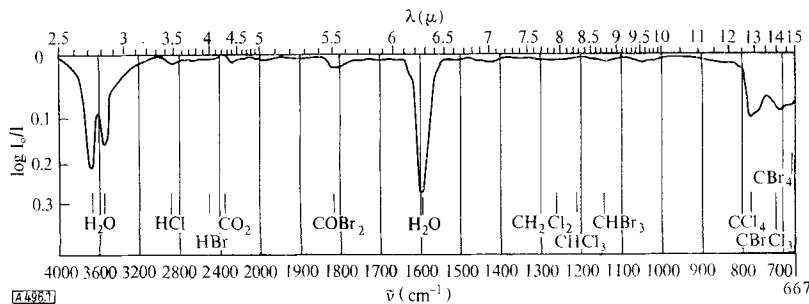


Abb. 1. IR-Spektrum hochgereinigten Broms.

auch die meisten organischen Verunreinigungen mit hoher Genauigkeit nachweisen. Man verwendet eine Küvette mit Steinsalzfenstern. Abbildung 1 zeigt das IR-Spektrum hochreinen Broms sowie die Lage der Absorptionsbanden möglicher Verunreinigungen.

Eigenschaften und Reaktionen

Chao und Stenger [11] haben hochgereinigtes handelsübliches Brom weiter gereinigt, um die Eigenschaften elementaren Broms zu bestimmen.

Vor der Messung der elektrischen Leitfähigkeit müssen Feuchtigkeit und Säuren sorgfältig entfernt werden. Reines, trockenes Brom hat eine äußerst geringe Leitfähigkeit, und daher bringen derartige Messungen beträchtliche Schwierigkeiten mit sich. Die niedrigsten Werte für die elektrische Leitfähigkeit wurden gemessen, nachdem die Bromprobe etwa zehnmal im geschlossenen System über Bariumoxid destilliert worden war. Die Probe hatte danach eine Reinheit von über 99,999 Mol-%, und die in Tabelle 1 genannten Verunreinigungen waren nicht mehr nachzuweisen. Bei 25,0 °C wurden an dieser Probe folgende Werte gemessen: Spezifische Leitfähigkeit: $9,10 \times 10^{-12} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; thermische Leitfähigkeit: $2,93 \times 10^{-4} \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-1}$; Oberflächenspannung: $40,9 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$.

[8] K. Matauschek, Naturwissenschaften 50, 223 (1963); Z. anorg. allg. Chem. 337, 48 (1965).

[9] R. B. Duvall u. L. R. Kiley, Analytic. Chem. 30, 549, 1470 (1958).

[10] H. Wagner, Naturwissenschaften 50, 224 (1963); Z. anorg. allg. Chem. 337, 54 (1965).

[11] M. S. Chao u. V. A. Stenger, Talanta 11, 271 (1964).

Feuchtigkeit spielt auch eine Rolle bei der Korrosion von Metallen durch Brom. Bei einem Feuchtigkeitsgehalt unter 40 ppm kann man Brom in Nickelgefäßen transportieren [12]. Trockenes Brom reagiert auch nicht mit Natrium oder Magnesium. Daher konnten Stull et al. [13] ein Magnesium-Calorimeter benutzen, um die Wärmekapazität von Brom zu bestimmen. Sie beträgt bei 25,0 °C 0,113 cal/g.

Um die Reaktion zwischen Brom und Nickel bei hohen Temperaturen zu untersuchen, sind die bis 1300 °C und Brom-Drücken zwischen 10^{-4} und 10^{-7} Torr gebildeten flüchtigen Produkte dieser Reaktion massenspektrometrisch analysiert worden [14]. Es ergab sich, daß molekulares Brom an der Nickeloberfläche dissoziiert und daß diese Zersetzung temperaturabhängig ist. Zwischen

300 und 900 °C bildet sich NiBr₂, das Maximum der Bildungsgeschwindigkeit liegt bei etwa 600 °C. Oberhalb 900 °C entsteht NiBr mit einer Geschwindigkeit, die mit der Temperatur des Nickels zunimmt. Beide Produkte bilden sich in Oberflächenreaktionen, und ihre Bildungsgeschwindigkeit ist dem Brom-Druck proportional. Unter Berücksichtigung der Verflüchtigungsgeschwindigkeiten und der Energieverhältnisse ergibt

Tabelle 2. Reaktionen von elementarem Brom mit heißem Nickel.

Br ₂ (g) + Ni (Oberfläche)	→	2 NiBr	} an einer monomolekularen NiBr-Schicht
Br ₂ (g)	→	2 Br	
Br	→	Br (g)	
NiBr + Br	→	NiBr ₂	
NiBr ₂	→	NiBr ₂ (g)	
NiBr	→	Ni + Br (g)	
NiBr	→	NiBr (g)	

sich das in Tabelle 2 gezeigte Reaktionsschema. Unterhalb etwa 880 °C (aber wahrscheinlich oberhalb 600 °C) ist die Nickeloberfläche mit einer monomolekularen Schicht von NiBr bedeckt. Unterhalb 600 °C besteht diese Schicht wahrscheinlich aus NiBr₂.

Seit den Arbeiten von Rüdorff [15] weiß man, daß Brom mit Graphit schichtartig aufgebaute Verbindungen bildet, indem das Brom zwischen die Kohlenstoffebenen dringt. Man kennt zwei Typen von Brom-Graphit-Verbindungen [16]: Typ I weist ein Kohlenstoff-Brom-Verhältnis bis zur Zusammensetzung C₁₆Br auf. Unterhalb dieser Zusammensetzung befindet sich das Brom

[12] D. E. Lake u. A. A. Gunkler, Chem. Engng. 67, 136 (1960).

[13] D. L. Hildenbrand, W. R. Kramer, R. A. MacDonald u. D. R. Stull, J. Amer. chem. Soc. 80, 4129 (1958).

[14] J. D. McKinley, J. chem. Physics 40, 576 (1964).

[15] W. Rüdorff, Z. anorg. allg. Chem. 245, 383 (1941).

[16] J. Maire u. J. Mering: Proceedings of the Third Conference on Carbon. Pergamon Press, London 1959, S. 337.

nur zwischen einigen Kohlenstoffschichten, die kristallographische Ordnung in diesen Verbindungen ist zweidimensional. Dringt weiteres Brom ein, so entstehen Verbindungen vom Typ II, die eine Zusammensetzung bis C_8Br haben können. In diesen Verbindungen folgt auf je zwei Kohlenstoffschichten eine Bromschicht, die kristallographische Ordnung ist dreidimensional, und der Abstand zwischen den durch eine Bromschicht getrennten Kohlenstoffebenen beträgt 3,70 Å. Der Kristallradius eines Bromatoms oder die Länge einer Kohlenstoff-Brom-Bindung in einer aromatischen Brom-Verbindung (wie man sie sich aus Graphit und Brom entstanden denken könnte) ist etwas weniger als halb so groß. Das Brom in diesen Verbindungen ist zum Teil ionisiert. Die Verbindung C_8Br zersetzt sich oberhalb 50 °C. Bei einer Änderung des Brom-Dampfdruckes findet man eine Hysteresis-Kurve. Ein Teil des Broms bleibt im Graphit irreversibel gebunden. So hat beispielsweise eine Einlagerungsverbindung aus natürlichem Graphit und Brom bei einem Atom-Verhältnis $Br:C = 0,082$ bei 30 °C einen Dampfdruck von 0,49 p_0 , wenn p_0 der Dampfdruck reinen Broms bei der gleichen Temperatur ist. Bringt man diese Verbindung eine Stunde lang in ein evakuiertes Gefäß, an das eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle angeschlossen ist, so sind nach dieser Zeit noch immer 18 % des ursprünglichen Bromgehaltes im Graphit vorhanden.

Hooley [17] hat die Geschwindigkeit und das Ausmaß der Bromierung von natürlichem Graphit in Abhängigkeit von der Korngröße studiert. Große Kristalle (0,02 bis 2 mm) bilden bei 20 °C und Brom-Partialdrücken zwischen 0,5 und 0,9 Torr die Verbindung C_8Br . Der Bromgehalt kleinerer Kristalle (0,002 bis 0,01 mm) wächst mit dem Partialdruck des Broms. Zwischen -12 und -20 °C beträgt die Aktivierungsenergie beim Reaktionsbeginn 2,4 kcal/Mol. Aronson [18] hat den Austausch von radioaktivem ^{82}Br und Brom-Graphit-Verbindungen zwischen 30 und 50 °C untersucht. Die Austauschgeschwindigkeit spricht dafür, daß der Austauschvorgang in einer Volumendiffusion und nicht in einer Oberflächenreaktion besteht. Die Diffusionskoeffizienten nehmen mit steigendem Bromgehalt der Brom-Graphit-Verbindung zu, und das reversibel gebundene Brom tauscht schneller aus als der irreversibel gehaltene Rest. Die Aktivierungsenergie für den Diffusionsvorgang ist mit 11 bis 14 kcal/Mol bei 30 °C wesentlich höher als die Aktivierungsenergie für den Beginn der Bromeinlagerung.

Flüssiges Brom als anorganisches Lösungsmittel

Kramer und Stenger haben vor einigen Jahren die Löslichkeiten verschiedener Alkalibromide in flüssigem Brom bestimmt (Tabelle 3) und auf Grund des beobachteten Verhaltens ein Verfahren zur Trennung des Cae-

Tabelle 3. Löslichkeiten einiger Alkalimetallhalogenide in flüssigem Brom. Die Zahlen bedeuten Gramm Halogenid pro 100 g Lösung bei 25 °C.

Alkalimetall	Chlorid	Bromid
Lithium	0,0037	0 005
Natrium	0,001	0,010
Kalium	0,0055	0,0185
Rubidium	0,015	0,058
Caesium	0,175	19,3

siumbromids von anderen Alkalibromiden entwickelt [19]. In den letzten Jahren ist der Bedarf an metallischem Caesium ständig gestiegen. Hauptanwendungsgebiete sind Ionenantriebe und thermionische Energieumwandler. In beiden Fällen ist die Reinheit des Metalls von entscheidender Bedeutung. Das reinste im Handel erhältliche Caesium wird über Caesiumbromid gewonnen, das man durch Bromextraktion reinigt. Die wichtigsten Verunreinigungen, die entfernt werden müssen, sind Rubidium und andere Alkalimetalle. Man erkennt aus den Werten in Tabelle 3, daß man durch Extraktion eines Gemisches aus Caesium- und Rubidiumbromid mit Brom ein Produkt erhält, das nach der Entfernung des Broms nur noch etwa 0,3 % Rubidiumbromid enthält. Anschließendes Umkristallisieren aus Wasser verringert den Rubidiumgehalt bei jeder Operation um etwa zwei Drittel. Die Abtrennung anderer Alkalisalze gelingt noch schneller.

Kramer hat dann die Löslichkeiten anderer Chloride und Bromide in flüssigem Brom untersucht, doch zeigte keine der verwendeten Verbindungen eine so hohe Löslichkeit wie Caesiumbromid (Tabelle 4). Einige flüssige anorganische Verbindungen, beispielsweise Titanatetachlorid, sind mit flüssigem Brom mischbar.

Tabelle 4. Löslichkeiten einiger Bromide in flüssigem Brom. Die Zahlen bedeuten Gramm Bromid pro 100 g Lösung bei 25 °C.

Element	Löslichkeit des Bromids	
Aluminium	gut löslich	wasserfrei
	0,002	hydratisiert
Eisen(III)	0,324	wasserfrei
	wenig löslich	hydratisiert
Nickel(II)	0,0003	
Kupfer(II)	0,0001	
Mangan(II)	0,0002	
Zink	0,0146	
Cadmium	0,001	
Magnesium	0,002	
Calcium	0,003	
Strontium	0,002	
Barium	0,005	

Moessen und Kraus [20] haben die elektrische Leitfähigkeit von Tetrabutylammoniumbromid und Trimethylaminhydrochlorid in Brom gemessen. Sie fanden, daß die Äquivalentleitfähigkeit der gelösten Salze mit der Konzentration steigt. So beträgt die Äquivalentleitfähigkeit des Tetrabutylammoniumbromids bei 25 °C und einer Konzentration von 0,092 M 1,43 $\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ und bei einer Konzentration von 0,165 M 3,04 $\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2$. Dieses Verhalten ist charakteristisch für die Lösung

[17] J. G. Hooley, Canad. J. Chem. 40, 745 (1962). Siehe auch B. Bach, M. Bagouin, F. Bloc u. A. Herold, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 257 (3) 681 (1963); E. Stumpp, Z. anorg. allg. Chem. 337, 285 (1965).

[18] S. Aronson, J. inorg. nucl. Chem. 25, 907 (1963).

[19] W. R. Kramer u. V. A. Stenger, unveröffentlicht; V. A. Stenger, US-Pat. 2481455 (6. 9. 1949), Dow Chemical Company.

[20] G. W. Moessen u. C. A. Kraus, Proc. nat. Acad. Sci. USA 38, 1023 (1952).

einer nichtleitenden Flüssigkeit in einer unterkühlten Salzsäure. *Stenger* und *Chao*^[20a] haben einen ähnlichen Anstieg der Äquivalentleitfähigkeit bei Lösungen von Cäsiumbromid in Brom beobachtet.

Gorenbein und *Kaplan*^[21] haben Konzentrationsketten beschrieben, die aus Platinelektroden und Bromlösungen mit verschiedenen Gehalten an Phosphor(V)-bromid, -chlorid oder -oxidchlorid bestehen. Diese Ketten liefern eine verhältnismäßig geringe Spannung von 0,03 Volt. *Chao* und *Stenger*^[20a] haben in orientierenden Untersuchungen an Ketten aus zwei verschiedenen Metallen und einem Brom/Cäsiumbromid-Elektrolyten beobachtet, daß man mit Magnesium- und Wolframelektroden in einem solchen System eine Spannung von 1,9 Volt erzeugen kann. Da solche Batterien aber rasch polarisieren, ist ihre praktische Brauchbarkeit gering.

Die Struktur flüssigen Broms bei 23 °C haben *Cagliotti* und *Ricci*^[22] mit Hilfe der Neutronenbeugung untersucht. Sie bestimmten die Intensität eines gestreuten Neutronenstrahles, der unter jeweils verschiedenem Winkel auf eine Bromoberfläche traf, korrigierten die Meßergebnisse und trugen sie gegen den Einfallswinkel auf. Dabei ergaben sich zwei kräftige Maxima und einige kleinere. Die mathematische Behandlung dieser Resultate zeigte, daß die Brom-Moleküle nicht frei drehbar sind, sondern daß im flüssigen Brom strukturelle Elemente des kristallinen Broms erhalten bleiben.

Flüssiger Bromwasserstoff ist ein ionisierendes Lösungsmittel. *Waddington* und *White*^[23] verwendeten es bei der Herstellung zahlreicher substituierter Ammonium-, Phosphonium- und Arsonium-tetrabromoborate. Mit seiner Dielektrizitätskonstante ϵ von 7,0 ist Bromwasserstoff im allgemeinen jedoch ein schlechteres Lösungsmittel als Chlorwasserstoff, dessen Dielektrizitätskonstante 10,6 beträgt. Löst man Tetramethylammoniumbromid in flüssigem Bromwasserstoff bei -83 °C, so bilden sich zwei Schichten, sobald eine Konzentration von 0,06 M erreicht worden ist. Von diesen Schichten hat die obere die größere Leitfähigkeit.

Analytik

Für den Nachweis von Bromid-Ionen sind mehrere Abwandlungen des Fluorescein-Tests von *Baubigny* und *Hahn*^[24] entwickelt worden. *Haba* und *Wilson*^[25] beschrieben ein Verfahren, bei dem die Probe zunächst mit Hilfe der Weißschen Ringofen-Technik behandelt wird. Das erhaltene Scheibchen besprüht man mit einem Gemisch aus Eisessig und 30-proz. H₂O₂ (Volumenverhältnis 1:5) und anschließend mit einer 0,5-proz. Lösung von Fluorescein in Äthanol. Beim Trocknen entsteht an der Stelle, an der sich Bromid-Ionen befanden,

ein roter Ring von Eosin. Von den gleichen Autoren stammt ein Verfahren, bei dem Palladiumnitrat verwendet wird, um zwischen Jodid- und Bromid-Ionen zu unterscheiden. *Somerville* und *Campbell*^[26] empfehlen, beim Arbeiten mit dem Hahn-Test in verdünnter Lösung den notwendigen pH-Wert von 5,4 dadurch zu erzeugen, daß man der essigsäurehaltigen Lösung reines Calciumcarbonat zusetzt. Das vereinfacht die Neutralisation.

Ein im Prinzip ähnliches Nachweisverfahren für Bromidionen, bei dem Phenolrot statt Fluorescein verwendet wird, entwickelten *Stenger* und *I. M. Kolthoff* vor einigen Jahren. *Goldman* und *Byles*^[27] verbesserten die Methode kürzlich, und eine zur spektroskopischen Analyse geeignete Modifikation, bei der Chloramin-T das ursprünglich verwendete Hypochlorit ersetzt, ist neuerdings in die „Standard Methods“ der American Public Health Association aufgenommen worden.

Das bisher wohl empfindlichste Verfahren zur Bromidbestimmung nutzt die Tatsache aus, daß die Oxidation von Jod zu Jodat mit Permanganat in saurer Lösung durch Bromidionen katalysiert wird^[28]. Man verfolgt den Reaktionsverlauf, indem man das noch nicht umgesetzte Jod mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert und die Farbintensität des Extraktes mit derjenigen eines Extraktes aus einem bromfreien Probeansatz vergleicht. Man läßt die Reaktion 10 Minuten bei 0 °C laufen. Je mehr Bromid vorhanden ist, umso mehr Jod wird in dieser Zeit durch das Permanganat zum Jodat oxidiert und umso geringer ist die Farbintensität des Extraktes. Bromkonzentrationen bis herab zu 10⁻⁶ g Br/l in natürlichen Gewässern sind nachgewiesen worden.

Nach *Miller*, *Philip* und *Underwood*^[29] lassen sich Bromationen im Kaliumbromid-Preßling IR-spektroskopisch qualitativ nachweisen. Kaliumbromat hat Absorptionsbanden bei 12,5 und 23,3 μ . Während die erste Bande durch Jodate, die bei 13,2 μ absorbieren und bei 12,5 μ eine Schulter haben, gestört wird, ist die Bande bei 23,3 μ für Bromate charakteristisch. *Haba* und *Wilson*^[30] haben vor Anwendung der IR-Spektroskopie die Anionen getrennt (Trennungsschema siehe^[30a]), so daß in der Probe schließlich nur Silicate, Bromate und Jodate enthalten waren. Falls das vorhandene IR-Spektrophotometer eine Messung bei 23,3 μ nicht gestattet, stört der Jodatgehalt der Probe. In diesem Fall ist eine polarographische Analyse zu empfehlen, die in einer alkalisch gepufferten Lösung die Unterscheidung zwischen Jodat und Bromat gestattet^[30b].

Feigl und *Pollak*^[31] haben einen Tüpfeltest zum Bromatnachweis beschrieben, mit dem sich noch 0,8 $\times 10^{-6}$ g erfassen lassen. Das Bromat wird durch Sulfosalicylsäure

[20a] V. A. Stenger u. M. S. Chao, unveröffentlicht.

[21] E. Y. Gorenbein u. M. L. Kaplan, J. physik. Chem. (russ.) 27, 1816 (1953); Chem. Abstr. 48, 13489 (1954).

[22] G. Cagliotti u. F. P. Ricci, Nuovo Cimento 24, 103 (1962).

[23] T. C. Waddington u. J. A. White, J. chem. Soc. (London) 1963, 2701.

[24] H. Baubigny, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 125, 654 (1897); F. L. Hahn, ibid. 197, 245 (1933).

[25] F. R. Haba u. C. L. Wilson, Mikrochim. Acta 1963, 196.

[26] W. C. Somerville u. A. D. Campbell, Mikrochim. Acta 1963, 991.

[27] E. Goldman u. D. Byles, J. Amer. Water Works Assoc. 51, 1051 (1959).

[28] M. J. Fishman u. M. W. Skougstad, Analytic. Chem. 35, 146 (1963); vgl. M. Shiota, S. Utsumi u. I. Iwasaki, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. 80, 753 (1959).

[29] M. W. Miller, R. H. Philip jr. u. A. L. Underwood, Talanta 10, 763 (1963).

[30] F. R. Haba u. C. L. Wilson, Talanta 11, 21 (1964).

[30a] Qualitative Inorganic Analysis Tables. 3. Aufl., Midlands Qualitative Analysis Committee, 1958; vgl. R. Belcher u. H. Weisz, Mikrochim. Acta 1958, 571; 1956, 1847.

[30b] E. F. Orlemann u. I. M. Kolthoff, J. Amer. chem. Soc. 64, 1970 (1942).

[31] F. Feigl u. M. M. Pollak, Mikrochim. Acta 1963, 696.

in Gegenwart von Molybdän-diphosphorsäure reduziert, wobei sich Molybdänblau bildet.

Bei einer volumetrischen Methode zur Analyse von Hypobromit-Bromit-Bromat-Gemischen^[32] wird die Summe der vorhandenen Oxidationsäquivalente jodometrisch in saurer Lösung durch Titration mit Thio-sulfatlösung bestimmt. Um die Summe von Hypobromit und Bromit zu finden, läßt man einen Teil der Probelösung fünf Minuten mit einem Überschuß an Arsenit in alkalischer Lösung stehen, puffert die Lösung dann mit Natriumbicarbonat und Essigsäure und titriert den Arsenit-Überschuß mit Jodlösung gegen Stärke zurück. Einen dritten Teil der Probelösung versetzt man mit Natriumbicarbonat und überschüssigem Ammoniumsulfat, wodurch das Hypobromit selektiv reduziert wird. Die Summe von Bromit und Bromat bestimmt man dann jodometrisch nach dem Ansäuern der Lösung. *Andersen und Madsen*^[33] fanden jedoch, daß auch Bromite, mindestens teilweise, mit Ammoniumsulfat reagieren. Sie schlugen daher vor, das Hypobromit potentiometrisch mit einer Hexacyanoferrat(III)-Lösung bei pH = 8 bis 9 zu titrieren.

Ein Apparat für die Analyse korrodierender Halogenverbindungen durch Gaschromatographie ist beschrieben worden^[34]. Er enthält eine Nickelsäule, die mit Voltaef 300 LD, einem fluorierten Harz, gefüllt ist, das vorher mit Kel-F-Öl, einem Fluorkohlenwasserstoff, imprägniert wurde. Dieses Gerät läßt sich für die Analyse von Flußsäure und Chlortrifluorid verwenden und sollte daher auch für die Bestimmung von Bromwasserstoff und Bromfluoriden brauchbar sein.

Brom-Verbindungen

Einige neue oder ungewöhnliche anorganische Verbindungen, die Brom enthalten, sind in den letzten Jahren beschrieben worden. Zwei von diesen, die vor nicht allzu langer Zeit noch gar nicht darstellbar gewesen wären, sind Technetium-oxidtribromid, TcOBr_3 ^[35], und Kalium-bromotechnetat, K_2TcBr_6 ^[36]. Die zuerst genannte Verbindung entsteht bei 350 °C aus Technetiumdioxid und Brom und ist eine braune feste Substanz, die bei 400 °C sublimiert. Die zweite Verbindung erhält man beim Verdampfen von K_2TcCl_6 oder KTcO_4 mit Bromwasserstoff. Sie bildet große dunkelrote oktaedrische Kristalle vom Typ des Kalium-chloroplatinats.

Colton^[37] hat Bromide und Oxidbromide des Rheniums untersucht und folgende Verbindungen dargestellt:

ReBr_3 : Dunkelbraune Kristalle, dargestellt durch Erhitzen von ReBr_5 . Die Verbindung sublimiert im Vakuum bei 350 °C.

ReBr_4 : Dunkler Festkörper (?), dargestellt aus $\text{HReO}_4 + \text{HBr}$. Wahrscheinlich instabil.

ReBr_5 : Blaugrün, dargestellt aus $\text{Re} + \text{Br}_2$ bei 650 °C. Die Verbindung schmilzt leicht und destilliert bei vorsichtigem Erhitzen in Gegenwart von Brom.

ReOBr_4 : Blau, dargestellt aus Re-Oxiden + Br_2 bei 150 °C. Die Verbindung sublimiert leicht.

ReO_3Br : Farblose, flüchtige, instabile Flüssigkeit, dargestellt aus $\text{ReBr}_4 + \text{O}_2$ bei 120 °C.

Auch Kalium-hexabromorhenat ist beschrieben worden^[36]. Es ist kristallographisch nahezu identisch mit dem entsprechenden Technetat.

Schwefel-bromidpentafluorid, SBrF_5 ^[38, 39], erhält man durch Umsetzung von Schwefel-pentafluorid mit Brom bei 150 bis 200 °C. Spektroskopisch ließ sich zeigen, daß die Schwefel-Brom-Bindung länger ist (2,19 Å) als die Schwefel-Fluor-Bindungen (1,597 Å).

Brom(I)-fluorosulfat, BrOSO_2F ^[40, 41], bildet sich bei der Reaktion von überschüssigem Brom mit Peroxydisulfurylfluorid. Die Verbindung ist eine schwarz-rote Flüssigkeit, die bei 120,5 °C siedet. Mit einem Überschuß an Peroxy-Verbindung statt einem Überschuß an Brom erhält man das Brom(III)-fluorosulfat, $\text{Br}(\text{OSO}_2\text{F})_3$ ^[40, 41], eine orange-farbene, kristalline Substanz, die bei 59 °C schmilzt. Beide Verbindungen sind äußerst reaktionsfähige Oxidationsmittel. Bei der Anlagerung von Brom an das Brom(III)-fluorosulfat oder bei der Umsetzung von Brom mit Fluorfluorosulfat erhält man die nicht-stöchiometrische Verbindung $\text{Br}_2\cdot 3\text{SO}_3\text{F}_2$ ^[41], eine gelbe, hochsiedende Flüssigkeit.

Phosphoryl-bromidchloridfluorid, POBrClF ^[42], wurde synthetisiert als Glied einer Reihe, in der bei der Substitution eines leichteren Halogens durch Brom die P-O-Valenzschwingung zu geringeren Frequenzen verschoben wird. Außerdem nimmt im gleichen Sinn die Gruppen-Elektronegativität und die Kraftkonstante der P-O-Bindung ab. Die Verminderungen betragen 4, 10 bzw. 7 %, wenn Fluor gegen Brom ausgetauscht wird, aber nur 0,8, 2 bzw. 1 %, wenn Chlor durch Brom ersetzt wird.

Bromochromsäure, HCrO_3Br ^[43], bildet sich bei der Extraktion von Chromsäure aus 5 M Bromwasserstoffsäure mit tert.-Butylphosphat. Ihre Formel ergab sich aus der Menge an Wasserstoff-, Chromat- und Bromid-Ionen, die aus der wäßrigen in die organische Phase übertraten. Bromwasserstoffsäure selbst wird unter diesen Bedingungen praktisch nicht extrahiert. Ersetzt man die Bromwasserstoffsäure durch Salpetersäure, Schwefelsäure oder Perchlorsäure, so tritt in der organischen Phase solvatisierte Dichromsäure auf, was man an dem veränderten Absorptionsspektrum erkennt.

Bor-dibromidazid, $(\text{BBr}_2\text{N}_3)_3$ ^[44], entsteht beim langsamen Durchleiten von Stickstoff durch Brom, Überleiten der Dämpfe über Phosphorpentoxid (Trocknung),

[32] M. H. Hashmi u. A. A. Ayaz, *Analytic. Chem.* 35, 908 (1963).

[33] T. Andersen u. H. E. L. Madsen, *Analytic. Chem.* 37, 49 (1965).

[34] R. A. Lantheaume, *Analytic. Chem.* 36, 486 (1964).

[35] K. Schwochau, *Angew. Chem.* 76, 15 (1964).

[36] J. Dalziel, N. S. Gill, R. S. Nyholm u. R. D. Peacock, *J. chem. Soc. (London)* 1958, 4012.

[37] R. Colton, *J. chem. Soc. (London)* 1962, 2078; R. Colton u. G. Wilkinson, *Chem. and Ind.* 1959, 1314.

[38] B. Cohen u. A. G. MacDiarmid, *Chem. and Ind.* 1962, 1866.

[39] E. W. Neuvar u. A. W. Jache, *J. chem. Physics* 39, 596 (1963).

[40] J. E. Roberts u. G. H. Cady, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 352 (1960).

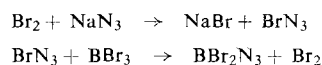
[41] W. P. Gilbreath u. G. H. Cady, *Inorg. Chem.* 2, 496 (1963).

[42] E. L. Wagner, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 161 (1963).

[43] D. G. Tuck u. R. M. Walters, *J. chem. Soc. (London)* 1963, 1111.

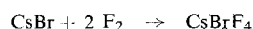
[44] P. I. Paetzold, M. Gayoso u. K. Dehnicke, *Chem. Ber.* 98, 1173 (1965).

Durchleiten der Gase durch ein mit Natriumazid lose gefülltes Glasrohr (Bildung von Bromazid) und Durchleiten durch Bortribromid:

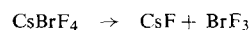


Bei diesen Reaktionen besteht Explosionsgefahr. Entfernt man überschüssiges Bortribromid im Vakuum, so scheidet sich das Produkt in Form farbloser Kristalle ab. Es löst sich in Benzol, und Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, daß in dieser Lösung das Trimere vorliegt. Nach dem Umkristallisieren aus sorgfältig gereinigtem Tetrachlorkohlenstoff schmilzt die Verbindung bei 94,5 °C mit nur geringer Zersetzung.

Tetrafluorobromate der höheren Alkalimetalle sowie entsprechende Salze, in denen statt Brom Chlor oder Jod enthalten sind, bilden sich direkt bei der Anlagerung von Fluor an die Alkalimetall-halogenide bei 15 bis 250 °C [45,46]:



Bei höheren Temperaturen (300 bis 400 °C) zerfallen diese Produkte in Alkalimetall-fluorid und Halogen-trifluorid:



Die Tetrafluorobromate sind weiße, niedrig schmelzende (100 bis 200 °C) Verbindungen, die als starke Oxidationsmittel wirken. Überschüssiges Jodid wird zu Jod oxidiert, und aus Wasser wird Sauerstoff entwickelt. Gemessen an der Heftigkeit der Reaktion mit Wasser nimmt die Reaktionsfähigkeit der Tetrafluorohalogenate in der Reihenfolge $\text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$ ab. Aus Tetrafluorochlorat entsteht dabei Chlorat, während Tetrafluorobromat sowohl Bromat als auch Hypobromit bildet. Die thermische Stabilität der Alkalisalze nimmt in der Reihenfolge $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K}$ ab. Kalium-, Silber- und Barium-tetrafluorobromate waren schon früher durch Umsetzung von überschüssigem Brom-trifluorid mit den entsprechenden Chloriden dargestellt worden [47].

Im Anschluß an die Arbeiten von Kraus und Moore [48] ist die Adsorption komplexer Ionen der Metallhalogenide an stark basischen Anionenaustauschern untersucht worden. Unterschiede in den Säurekonzentrationen, bei denen verschiedene Ionen adsorbiert oder eluiert werden, gestatten in einigen Fällen die Trennung der Ionen und geben Hinweise auf die relativen Stabilitäten der Komplexe. So wird etwa Eisen(III) in 6 M HCl von einer Austauschersäule fest gebunden, während Aluminiumionen glatt durchlaufen. In verdünnter Säure dissoziiert der Eisenkomplex, so daß das Eisen mit 0,1 M HCl von der Säule eluiert werden kann.

[45] L. B. Asprey, J. L. Margrave u. M. E. Silverthorn, J. Amer. chem. Soc. 83, 2955 (1961).

[46] H. Bode u. E. Klesper, Z. anorg. allg. Chem. 313, 161 (1961).

[47] A. G. Sharpe u. H. J. Emeléus, J. chem. Soc. (London) 1948, 2135.

[48] K. A. Kraus u. G. E. Moore, J. Amer. chem. Soc. 75, 1460 (1953); 72, 5792 (1950).

Bei den Übergangsmetallen nimmt die Stabilität der Halogenidkomplexe in der Reihenfolge $\text{Ni} < \text{Mn} < \text{Co} < \text{Cu} < \text{Fe(III)} < \text{Zn}$ zu. In umgekehrter Richtung wächst daher die Säurekonzentration, die benötigt wird, um ein Metall an die Austauschersäule zu binden. Nickel läuft auch in 12 M HCl noch durch die Säule, während Zink schon bei Konzentrationen oberhalb 0,005 M fest gebunden wird. Die Metalle dürften in Form der Komplexe MX_4^{2-} (M = zweiwertiges Metall, X = Halogen) oder als MX_4^- (für dreiwertige Metalle) gebunden werden. Herber und Irvine [49] zeigten, daß die gleiche Stabilitätsreihe in Lösungen von Bromwasserstoffsäure gilt, doch werden die Bromid- gewöhnlich weniger fest gebunden als die Chloridkomplexe. Beispielsweise ist für Zink die Adsorption aus 2,1 M HCl maximal, aus Bromwasserstoffsäure dagegen erst bei einer Konzentration von 2,9 M HBr [50]. Es ist jedoch zu bedenken, daß die Komplexbildungen am Austauscher mit Halogenidionen um Bindungsstellen konkurrieren müssen, und daß der Austauscher Bromidionen festerhält als Chloridionen [51]. Echte Dissoziationskonstanten für diese Komplexe lassen sich daher durch Austauschversuche allein nicht bestimmen.

Kraus et al. [52] haben ebenso wie Horne [53] gezeigt, daß die Abhängigkeit der Adsorption von der Säurekonzentration primär einer Abhängigkeit von der Konzentration an Halogenidionen und nicht so sehr dem Einfluß der Acidität zuzuschreiben ist, doch spielt sekundär auch das Kation eine Rolle: So findet man eine stärkere Adsorption aus einer Lösung, die Lithium-halogenid statt einer äquivalenten Konzentration an Halogenwasserstoffsäure enthält. Die anderen Alkalimetalle sind in dieser Hinsicht um so weniger wirksam, je höher sie im Periodensystem stehen, und gleiches gilt für die Erdalkalimetalle. Lindenbaum und Boyd [54] verwendeten statt des festen Austauscherharzes einen flüssigen Anionenaustauscher und untersuchten die Verteilung von Übergangsmetall-halogeniden zwischen Lösungen von Trioctylammonium-halogeniden in Toluol und HCl, HBr oder LiCl in Wasser. Dabei reicherten sich die Metallhalogenidkomplexe in Abhängigkeit von der Halogenidkonzentration in der wäßrigen Phase und der relativen Stabilität der Komplexe (s. o.) in der organischen Phase an. Spektroskopisch ließ sich zeigen, daß in der organischen Phase Komplexe vom Typ MX_4^{2-} oder MX_4^- vorlagen. Für Nickel, das nicht aus der wäßrigen Phase extrahiert wird, ließ sich ein solcher Komplex nicht nachweisen.

Einige Metallhalogenidkomplexe werden auch von Kationenaustauschern gebunden [55]. Dabei handelt es

[49] R. H. Herber u. J. W. Irvine jr., J. Amer. chem. Soc. 76, 987 (1954).

[50] R. A. Horne, R. L. Holm u. M. D. Meyers, J. physic. Chem. 61, 1661, 1665 (1957).

[51] W. Rieman III u. S. Lindenbaum, Analytic. Chem. 24, 1199 (1952).

[52] K. A. Kraus, F. Nelson, F. B. Clough u. R. C. Carlston, J. Amer. chem. Soc. 77, 1391 (1955).

[53] R. A. Horne, J. physic. Chem. 61, 1651 (1957).

[54] S. Lindenbaum u. G. E. Boyd, J. physic. Chem. 67, 1238 (1963).

[55] K. A. Kraus, D. C. Michelson u. F. Nelson, J. Amer. chem. Soc. 81, 3204 (1959).

sich um Komplexe [Gold, Gallium, Eisen(III)], die sich auch aus salzsauren Lösungen mit Äther extrahieren lassen. Indium wird weder aus einer HCl- noch aus einer LiCl-Lösung aufgenommen. An Dowex 50 werden Indiumhalogenide aus den entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren in der Reihenfolge $\text{Cl} < \text{Br} < \text{J}$ zunehmend besser adsorbiert^[56]. Eisen(III) kann aus einer Lösung von Bromwasserstoff oder Lithiumbromid mit Dowex 50 oder mit einer Lösung von Dinonylnaphthalinsulfonsäure in Toluol, die wie ein Kationenaustauscher wirkt, entfernt werden^[57]. Der flüssige Austauscher extrahiert das Komplexion FeBr_4^- sowie die entsprechende Menge H^+ - oder Li^+ -Ionen. Wahrscheinlich handelt es sich daher nicht um einen Ionenaustausch, sondern um das Aussalzen des entsprechenden Ionenpaares (H^+ , FeBr_4^-) aus der konzentrierten wäßrigen Phase.

Zahlreiche Elemente, darunter Aluminium, Erdalkalimetalle, seltene Erden, Eisen(III), Chrom(III) und Mangan(II), werden durch den Kationenaustauscher Dowex 50 außerordentlich festgehalten und können mit einem mäßigen Volumen (300 ml) verdünnter Säure nicht eluiert werden. Fritz et al.^[58] fanden jedoch, daß die Eluierung mit 0,6 M HBr gelingt, da sich hier lösliche Bromidkomplexe bilden können. Quecksilber(II), Cadmium, Wismut(III) und Blei werden in dieser Reihenfolge eluiert. Die Trennung läßt sich verbessern, wenn man die Konzentration der Bromwasserstofflösung allmählich steigert. Zink folgt dem Blei vor allen anderen Elementen, doch überlappt es sich mit Kupfer(II) und Magnesium.

Doppelsalze aus Alkalimetall- und Schwermetall-halogeniden lassen sich gewöhnlich leicht erhalten, indem man stöchiometrische Mengen der Ausgangssalze in Wasser löst und durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels Kristalle bilden läßt. In gleicher Weise können die Doppelsalze aus Wasser umkristallisiert werden, während man für die Umkristallisation von Tetraalkylammonium-Doppelsalzen besser einen Alkohol verwendet. Die Strukturen der Caesiumtetrahalogenocuprate, Cs_2CuX_4 , sind durch Spektroskopie im ultravioletten, infraroten und sichtbaren Bereich untersucht worden^[59]. Die Tetrachloro- und Tetra-bromocuprat-Ionen haben die Strukturen schwach verzerrter Tetraeder. In den Tetraalkylammonium-tetrahalogenometallat-Komplexen des zweiwertigen Mangans, Eisens, Kobalts, Zinks und Nickels, d.h. in Verbindungen vom Typ $(\text{R}_4\text{N})_2\text{MX}_4$, sind die Halogenatome so angeordnet, daß ein reguläres Tetraeder entsteht^[60]. Eine Ausnahme machen lediglich die Kupferverbindungen.

In den Bromoselenaten des Caesiums und Ammoniums sind alle Bromatome kristallographisch äquivalent. Das gilt nicht für das Kalium-bromoselenat, das sich von analogen Verbindungen auch darin unterscheidet, daß es bei niedrigen

Temperaturen drei Umwandlungspunkte (-33 , -52 und -64°C) hat. Diese Umwandlungspunkte geben sich aus der Abhängigkeit der Quadrupol-Resonanzfrequenz von der Temperatur zu erkennen^[61]. Die ihnen entsprechenden Vorgänge sind jedoch noch unbekannt. Bei 25°C bildet Kalium-bromoselenat kubische Kristalle^[61a].

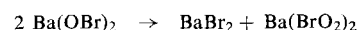
Aus Verschiebungen in den Raman-Spektren wäßriger Lösungen von Kaliumbromid und Zink- oder Cadmium-bromid wurden Gleichgewichtskonstanten der Komplexbildungsreaktionen bestimmt^[62]. In der Lösung, die Zinkbromid enthält, findet man neben hydratisiertem ZnBr_2 die Ionen ZnBr^+ und ZnBr_2^- . Dagegen enthält die Lösung mit Cadmiumbromid nur den Komplex CdBr_4^{2-} . Die Konstante für die Bildung des Bromocadmat-Ions ist wesentlich größer als die Bildungskonstante für das Bromozinkat-Ion:

$$\begin{aligned} [\text{ZnBr}_4^{2-}]/[\text{ZnBr}_2][\text{Br}^-]^2 &= 0,2 \\ [\text{CdBr}_4^{2-}]/[\text{Cd}^{2+}][\text{Br}^-]^4 &> 1 \end{aligned}$$

Damit findet auch das Verhalten von Zink- und Cadmium-bromiden an Anionenaustauschern vom Typ quartärer Ammoniumbasen seine Erklärung: Beide Metalle werden aus 1 M HBr adsorbiert. Beide lassen sich mit Wasser oder mit 0,005 M HBr nur langsam eluieren, Cadmium noch langsamer als Zink. Offenbar wirkt der Austauscher in Gegenwart von Bromidionen als ein unlösliches aber dissoziierbares Alkalibromid, welches das Schwermetallbromid in komplexer Form festhält.

Seit langem bekannt ist die Instabilität der Sauerstoffsäuren des Broms. Vor 1959 waren bromige Säure und das Bromition, BrO_2^- , nur in Lösung bekannt. Dann gelang Kircher und Periat^[63–65] die Darstellung eines kristallinen Bariumbromits, $\text{Ba}(\text{BrO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Man erhält dieses Salz, wenn man eine Suspension von 270 g Bariumhydroxid in einem Liter Wasser mit 97 % derjenigen Brommenge behandelt, die zur vollständigen Bildung von Bariumhypobromit erforderlich wäre.

Das Gemisch wird bei 0°C 70 Minuten stehen gelassen. In dieser Zeit läuft die Reaktion



ab. Dann fügt man 16 g Bariumhydroxid hinzu und kühlt die Suspension auf -5°C . Durch vorsichtige Zugabe von Ammoniumhydroxid wird überschüssiges Hypobromit reduziert. Ein Überschuß an Ammoniumhydroxid muß vermieden werden. Die ausgeschiedenen Bromatkristalle werden abfiltriert und das Filtrat wird im Vakuum bei 30°C eingengt. Beim Abkühlen auf 0°C fällt das Monohydrat des Bariumbromits aus. Es läßt sich aus Wasser umkristallisieren. Natrium-, Lithium-, Kalium- und Calcium-bromite können durch entsprechende Abwandlungen des Verfahrens gleichfalls synthetisiert werden.

[61] D. Nakamura, K. Ito u. M. Kubo, Inorg. Chem. 2, 61 (1963).

[61a] J. L. Hoard u. B. N. Dickinson, Z. Krist. Abt. A. 84, 436 (1933).

[62] W. Yellin u. R. A. Plane, J. Amer. chem. Soc. 83, 2448 (1961); vgl. J. Nixon u. R. A. Plane, ibid. 84, 4445 (1962) über Galliumbromid.

[63] R. Kircher u. R. Periat, Ind. chim. belge, Suppl. I, 877 (1959).

[64] R. Kircher u. R. Periat, DBP. 1076096 (5. 2. 1960).

[65] J. Meybeck, R. Kircher u. J. Leclerc, DBP. 1069123 (19. 11. 1959); US.-Pat. 3085854 (16. 4. 1963), Soc. d'Etudes Chimiques Ind. Agr.

Natriumbromit bildet ein gelbes kristallines Trihydrat, das sich im Vakuum entwässern läßt. Bei der Röntgenanalyse erwies sich wasserfreies Natriumbromit als eine definierte Teilchenart. Bromitlösungen werden zum Entschlichten von Textilien verwendet^[66] und sind in Europa im Handel erhältlich^[33].

Zur Darstellung von Bromsäurelösungen, die keine anderen Elemente enthalten, war man früher auf Fällungsreaktionen, etwa auf die Umsetzung von Bariumbromat mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure, angewiesen. Heute werden für diesen Zweck Kationen-Austauscher verwendet^[67]. Man läßt eine etwa 0,5 M Lösung von Kaliumbromat durch einen Austauscher in der H⁺-Form laufen. Mit einer Säule geeigneter Länge läßt sich das gesamte Kalium aus der Lösung entfernen. Das saure Eluat kann im Vakuum bis zu einer Konzentration von etwa 50 % HBrO₃ eingengt werden.

Perbromsäure und Perbromate sind bisher weder in fester Form noch in Lösung dargestellt worden, obwohl Perchlorate und Perjodate seit langem gut bekannt sind.

Schmeisser und Joerger^[68] haben die Herstellung einer Lösung von Bromdioxid (BrO₂) in Trichlorfluormethan beschrieben. Sie behandelten gelöstes Brom bei -50 °C mit Ozon, um es zu oxidieren. Guenbaut et al.^[69] fanden, daß sich bei der Reaktion von Kaliumbromat mit Schwefelsäure in Stoßwellen mehrere gasförmige Bromoxide bilden. Bestrahlt man festes Alkalibromat mit ⁶⁰Co-γ-Strahlung, so bilden sich kleine Mengen Bromit und Hypobromit^[70].

Verwendung von Brom und Bromverbindungen

Die jährliche Bromproduktion in der westlichen Welt beträgt mehr als 120×10³ t. Während vor 40 Jahren noch nahezu die gesamte Bromerzeugung zur Herstellung anorganischer Bromide und Bromate diente, werden heute nur etwa 3 % in Form anorganischer Salze verkauft. Bei weitem die größte Menge wird zur Herstellung von Äthylenbromid verwendet, das als Treibstoffzusatz dient. Der Zweck dieses Zusatzes ist es, Blei (das sich aus den zur Erhöhung der Klopffestigkeit benötigten Tetraalkylblei-Verbindungen bildet) in Bleibromid zu überführen, das bei den im Verbrennungsmotor herrschenden Temperaturen flüchtig ist und den Motor mit den Auspuffgasen verläßt.

Ein verhältnismäßig großer Teil der Bromproduktion wird als Methylbromid, Äthylenbromid oder Bromchlorpropan zur Insektenbekämpfung und Bodensterilisation verwendet. Dabei sind Reaktionsfähigkeit und Flüchtigkeit dieser Verbindungen im gleichen Maße

wichtig. Methylbromid beispielsweise hat einen Siedepunkt von 3,7 °C und wirkt als Methylierungsmittel. Es dringt in Getreidekörner, Baumwollballen oder Tabakblätter leicht ein und tötet Insekten auf jeder Stufe ihres Entwicklungszyklus. Überschüssiges Desinfektionsmittel läßt sich durch Belüften leicht vertreiben.

Die einzige größere Verwendung finden anorganische Bromverbindungen in der Photoindustrie. Dort benötigt man Alkalibromide, um Silbernitrat in eine lichtempfindliche Emulsion von Silberbromid umzuwandeln. Die meisten anderen Anwendungen anorganischer Bromide liegen auf den Gebieten der organischen Chemie oder der Biologie: Alkalibromide werden in Pharmaceutica als mild wirkende Sedativa benutzt, während Bromate die Backfähigkeit von Weizenmehl verbessern und zur oxidativen Zerstörung überschüssiger Thiole bei der Haarbehandlung (Dauerwellen) dienen. Flüssiges Brom wird bei organischen Synthesen, als Bleichmittel und zur Reinhaltung des Wassers in Schwimmbädern als Bakterizid gebraucht.

Einige Anwendungen von Bromverbindungen beruhen auf der hohen Dichte dieser Substanzen. Man benutzt sie als Manometerflüssigkeiten, und die Verwendung zur Trennung von Mineralien durch Schwimm-Sink-Verfahren erscheint möglich. Beispielsweise sind für die Trennung von Kaliumchlorid (Dichte: 1,984) und Natriumchlorid (Dichte: 2,165) Gemische vorgeschlagen worden, die Bromchlormethan und Dibrommethan enthalten. Beide Bromverbindungen haben nur mäßig hoch liegende Siedepunkte (vgl. Tabelle 5). Hier spielt indessen die ökonomische Rückgewinnung der Bromverbindungen eine bedeutende Rolle.

Tabelle 5. Flüssige Bromverbindungen hoher Dichte.

Verbindung	Dichte bei 25 °C	Fp [°C]	Kp [°C]
Bromäthylbenzol	1,335	-65	200
Brombenzol	1,495	-30,6	156,1
1-Brom-2-chloräthan	1,739	-16,5	108,6
Bromchlormethan	1,923	-88	67,8
Bromdichlormethan	1,995	-57,1	90,1
1,2-Dibromäthan	2,179	9,9	131,4
Dibrommethan	2,497	-52,7	96,9
Tribrommethan	2,891	7,7	149,5
1,1,2,2-Tetrabromäthan	2,964	0,1	151/44 Torr

Eine ständig zunehmende Verwendung finden Bromverbindungen in feuerlöschenden oder feuerverhütenden Präparaten. Bromdämpfe selbst löschen eine Gas- oder Holzflamme, wenn man sie der Verbrennungsluft in kleinen Mengen zusetzt. Offenbar werden die an der Flammenfortpflanzung beteiligten Kettenreaktionen durch das Brom abgebrochen^[71]. Verschiedene bromhaltige Flüssigkeiten sind als Feuerlöschmittel vorgeschlagen worden. Bromchlormethan ist bezogen auf sein Gewicht besonders wirksam und zeichnet sich durch eine geringe Toxizität aus. Einige fluorhaltige Bromäthane sind ähnlich wirksam, noch weniger giftig, aber teurer.

Durch den Einbau von Halogenverbindungen in Kunststoffe werden diese unbrennbar gemacht. Zur Mischung

[66] J. Leclerc, Zusatz-Pat. 71 747 (19. 1. 1960) zu Franz. Pat. 1 155 952; Chem. Abstr. 58, 2541 (1963).

[67] V. I. Bogatyrev u. A. I. Vulikh, J. appl. Chem. USSR (English Transl.) 36, 205 (1963). Bogatyrev und Vulikh verwendeten ein KU-2-Austauscherharz. Dr. L. E. Wilson im Laboratorium des Autors gelang unabhängig die gleiche Umwandlung mit Natriumbromat und dem Austauscher Dowex 50×8.

[68] M. Schmeisser u. K. Joerger, Angew. Chem. 71, 523 (1959).

[69] H. Guenbaut, G. Pannetier u. P. Goudmand, Bull. Soc. chim. France 1962, 80.

[70] G. E. Boyd, E. W. Graham u. Q. V. Larson, J. phys. Chem. 66, 300 (1962).

[71] C. P. Fenimore u. G. W. Jones, Combustion and Flame 7, 323 (1963); C. F. Cullis, A. Fish u. R. B. Ward, Proc. Roy. Soc. (London) 276, 527 (1963).

mit Vinylpolymeren, z. B. Polystyrol, eignen sich besonders Tetrabrombutan, 1,2-Dibromtetrachloräthan, Pentabromchlorcyclohexan und Tetrabrom-isopropyliden-bisphenol. Bezogen auf ihr Gewicht sind Bromverbindungen wirksamer als ihre Chlor-Analogen. Das ist vor allem deshalb wichtig, weil damit die Mengen der benötigten Zusätze geringer werden. Zu umfangreiche Zusätze können andere Eigenschaften des Kunststoffs beeinflussen. Eine weitere Verminderung des Zusatzes ist durch die Beobachtung^[72] möglich geworden, daß Verbindungen, die leicht in freie Radikale zerfallen, synergistisch mit der Bromverbindung wirken. So haben etwa

[72] J. Eichhorn, J. appl. Polymer Sci. 8, 2497 (1964); A. K. Jahn u. J. W. Vanderhoff, ibid. 8, 2525 (1964).

0,5 % Tetrabromäthan zusammen mit 0,5 % Dicumylperoxid in Polystyrol den gleichen feuerverhütenden Effekt wie 5 % Tetrabromäthan allein.

Die auf der Erde insgesamt verfügbare Brommenge erscheint beinahe unbegrenzt, da die Ozeane eine nahezu unerschöpfliche Bromquelle sind. In der organischen Synthese haben Bromverbindungen vielfältige Verwendung gefunden. Demgegenüber ist die Anwendung anorganischer Bromverbindungen bisher auf verhältnismäßig wenige Substanzen beschränkt geblieben. Neue Untersuchungen dürften aber auch hier zu weiteren Verwendungsmöglichkeiten führen.

Eingegangen am 2. August 1965 [A 496]

Die Oberflächenspannung fester Körper

VON P.-J. SELL UND DR. A. W. NEUMANN

INSTITUT FÜR PHYSIK UND CHEMIE DER GRENZFLÄCHEN, MARIENTHAL/PFALZ
(FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT)

Festkörperoberflächenspannungen sind im Gegensatz zu Flüssigkeitsoberflächenspannungen der direkten Messung kaum zugänglich. Im Anschluß an die Besprechung der wichtigsten bisherigen Verfahren, die alle mit Unsicherheiten behaftet sind, wird die Bestimmung der Oberflächenspannung fester Körper aus dem Benetzungsgleichgewicht beschrieben.

I. Einleitung

Es gibt für kaum eine andere physikalische Größe so viele Meßverfahren wie für die Oberflächenspannung (spezifische freie Oberflächenenergie) von Flüssigkeiten. Diese Vielfalt der Meßmethoden hat, wenn wir nur die statischen und quasistatischen Verfahren ins Auge fassen, im wesentlichen zwei Gründe: Die Oberfläche einer Flüssigkeit kann ohne Schwierigkeit derart vergrößert werden, daß die dabei zu leistende Arbeit vollständig als Oberflächenarbeit der Dimension Energie pro Fläche ($\text{[erg/cm}^2\text{]}$) oder Kraft pro Länge ([dyn/cm]) verbraucht wird. Auf dieser Grundlage beruhen beispielsweise die Verfahren der Blasendruckmethode sowie des Bügel- oder Ringabreißens aus der Flüssigkeitsoberfläche, wobei die Flüssigkeitsoberflächenspannung durch die dazu notwendige Kraft pro Längeneinheit bestimmt ist^[1]. Zum anderen bilden Flüssigkeiten in dem Bestreben, bei vorgegebenem Volumen ihre Oberflächen oder gegebenenfalls Grenzflächen zu minimalisieren, unter der Wirkung von Kohäsion und Adhäsion bestimmte Tropfen- und Meniskenformen aus, welche die Bestimmung der Flüssigkeitsoberflächenspannung gestatten^[2].

Bei Festkörpern liegen die Verhältnisse jedoch anders: Weder tritt bei einer Oberflächenvergrößerung die ge-

samte geleistete Arbeit als freie Oberflächenenergie in Erscheinung, noch nehmen Festkörper unbedingt Formen an, die ausschließlich durch die der doppelten Oberflächenspannung gleichen Kohäsionsarbeit bestimmt sind^[*]. Demgemäß ist die Bestimmung von Festkörperoberflächenspannungen sehr viel schwieriger als die Bestimmung von Flüssigkeitsoberflächenspannungen, so daß derzeit noch Werte für die Festkörperoberflächenspannung ein und desselben Festkörper angegeben werden, die um ein bis zwei Größenordnungen differieren.

Im folgenden werden die hier verwendeten Begriffe definiert.

Als Oberfläche wird die Phasengrenze zwischen einer kondensierten und einer nicht kondensierten Phase bezeichnet. Die Grenzfläche ist die Phasengrenze zwischen zwei kondensierten Phasen.

Als Oberflächenspannung σ bzw. Grenzflächen-spannung γ wird die bei der Vergrößerung einer Oberfläche bzw. Grenzfläche auftretende Änderung der freien Energie bezeichnet:

$$\sigma \text{ bzw. } \gamma = (\partial F / \partial \Omega)_{V, T, n_i}$$

F: freie Energie des Systems; Ω : Oberfläche des Systems; V: Volumen; T: Temperatur; n_i : Anzahl Mol der Komponente i.

[1] Einzelheiten über derartige Methoden siehe z. B. K. L. Wolf: Physik und Chemie der Grenzflächen, Springer-Verlag, Heidelberg 1957.

[2] Siehe z. B. A. W. Neumann, Dissertation, Universität Mainz 1962; Z. physik. Chem. NF 41, 339 (1964); 43, 71 (1964).

[*] Selbst bei Einkristallen, in denen möglicherweise – etwa im Hinblick auf den Gibbs-Wulffschen Satz – der Habitus durch grenzflächenenergetische Größen bestimmt ist, können Oberflächenspannungen nicht auf einfache Weise ermittelt werden.