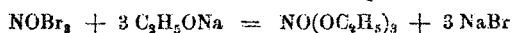


XVIII. Ueber die bei der Einwirkung von Stick-
oxydgas auf Brom entstehenden Producte ;von Dr. *Oscar Froelich*.

Bei seinen Untersuchungen über die Einwirkung des Stickoxyds auf Brom gelangt Landolt *) zu dem Ergebniss, dass je nach der Temperatur und je nach der Menge des eingeleiteten Stickoxydgases die drei Verbindungen : NOBr , NOBr_2 und NOBr_3 entstanden. Die Annahme, dass die beiden letzteren Substanzen als chemische Verbindungen aufzufassen seien, sucht er dadurch zu begründen, „dass dieselben sich zum grossen Theil 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_3 nach Landolt's Angaben dar, um durch ihre Einwirkung auf alkoholisches Natriumalkoholat möglicherweise zum dreibasischen Salpetersäureäther zu gelangen. Der Versuch ergab ein anderes Resultat : es entstand dabei gar kein Abkömmling der Salpetersäure, sondern ausser Bromnatrium *Salpetrigsäureäther* und *Essigsäure*. Die Substanz NOBr_3 verhielt sich also wie NOBr und 2 Br .

Da die Reaction nach der Gleichung :

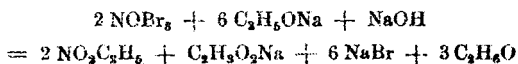


verlaufen konnte, so liess ich diesem Verhältniss entsprechend durch einen Scheidetrichter 24 g NOBr_3 zu dem Alko-

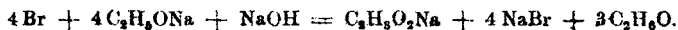
*) Diese Annalen **116**, 177.

holat, welches durch Lösen von 6 g Natrium in 72 g ganz wasserfreien Alkohols 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 Salpetersäureäther, sondern nur Salpetrigsäureäther, der aus den zuerst (zwischen 40 und 70°) übergehenden Theilen mittelst Chlorcalciumlösung abgeschieden werden konnte. Seine Menge betrug etwa 6 g. Derselbe besaß die Brennbarkeit und den eigenthümlichen Geruch des Aethers und destillirte zwischen 16 und 19° vollständig über. Die im Kolben verbliebene trockene weisse Salzinasse wurde in 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 Wasserbad zur Trockne verdunstet. Kochender absoluter Alkohol löste daraus ein Salz, dessen Natriumgehalt zu 27,9 pC. gefunden wurde. Das Natriumacetat, dessen übrige Eigenschaften das Salz auch besaß, enthält 28,0 pC. Natrium. Seine Menge betrug 3,3 g. Der in absolutem Alkohol unlöslich gebliebene Rückstand löste sich in Weingeist zum größten Theil, er war Natriumbromid. Seine Menge betrug 14 g. Der noch unlöslich verbliebene Rest wog 1,2 g 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 NOBr_3 bei seiner Einwirkung auf das Alkoholat sich wie ein Gemenge von NOBr und 2 Br verhalten haben, wie folgende Gleichungen darthun



Dieses Ergebniss forderte auf, zu untersuchen, ob aufer dem Nitrosylbromid NOBr wirklich noch Verbindungen von der Zusammensetzung NOBr_2 und NOBr_3 existirten, oder ob diese nicht vielmehr Gemenge der ersteren Verbindung mit Brom seien.

In 100 g 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 g vermehrt hatte, wurde der Destillation unterworfen. Während die Temperatur sehr *langsam* bis auf $+ 24^\circ$ gesteigert wurde, destillirte eine beträchtliche Menge, 36 g, 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° über. Es war also die Substanz, welche ihrer Darstellung nach aus der Verbindung NOBr_3 hätte bestehen sollen, durch eine einzige Destillation fast vollständig in zwei Theile zerlegt worden. Der Bromgehalt des niedrig siedenden Theils wurde zu 73,2 pC. gefunden, dasselbe war also fast reines Nitrosylbromid mit 72,7 pC. Bromgehalt, während das höher Siedende fast reines Brom war. Eine erneute Rectification des Niedrigstsiedenden zeigte, dafs dasselbe schon unter 0° zu sieden begann, unter theilweiser Zersetzung in entweichendes Stickoxydgas und in Brom, welches letztere bei allmählich steigender Temperatur zurückblieb und erst zwischen 56° und 59° destillirte. Von

einer Bromuntersalpetersäure NOBr_2 , die dabei nach Landolt entstehen soll, konnte nichts wahrgenommen werden. Dafs die höher, zwischen 55° und 59° überdestillirte Parthie nahezu reines Brom war, wurde durch Analysen sowohl, als durch folgenden Versuch erwiesen.

25 g davon wurden auf überschüssiges alkoholisches Natriumalkoholat einwirken gelassen und dabei nur erhalten 1,76 g Salpetrigsäureäther, was auf 25 Mgte. Brom 2 Mgte. Nitrosylbromid ergibt.

Bei einem zweiten Versuch wurde in 80 g Brom anfangs bei einer Temperatur von 0° später von -10° bis zur vollen Sättigung Stickoxydgas geleitet, wobei das Gewicht sich um 28 g vermehrte. Das Product, welches somit aus fast reinem Nitrosylbromid bestand, wurde einer *raschen* Destillation unterworfen. Die beträchtliche, zwischen 30° und 50° übergegangene Menge Flüssigkeit, welche nach Landolt die Verbindung NOBr_2 darstellen soll, zerlegte sich bei jeder erneuten Destillation in NOBr und Br , welch erstere Verbindung ihrerseits sich stets wieder theilweise in NO und 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, dafs die von Landolt angenommenen Verbindungen Bromuntersalpetersäure (NOBr_2) und Bromsalpetersäure (NOBr_3) eine gröfsere Beständigkeit, als einem Gemenge von Nitrosylbromid und Brom zukommen kann, nicht besitzen, und dafs sie sich bei ihren Umsetzungen wie ein solches Gemenge in der That verhalten.