

Titus Niedermaier und Wilhelm Schlenk jr.

Zur optischen Aktivität der Natriumchlorat- und Natriumbromat-Kristalle

Aus dem Ammoniak-Laboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

(Eingegangen am 19. Juni 1972)

Natriumbromatkristalle rufen in übersättigter Natriumchloratlösung die Ausscheidung von Natriumchloratkristallen mit entgegengesetztem Vorzeichen der optischen Drehung hervor, analog bewirken Natriumchloratkristalle in übersättigter Natriumbromatlösung das Wachsen entgegengesetzt drehender Natriumbromatkristalle. — Aus Lösungen, die D-Mannit enthalten, kristallisiert bevorzugt (+)-Natriumchlorat und (–)-Natriumbromat, aus Lösungen, die D-Dulcit enthalten, (–)-Natriumchlorat und (+)-Natriumbromat. Diese Resultate, und ebenso die der Impfversuche, stehen in Übereinstimmung mit der Konfigurationsbeziehung, die aus *Bijvoets* Bestimmung der absoluten Konfigurationen⁴⁾ folgte: entgegengesetzte optische Drehung bei gleicher Konfiguration der beiden Salze. — Durch längeres Erhitzen auf 220° konnte die Spannungsdoppelbrechung von Natriumchlorat/Natriumbromat-Mischkristallen aufgehoben werden, so daß Messung der optischen Drehung möglich wurde. Die Rotationsdispersion konnte für Mischkristalle bis zu einem Gehalt von 14 Mol-% Natriumbromat im Bereich von 578 bis 265 m μ ermittelt werden.

Studies on the Optical Activity of Sodium Chlorate and Sodium Bromate Crystals

Sodium chlorate and sodium bromate are isomorphous, but each of these salts crystallizes in enantiomorphous and therefore optically active forms. *Bijvoet*⁴⁾ found that sodium chlorate and bromate crystals of the same configuration possess opposite signs of optical rotation. The following results are in agreement with *Bijvoet's* surprising observation and expand his findings. — Seeding of a supersaturated solution of sodium chlorate with one enantiomorphous form of sodium bromate initiated growth of chlorate crystals showing the opposite sign of optical rotation. Conversely, chlorate crystals caused growth of bromate crystals with opposite rotation. — D-Mannitol as a cosolute induced growth of (+) chlorate and (–) bromate crystals. D-Sorbitol had the opposite effect and led to formation of (–) chlorate and (+) bromate crystals. — Mixed crystals of these salts are birefringent. Cautious tempering of mixed crystals at 220° eliminated the birefringency while transparency was retained, provided the content of bromate did not exceed 14 mole-%. The optical rotation of these crystals could then be determined. The rotatory dispersion of several mixed crystals containing up to 14 mole-% of sodium bromate was measured in the range from 578 to 265 m μ .

Natriumchlorat und Natriumbromat sind isomorph und gehören der kubisch-tetartoedrischen Klasse an (Raumgruppe $T^4 - P_{213}$; $Z = 4$)^{1a)}. Sie können in lückenloser

¹⁾ Gmelins Handbuch der Anorgan. Chemie, 8. Aufl., herausgegeben vom Gmelin Institut, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr.; ^{1a)} Syst. Nr. 21, Ergbd. 5, S. 1746 und 1803, 1970; ^{1b)} Syst. Nr. 54, S. 348, 1933.

Reihe Mischkristalle miteinander bilden²⁾. Ihr Gitterbau ist sehr ähnlich, die Gitterkonstante nur wenig verschieden³⁾. Die Symmetrieklasse T läßt das Auftreten enantiomorpher Kristalle erwarten: In der Tat sind Natriumchlorat- und -bromatkristalle optisch rechts- oder linksdrehend. Überraschenderweise ergab die Bestimmung der absoluten Konfigurationen⁴⁾, daß das Vorzeichen der Drehung für die beiden Salze bei gleicher Spiegelbildform des Gitters *entgegengesetzt* ist.

Impfversuche

Mit dieser unerwarteten Korrelation stehen, wie wir bereits kurz mitgeteilt haben⁵⁾, die Ergebnisse von *Impfversuchen* in Übereinstimmung: In übersättigte Natriumchloratlösung eingebracht, verursachten (+)-Bromatkristalle das Wachsen von (–)- und (–)-Bromatkristalle das Wachsen von (+)-Natriumchlorat. Solche Impfversuche mit Bromatkristallen hatte *Bijvoet* selbst schon durchgeführt gehabt^{4a)}, was uns damals entgangen war. Erwähnt sei aber, daß man umgekehrt auch mit Natriumchloratkristallen die Ausscheidung von Bromatkristallen entgegengesetzten Vorzeichens aus übersättigter Natriumbromatlösung hervorrufen kann. Impfungen dieser zweiten Art sind schon von *Marbach*, dem Entdecker der optischen Aktivität der beiden Salze, versucht worden, jedoch ohne Ergebnis⁶⁾. Wie die Schwierigkeit zu überwinden war, wird im Versuchsteil erörtert.

Kristallisation aus Lösungen, die optisch aktive Lösungsgenossen enthalten

Um die Jahrhundertwende teilten *Kipping* und *Pope* mit⁷⁾, daß aus einer Natriumchloratlösung, die D-Mannit enthielt, schwach bevorzugt (im Verh. 55.8 : 44.2 und im Verh. 59.5 : 40.5) (–)-Natriumchloratkristalle ausgeschieden wurden. Uns interessierte, ob D-Mannit als Lösungsgenosse auch für Natriumbromat die Kristallisation der einen Spiegelbildform begünstigt, und wenn, ob es die gleiche Konfiguration sei wie beim Chlorat. Das ist in der Tat der Fall. Nach unseren Befunden kristallisiert aus D-Mannit enthaltenden Lösungen die (+)-Form des Chlorates und die (–)-Form des Bromates aus. Sonderbarerweise hatten *Kipping* und *Pope* (–)-Chloratkristalle bevorzugt gefunden! Mit Sicherheit ist der bei unseren Versuchen verwendete Hexit D-Mannit gewesen, weil daraus D-Isopropyliden-glycerin gewonnen wurde⁸⁾. Vermutlich ist

2) 2a) *K. Huber*, *Helv. chim. Acta* **23**, 302–319 (1940); 2b) *L. Vegard*, *Strifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I. Mat.-Naturw. Klasse* 1947, No. 2, 20/21, C. A. **43**, 4074 h (1949).

3) 3a) *R. G. Dickinson* und *E. A. Goodhue*, *Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A, Strukturber.* 1913–1928, Ergbd. 309 (1931), C. **1922**/I, 620; *W. H. Zachariasen*, *Strukturber.* II 1928–1932, 407 (1937), C. **1929**/II, 3103; 3b) *Jane E. Hamilton*, *Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A*, **100**, 104 (1939).

4) 4a) *J. M. Bijvoet*, *Intern. Crystallography 5th Intern. Congr. Symp., Cambridge, Engl., 1960, Abstracts*, S. 126/7; 4b) *Gezina Beurskens-Kerssen, J. Kroon, H. J. Endeman, J. van Laar* und *J. M. Bijvoet*, in: *G. N. Ramadchandran, Crystallography and Crystal Perfection, Proc. Sympos. Madras (14–18 Jan. 1963)*, S. 225 ff., Academic Press, London-New York 1963.

5) *W. Schlenk jr.*, *Angew. Chem.* **77**, 161 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 139 (1965).

6) *H. Marbach*, *Poggendorfs Ann. Physik, Chemie*, 4. Reihe, **9**, 459 (1856).

7) *Fr. St. Kipping* und *W. J. Pope*, *J. chem. Soc. [London]* **73**, 606 (1898).

8) *W. Schlenk jr.*, *Amer. Oil Chemists' Soc.* **42**, 947 (1965).

9) Über eine *Wiederholung* dieser Versuche ist u. W. seither nicht berichtet worden.

das abweichende Ergebnis der älteren Arbeit⁹⁾ darauf zurückzuführen, daß man damals nicht unter völligem Ausschluß von Staub gearbeitet hat. Nach unseren Erfahrungen ist es unmöglich, bei diesen Versuchen zu sicheren Resultaten zu kommen, wenn nicht die Infizierung der Lösung durch kristallkeimbildende Partikel aus der Atmosphäre völlig ausgeschaltet wird. Ein hierfür geeignetes Gerät ist im Versuchsteil beschrieben.

Welche Bedeutung solche Partikel, speziell *asymmetrische*, für Kristallisationen haben können, zeigt drastisch folgendes Beispiel. Bei der Herstellung optisch aktiver Bariumnitritkristalle ($\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; D_6^2 bzw. D_6^3) unter Eindunsten in lose bedeckten Schalen haben wir aus mehreren Dutzend Ansätzen bei über 200 untersuchten Kristallindividuen immer nur (–)-Kristalle, niemals einen (+)-Kristall gefunden. Als das obengenannte Gerät benutzt und atmosphärischer Staub ganz ausgeschlossen wurde, erfolgte überhaupt keine Kristallisation! Ergebnislos wurde die stark übersättigte Lösung 4 1/2 Monate lang bei -1° aufbewahrt, gelegentlich heftig geschüttelt, mit einer Stimmgabel beschallt und intermittierend mehrmals für je 1 Tag auf -10° gebracht, wobei sich der größte Teil des Wassers als Eis aus der Lösung ausschied und der Gehalt an Bariumnitrit in der Mutterlauge entsprechend anstieg. Als schließlich das Gefäß geöffnet und Kommunikation mit der Atmosphäre hergestellt wurde, setzte bei -1° schon nach 1/2 Sde. Kristallisation ein, wiederum nur (–)-Kristalle liefernd. Vielleicht waren bei den berühmten Versuchen *Wyrouboffs*¹⁰⁾ und *Sorets*¹¹⁾, die von Kaliumsilicowolframat $\text{K}_4\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ ^{1b)} nur *rechtsdrehende* Kristalle erhalten haben, in ähnlicher Weise atmosphärische Partikel als Kristallkeimbildner im Spiel.

Wie D-Mannit begünstigt auch D-Dulcit („D-Sorbit“) die Kristallisation *einer* der Spiegelbildformen der beiden Salze. Hier ist es umgekehrt die (–)-Form des Chlorates und die (+)-Form des Bromates.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengestellt. Es wurde jeweils das Vorzeichen der Drehung für *alle* geernteten Kristalle ermittelt.

Tab. 1. Kristallisation von Natriumchlorat sowie Natriumbromat aus Lösungen, die D-Mannit (5 g/100 ccm) bzw. D-Dulcit (13 g/100 ccm) enthielten

		Ausgeschiedene Kristalle	
		+	–
1	NaClO_3 + D-Mannit	1	0
2	NaClO_3 + D-Mannit	13	0
3	NaClO_3 + D-Mannit	285	0
4	NaBrO_3 + D-Mannit	5	142
5	NaClO_3 + D-Dulcit	3	357
6	NaBrO_3 + D-Dulcit	73	0
7	NaClO_3 allein	12	19
8	NaBrO_3 allein	52	68

Wie man sieht, sind bei Versuch 1, 2, 3 und 6 *ausschließlich* die durch den chiralen Lösungsgenossen begünstigten Kristalle entstanden. Die „Fehler“-raten in Vers. 4

¹⁰⁾ G. Wyrouboff, Bull. Soc. franc. Minéralog. **19**, 249 (1896), C. **1898/II**, 90; Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A, **29**, 662 (1898), C. **1898/II**, 90.

¹¹⁾ Ch. Soret, Arch. Sci. physiques natur (4) **7**, 80–82, (1899), C. **1901/II**, 905; Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A, **34**, 630 (1901), C. **1901/II**, 905.

(5 gegen 142) und Vers. 5 (3 gegen 357) sind so gering, daß sie vernachlässigt werden dürfen. Wahrscheinlich waren in diesen beiden Fällen ein paar kristallkeimbildende Partikel schon vorher im Gefäß gewesen oder durch die Filter eingedrungen.

In Versuch 7 und 8 sind zum Vergleich Natriumchlorat und -bromat *ohne* Lösungsgenossen auskristallisiert worden, wobei, wie zu erwarten, (+)- und (–)-Kristalle nebeneinander entstanden. Die Abweichungen vom statistisch zu erwartenden Verhältnis 1:1 mögen, angesichts der kleinen Zahlen, zufällig, könnten aber auch durch Wirkung von Fremdkeimen bedingt sein. In jedem Falle ist der Unterschied der Versuche 1 bis 6 gegenüber den Versuchen 7 und 8 signifikant. Wie die Resultate der Impfversuche stehen also auch die der Kristallisation unter Wirkung chiraler Lösungsgenossen in Einklang mit der Konfigurationsbeziehung zwischen Chlorat und Bromat, die sich aus den *Bijvoetschen* Absolutbestimmungen ergeben hatte.

Rotationsdispersion von Natriumchlorat- und -bromat-Mischkristallen

Interessant erschien in diesem Zusammenhang die Frage nach der optischen Drehung von Chlorat/Bromat-Mischkristallen. Diese können bei nicht zu hohem Gehalt an Bromat in glasklaren, für Polarimetrierung genügend großen Individuen erhalten werden, sind aber, wie seit langem bekannt, doppelbrechend¹²⁾, so daß ihre Drehung nicht bestimmbar ist. Andererseits, „werden die Kristalle langsam immer höher erwärmt, so nimmt die Doppelbrechung allmählich ab und verschwindet noch unterhalb der Schmelztemperatur vollständig und dauernd“ (Lit.¹²⁾, S. 58). Im allgemeinen macht starkes Erhitzen die Mischkristalle schon weit unterhalb ihres Schmelzpunktes trüb und für polarimetrische Untersuchung unbrauchbar. Durch systematische Variation der Zusammensetzung der Kristalle und der Erhitzungstemperatur konnten aber schließlich Bedingungen ausfindig gemacht werden, bei denen Kristalle die Doppelbrechung verlieren und dabei klar und durchsichtig bleiben: Die Kristalle sind auf 220°, höchstens 235°, zu erhitzen und dürfen nicht wesentlich mehr als 14 Mol-% Bromat enthalten. Reines Natriumchlorat ändert seine Aktivität auch bei langem Erhitzen auf 220° nicht. Reines Natriumbromat ist empfindlicher: 6 Stdn. auf 150° erhitzt, waren die Kristalle bereits deutlich opaleszierend und konnten statt bis zu 265 m μ nur noch bis 297 m μ polarimetriert werden. Nach 1/2 stdg. Erhitzen auf 220° war die Durchlässigkeit so vermindert, daß nur noch bei 578 und 545 m μ gemessen werden konnte. Die beiden Drehwerte waren noch die gleichen wie vor dem Erhitzen. Mischkristalle, nach dem Verschwinden der Doppelbrechung noch weiter erhitzt, ändern ihre Drehung ebenfalls nicht (s. Nr. 8 und 8a, 13 und 13a, 14 und 14a in Tab. 2). Wir haben uns daher nicht bemüht, immer nur so kurz als gerade nötig zu erhitzen. Den Fortgang der Entspannung des Kristalls kann man, die Erhitzung unterbrechend, mit dem Polarisationsmikroskop leicht verfolgen (s. Tab. 2, Nr. 9).

In Tab. 2 sind die gemessenen Drehwerte getemperter Mischkristalle verschiedener Zusammensetzung, umgerechnet auf 1 mm Schichtdicke, für den Bereich von 578 bis 248 m μ zusammengestellt (Nr. 3 bis Nr. 15), unter Nr. 1 und 2 die Messungen für reines Chlorat und Bromat sowie Literaturwerte.

¹²⁾ Ausführliche Beschreibung: *R. Brauns*, Neues Jb. Mineralog. 1, 40–59 (1898), C. 1898/I, 1034.

Tab. 2. Rotationsdispersion von Natriumchlorat,

Nr.	Untersuchter Kristall				Dicke mm	Spezifische Drehung [α] (Grad/mm)							
	Zusammensetz.		Temperung	Temp.		Drehung [α] (Grad/mm)							
	Mol-% NaClO ₃	NaBrO ₃	Dauer Stdn.			589	578	545	436	405/8	366	334	
1	100	—	—	—	2.730	3.13	3.25	3.65	5.85	6.82	8.45	10.11	
a)	100	—	—	—	—	3.14	3.25	3.67	5.88	6.87–97	8.54	10.19	
2	—	100	—	—	0.206	2.28	2.36	2.73	5.50	7.18	10.78	16.14	
b)	—	100	—	—	—	—	2.29	2.62	5.57	7.20	—	—	
3	99.6	0.4	60	200	2.180	—	3.21	3.61	5.77	6.72	8.32	9.95	
4	99.2	0.8	20	220	2.760	—	3.20	3.60	5.80	6.74	8.34	9.98	
5	99.0	1.0	6	235	3.470	—	3.22	3.62	5.79	6.74	8.34	9.95	
6	98.1	1.9	22	220	1.865	—	3.13	3.53	5.66	6.60	8.16	9.73	
7	97.0	3.0	6	230	1.125	—	3.09	3.49	5.61	6.52	8.04	9.56	
8	96.2	3.8	24	230	3.760	—	3.11	3.50	5.58	6.50	7.95	9.42	
8a	96.2	3.8	78	230	3.760	—	3.11	—	5.54	—	7.93	—	
9	94.3	5.7	c)	c)	1.400	—	3.04	3.42	5.43	6.29	7.72	9.14	
10	91.7	8.3	22	220	0.450	—	2.91	3.31	5.22	6.04	7.40	8.64	
11	89.8	10.2	6	220	1.970	—	2.88	3.23	5.07	5.84	7.12	8.22	
12	89.8	10.2	163	220	2.365	—	2.83	3.17	5.02	5.80	7.06	8.23	
13	87.9	12.1	18	220	1.280	—	2.77	3.13	4.95	5.70	6.80	7.99	
13a	87.9	12.1	42	220	1.280	—	2.85	3.20	4.95	5.69	6.85	7.95	
14	86.6	13.4	12	220	1.010	—	2.73	3.07	4.81	5.56	6.70	7.69	
14a	86.6	13.4	40	220	1.010	—	2.75	—	4.85	—	6.70	7.74	
15	86.0	14.0	88	210	0.900	—	2.73	3.06	4.76	5.52	6.67	7.63	

a) S. Chandrasekhar, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 259, 541 (1961).

b) H. Rose, nach C. Hermann, Z. Physik 16, 132 (1923); im UV wurde die Rotationsdispersion von V. A. Kizel, Yu. J. Krasilov und V. N. Shamraev (Optics and Spectroscopy [USSR] 17, 470/3 (1964)) und von S. Chandrasekhar und M. S. Madhava (Acta crystallogr. [Copenhagen] 23, 911 (1967)) gemessen, doch sind die Zahlen l. c. nicht explicit mitgeteilt.

c) Bis zum Verschwinden der Doppelbrechung mit Unterbrechungen zur Prüfung 6h 200°, 6h 210°, 5h 210°, 5h 220°.

Wie Tab. 2 zeigt, sinkt mit steigendem Bromatgehalt der Drehwert für alle Wellenlängen. Die gemessene Rotationsdispersion eines Mischkristalls, enthaltend 86.6 Mol-% Chlorat und 13.4 Mol-% Bromat (Tab. 2, Nr. 14) ist in Abbild. 1 graphisch wiedergegeben (Kurve I), daneben die Dispersion von Chlorat (Kurve II) und Bromat bei gleicher Konfiguration (Kurve III). Nimmt man an, daß im Mischkristall Chlorat- und Bromatanteil gleiche Dichten haben wie in reiner Form und denkt man sich die beiden Anteile mit gleicher Konfiguration, also entgegengesetztem Vorzeichen, als getrennte Schichten hintereinander gelegt, so errechnet sich für diesen „Zweischichten-Kristall“ die durch Kurve V wiedergegebene Rotationsdispersion. Die gleichfalls hypothetische Kurve IV ist berechnet unter der Annahme, das Natriumchlorat hätte seine Aktivität behalten, das Bromat dagegen trüge zur Drehung nichts bei. Wie man sieht, liegt die gemessene Kurve I zwischen den beiden hypothetischen Kurven IV und V. Es hat den Anschein, als ob in den rechtsdrehenden Mischkristallen zwar ein Teil, aber nicht alles Bromat „konfigurationsgerecht“ in linksdrehender Form eingebaut wäre.

Natriumbromat und Mischkristallen aus beiden

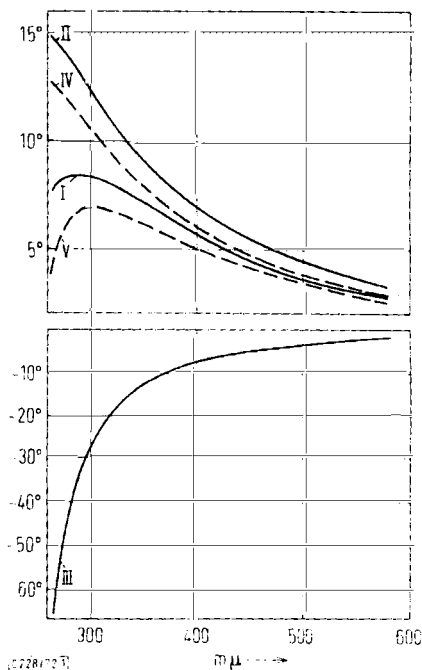
bei den Wellenlängen (m μ)

313	302	297	289	280	275	270	265	254	248	240	235/8
11.48	12.25	12.65	13.18	13.85	14.15	14.45	14.75	15.03	14.96	—	—
11.67	12.38	12.74	13.31	13.96	14.31	14.67	14.92	15.28	15.21	14.6	14.27
22.60	27.45	30.55	35.5	43.9	49.2	57.3	66.2	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11.31	12.02	12.42	12.88	13.54	13.80	14.13	14.41	14.65	14.41	12.88	—
11.32	12.05	12.43	12.92	13.55	13.75	14.04	14.40	14.58	14.21	—	—
11.25	—	12.40	12.88	13.49	13.75	14.01	14.35	14.48	14.00	—	—
11.01	11.70	12.04	12.47	13.00	13.21	13.43	13.66	13.60	12.61	—	—
10.83	11.41	11.74	12.32	12.73	12.72	12.94	13.38	—	—	—	—
10.58	11.18	11.47	11.88	12.25	12.37	12.48	12.55	—	—	—	—
—	11.21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10.22	10.78	11.05	11.38	11.73	11.79	11.82	11.93	—	—	—	—
9.64	10.06	10.20	10.57	10.63	10.66	10.47	10.35	9.13	—	—	—
9.14	9.51	9.70	9.80	9.99	9.87	9.55	9.32	—	—	—	—
9.08	9.47	9.62	9.75	9.84	9.67	9.46	9.18	—	—	—	—
8.87	9.08	9.20	9.26	9.22	9.03	8.70	8.34	—	—	—	—
8.70	9.04	9.23	9.16	9.04	—	—	8.27	—	—	—	—
8.39	8.70	8.84	8.62	8.61	8.45	8.22	7.70	—	—	—	—
8.37	8.72	8.78	8.60	—	—	—	—	—	—	—	—
8.36	8.58	8.67	—	8.50	8.20	7.88	7.42	—	—	—	—

Abbild. 1

Rotationsdispersion (° per mm).

I Mischkristall 86.6 Mol-% NaClO₃ und 13.4 Mol-% NaBrO₃; II (+)-NaClO₃; III (-)-NaBrO₃; IV ber. für 86.6 Mol-% (+)-NaClO₃; V ber. für 86.6 Mol-% (+)-NaClO₃ und 13.4 Mol-% (-)-NaBrO₃



Beschreibung der Versuche

Unter Mitarbeit von *H. Esswein*, *R. Fick* und *F. Schmidt*.

Polarisationsmikroskopische Untersuchungen der Kristalle

Gearbeitet wurde mit einem serienmäßigen Polarisationsmikroskop, Objektiv 10/0.25, Okular 6.3fach, in parallelem Licht. Da die untersuchten Kristalle dem kubischen System angehören, bedurfte es keiner Orientierung und konnten auch Splitter in beliebiger Lage auf das Vorzeichen der Drehung untersucht werden. Anstatt im monochromatischen Licht jeweils die Stellung des Analysators bei Auslöschung zu prüfen, benutzten wir weißes Licht und verwendeten als Indiz für (+) oder (−) die Farbfolge, die bei Drehen des Analysators nach rechts erscheint: Die Folge grün, blau, violett, rot, gelb zeigt Rechtsdrehung, die umgekehrte zeigt Linksdrehung des Kristalls an. Man kann nach diesem Verfahren ohne Schwierigkeit in einer Stunde mehr als 200 Kristalle diagnostizieren. Ob die Kristalle mehrere Millimeter oder nur Bruchteile eines Millimeters dick sind, ist gleichgültig.

Impfversuche

Bringt man Natriumbromatkristalle in gesättigte Natriumchloratlösung und läßt eindunsten, so bleiben sie unbeschädigt erhalten und bedecken sich nach und nach mit Chloratkristallen, deren (umgekehrtes) Drehungsvorzeichen ebenso leicht zu erkennen ist wie das der erhalten gebliebenen Bromatkristalle.

Bringt man umgekehrt Natriumchloratkristalle in gesättigte Bromatlösung, so trüben sie sich augenblicklich und lösen sich mehr oder weniger auf, weil Natriumchlorat in gesättigter Bromatlösung nicht unerheblich löslich ist (bei Raumtemp. etwa 1 g/100 ccm). Beim Eindunsten wächst dann auf dem Restkristall Bromat im Gemisch mit Chlorat auf. Dies ist die Ursache für die von *Marbach* beobachtete Doppelbrechung des entstandenen Kristalls, die eine Untersuchung auf optische Drehung nicht zuließ⁶⁾.

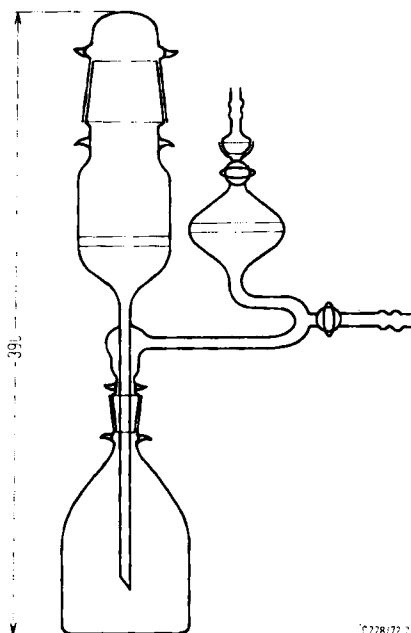
Die Auflösung des Kristalles kann dadurch verhindert werden, daß der gesättigten Bromatlösung von vornherein die lösliche Menge Chlorat zugesetzt wird. Ein struktureller Umbau des Kristalls findet aber trotzdem statt. Offenbar dringt durch Risse, die sich von der Oberfläche her durch Spannung bilden, die Bromatlösung in den Chloratkristall ein und verwandelt ihn in ein Konglomerat von doppelbrechenden Mischkristallen. Die äußere Gestalt des ursprünglichen Kristalls bleibt dabei erhalten. Wenn die Risse ausgeheilt und die Oberfläche glatt geworden ist, bringt man den Kristall in frische, nunmehr chloratfreie gesättigte Bromatlösung; nach einiger Zeit kann die Lösung nochmals gewechselt werden. Von nun an wachsen Schichten von reinem Bromat auf, die *nicht* doppelbrechend sind, und deren Drehung leicht zu prüfen und als entgegengesetzt zu der des ursprünglichen Chloratkristalles zu erkennen ist.

Kristallisation unter filtrierter Luft

Abbild. 2 zeigt das benützte Gerät. Der Boden des Kolbens (Duranglas 50) ist plangeschliffen, der Schliff zwischen Kolben und Einfülltrichter ist poliert, um Schmiermittel entbehrlich zu machen. Die beiden Teflonhähne sind ebenfalls ohne Schmiermittel eingesetzt. Die Filter im Einfülltrichter und in der Saugleitung sind Solidex-Glasfritten Nr. 5 mit einer Poren-Durchschnittsweite von 4–6 μ (Fa. Sovirel, Paris).

Da es bei der Reinigung und Beschickung des Gefäßes auf Einzelheiten ankommt, sei der Hergang für einen der Versuche (Tab. 1, Nr. 3) geschildert. Das in üblicher Weise gereinigte, zuletzt mit destilliertem Wasser gespülte *nicht* getrocknete Gefäß wurde zusammengesetzt und über den Einfülltrichter mit Fritte durch Saugen über die Fritte auf der rechten Seite vollkommen mit destilliertem Wasser gefüllt. Durch geeignetes Drehen und Wenden wurde auch der

Abbild. 2
Gerät zur Kristallisation unter
filtrierter Luft



letzte Rest von Luft entfernt und durch Wasser ersetzt. Dann pumpte man über den Hahn in der Saugleitung unter Nachströmen von Luft durch das Filter des Einfülltrichters unter geeignetem Kippen des Gerätes das Wasser wieder restlos ab. Abreißen der Wassersäule mußte dabei vermieden werden, um keine unfiltrierte Luft in das Gefäß gelangen zu lassen. Nach Wiederholung der Prozedur wurden aus dem Einfülltrichter 60 ccm gesättigter Natriumchloratlösung, denen 3 g D-Mannit zugesetzt waren, durch Saugen an der Fritte der Saugleitung eingefüllt. Nach fünftägigem Stehen bei $+3^\circ$ war noch keine Kristallisation eingetreten. Bei -5° erschienen nach $3\frac{1}{2}$ Stdn. 14 Kristalle; das Gerät wurde dann für 18 Stdn. wieder bei $+3^\circ$ gehalten. Nun waren außer den 14 zuerst erschienenen, ziemlich großen Kristallen (Gesamtgewicht 12.6 g) noch 270 sehr kleine (Gesamtgewicht 0.73 g) erschienen. Sie wurden abgesaugt, auf Filterpapier getrocknet und polarisationsmikroskopisch diagnostiziert.

In Tab. 3 ist zusammengestellt, unter welchen Bedingungen die Kristallisation bei den übrigen 7 Versuchen der Tab. 1 erfolgte. Die Buchstaben (Kr) bezeichnen dabei diejenige Phase, in der die Kristallisation einsetzte.

Tab. 3. Kristallisationsbedingungen der Versuche 1, 2 und 4 bis 8 von Tab. 1

Nr.	
1	3h -15° (Kr); innerhalb 16h auf 0° erwärmt
2	4h -20° (Kr); innerhalb 16h auf 0° erwärmt
4	bei 40° gesättigt; abgekühlt auf 22° (Kr); 18h 22°
5	24h $+4^\circ$; $2\frac{1}{2}$ h -5° (Kr); 16h $+3^\circ$
6	24h $+4^\circ$ (Kr)
7	bei 40° gesättigt; abgekühlt auf 20° (Kr); 24h 20°
8	bei 50° gesättigt; abgekühlt auf 20° (Kr); 24h 20°

Mischkristalle

Herstellung, Temperung und Messung der Rotationsdispersion

Kristall 12 aus Tab. 2: Ein Gemisch aus 50 ccm gesättigter Natriumchloratlösung (enthaltend $35.25 \text{ g} = 0.331 \text{ Mol NaClO}_3$) und 11 ccm gesättigter Natriumbromatlösung (enthaltend $3.73 \text{ g} = 0.02475 \text{ Mol NaBrO}_3$) wurde in einer Kristallisierschale mit 75 mm Durchmesser, die durch eine größere, mit der Öffnung nach unten lose darübergestellte zweite Schale gegen groben Staubeinfall geschützt war, der Eindunstung überlassen. Nach 21 Tagen hatten sich 10 plattenförmige Kristalle (2.781 g) ausgeschieden, von denen 6 klar durchsichtig waren. Analyse von 2 Kristallen ergab 89.8 bzw. 89.9 Mol-% NaClO_3 und 10.2 bzw. 10.1 Mol-% NaBrO_3 . Ein dritter wurde in einem Porzellanschiffchen im Röhrenofen langsam aufgewärmt und 163 Stdn. auf 220° gehalten. Die Doppelbrechung war danach verschwunden. Der auf seiner Unterseite schwach konvexe Kristall wurde auf Glasplatten plangeschliffen und auf Leder poliert. Zur Bestimmung der Dicke verwendete man im vorliegenden Fall eine Mikrometerschraube, bei dünneren Kristallen ein Okularmikrometer. Die Messung der Rotationsdispersion geschah wie bereits früher beschrieben¹³⁾.

Da das Verhältnis Bromat:Chlorat in den ausgeschiedenen Kristallen nicht das gleiche wie in der Lösung, sondern zugunsten des Bromates verschoben ist, sank der Bromatgehalt der Lösung während der Kristallisation. Das Molverhältnis verschob sich durch Ausscheidung der 2.781 g Kristalle von 1 : 13.37 auf 1 : 13.91. Es ist also damit zu rechnen, daß in den ausgeschiedenen Kristallen das Bromat nicht gleichmäßig verteilt, sondern innen konzentrierter vorliegt als außen. Entsprechendes gilt auch für die anderen Kristalle Nr. 3 bis Nr. 15 der Tab. 2. Wollte man diesen Gradienten vermeiden, so müßte man die Ansätze entsprechend vergrößern.

Im vorliegenden Fall z. B. wäre bei Verzwanzigfachung des Ansatzes das Molverhältnis 1 : 13.37 durch Ausscheidung von 2.781 g Kristallen nur auf 1 : 13.42 verschoben worden.

Analyse

Die Zusammensetzung der Mischkristalle wurde aus der Bestimmung des Oxydationsäquivalentes von Bromat allein (a) und des gesamten Oxydationsäquivalentes von Chlorat und Bromat (b) ermittelt.

In 1 *n* schwefelsaurer Lösung wird durch Bromwasserstoff selektiv nur Bromat reduziert, während Chlorat unverändert bleibt. Dagegen reagieren in stark salzsaurer Lösung beide Halogenate mit Bromwasserstoff. Das dabei entstehende elementare Brom wird mit Jodid umgesetzt zu Bromid und Jod, das durch Titration mit 0.1 *n* $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bestimmt werden kann.

Die Einwaagen wurden so bemessen, daß im aliquoten Teil der Probelösung etwa 25 mg Bromat vorhanden waren.

Der erste aliquote Anteil wurde in einem verschließbaren Schliff-Erlenmeyerkolben mit 2 g festem Kaliumbromid versetzt und solange geschüttelt, bis die Kristalle vollständig gelöst waren. Dann setzte man 30 ccm konz. Salzsäure zu und verschloß den Kolben wieder. Nach einer Standzeit von etwa 30–60 Min. wurde mit dest. Wasser verdünnt, 1 g Kaliumjodid zugesetzt und das freigesetzte Jod mit 0.1 *n* $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert (a).

Der zweite aliquote Anteil der wäßrigen Probelösung wurde der Reihe nach mit 30 ccm einer 2proz. Kaliumjodidlösung, 1 g Kaliumbromid und 50 ccm 2 *n* H_2SO_4 versetzt. Nach 2–3 Min. Stehenlassen im verschlossenen Kolben wurde das freigesetzte Jod mit 0.1 *n* $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert (b).

¹³⁾ W. Schlenk jr., Chem. Ber. **101**, 2449 (1968).