

*XI. Bromarsenik und Bromwismuth, über Bromantimon und Oxy-Bromüre;
von Hrn. Serullas.*

(*Ann. de chim. et de phys. T. XXXVIII. p. 318., im Auszuge.*)

Unter den Metallen, welche bisher mit dem Brom verbunden worden sind, vermißt man noch das Arsenik und Wismuth; auch ist das Bromantimon von Hrn. Balard nicht ausführlich beschrieben worden. Hr. Serullas hat daher geglaubt, diese Lücke in unserer Kenntniß vom Brom ausfüllen zu müssen.

Arsenikbromür. So wie Arsenik mit Brom in Berührung kommt, brennt es mit lebhaftem Lichte und großer Wärmentwicklung; unter einem dicken Rauche entsteht eine fast farblose, durchsichtige Flüssigkeit, die beim Erkalten zu langen Nadeln erstarrt.

Um diese Verbindung getrennt zu erhalten, bringt man eine gewisse Menge Brom in eine Tubulatrete, und schüttet trocknes gepulvertes Arsenik durch die Tubulatöffnung hinein, aber in kleinen Portionen, damit eine zu große Erhitzung vermieden werde. Jedesmal muß man die Retorte ein wenig erschüttern, und man sieht dann das Arsenik, auf eine eben so sonderbare Weise wie das Kali auf dem Wasser, verbrennen. Mit dem Eintragen fährt man so lange fort, bis sich das Arsenik nicht mehr entzündet, wo es dann im Ueberschuß vorhanden ist. Man legt nun eine Vorlage vor und destillirt das Bromür über.

Bei $+20^{\circ}$ C. ist das Arsenikbromür starr, zwischen 20 und 25° C. schmilzt es, und bei 220° C. siedet es. Im flüssigen Zustande ist es vollkommen durchsichtig und schwach citronengelb; an der Luft zieht es Feuchtigkeit an, raucht aber nur schwach. Beim Erkalten erstarrt es in langen Prismen.

Bei Berührung mit Wasser zersetzt es sich in Bromwasserstoffsäure und Arsenikoxyd. Letzteres, welches niederfällt, bleibt mit ein wenig Bromür verbunden, damit ein Oxy-Bromür bildend. Erstere hält ein wenig Arsenikoxyd aufgelöst, welches nicht durch Wasser abgeschieden werden kann, wie bei den Oxy-Bromüren, deren Oxyde unlöslich sind.

Die Zusammensetzung dieses Bromürs, obgleich sie sich schon durch das Verhalten desselben zum Wasser ergibt, suchte Hr. S. durch mehrere Analysen besonders zu bestimmen. Er löste eine gewogene Menge des Bromürs erstlich in Wasser auf, fällte das Arsenik durch Schwefelwasserstoffgas und darauf die Bromwasserstoffsäure durch salpetersaures Silber. Bei einem andern Versuche bestimmt er das Arsenik durch die Menge der Arseniksäure, welche durch Oxydation des Bromürs mit Königswasser entstand, und, bei einem dritten, die des Broms durch die Menge des Bromkaliums, welche, nach Fällung des Arseniks mit Schwefelwasserstoffgas, durch Sättigung der Bromwasserstoffsäure mit Kali erhalten wurde. Aus den Resultaten mehrerer solcher Analysen (deren Detail im Original nicht angegeben ist. *P.*) schließt Hr. S., daß das Arsenikbromür nach der Formel: $\text{As} + \text{Br}^3$ zusammengesetzt sey *).

Antimonbromür. Das Antimon, mit Brom in Berührung gebracht, zeigt dieselben Erscheinungen wie das Arsenik; wie dieses schmilzt und brennt es, und kreist dabei auf der Oberfläche des Broms in Gestalt einer glühenden Kugel umher. Die Bereitung des Antimonbromürs ist ebenfalls der des Arsenikbromürs gleich, nur muß

*) Dieß Arsenikbromür entspricht also der arsenigen Säure; es bliebe mithin noch zu untersuchen, ob es ein der Arseniksäure entsprechendes Arsenikbromid gäbe, vor allem, da Hr. Dumas die Existenz eines solchen Chlorides wahrscheinlich gemacht hat (dies. Ann. Bd. 89. S. 313.). Auch beim Antimon wäre das der Antimonsäure entsprechende Bromid noch darzustellen. *P.*

mufs man, da ersteres weniger schmelzbar und flüchtig ist, den Hals der Retorte warm halten, um hier die Erstarrung desselben zu verhindern.

Das Antimonbromür bleibt starr bis $+94^{\circ}$ C., bei welchem Punkte es schmilzt; es siedet bei 270° C. Es ist farblos und krystallisirt in Nadeln. An der Luft zieht es ebenfalls Feuchtigkeit an. Durch Wasser wird es zersetzt; es scheidet sich Antimonoxyd ab, mit einer gewissen Quantität vom Bromüre zu einem Oxy-Bromüre verbunden, und es löst sich Bromwasserstoffsäure, die aber nur frei von Antimonoxyd ist, wenn man eine grofse Menge Wasser hinzugesetzt hat.

Die Zerlegung wurde auf ähnliche Weise wie beim Bromarsenik angestellt, nur wurde, um die Abscheidung des Antimonoxys zu verhüten, der Flüssigkeit, vor der Fällung mit Schwefelwasserstoffgas, Weinstensäure zugesetzt. Die Zusammensetzung war: $\text{Sb} + \text{Br}^3$.

Wismuthbromür. Wismuth vereinigt sich nicht so leicht, wie die vorgenannten Metalle, mit Brom; blofse Berührung reicht bei gewöhnlicher Temperatur nicht hin, um die Verbindung zu bewerkstelligen. Es findet nur dann eine Erhitzung statt, wenn der Wismuth nicht rein ist, sondern, wie fast immer, Arsenik enthält; dann ist die Verbrennung der Menge des letzteren proportional.

Um diese Verbindung zu erhalten, mufs man gepulvertes Wismuth mit einem grofsen Ueberschufs von Brom in einem langen Rohre erhitzen. Es condensiren sich dann an den Wänden des Rohrs gelbliche Dämpfe, die ein Wismuthbromür mit mehr Brom zu seyn scheinen, und es bleibt am Boden der Röhre ein anderes Bromür von stahlgrauer Farbe zurück, welches wie in Masse geschmolzenes Jod aussieht.

Das Wismuthbromür schmilzt ungefähr bei 200° C., und ist dann hyazinthroth; beim Erkalten und Erstarren nimmt es wieder seine graue Farbe an. Es siedet bei einer dem dunkel Rothglühen nahe kommenden Hitze.

An der Luft zieht es Feuchtigkeit an, und seine Farbe geht allmählig in ein schönes Schwefelgelb über.

Durch Wasser wird es zersetzt, und zwar, wenn das Wasser in sehr großer Menge da ist, in reine Bromwasserstoffsäure, und in Wismuth-Oxybromür, welches sich niederschlägt. Das an der Luft oder durch geringe Befeuchtung gelb gewordene Bromür hält Hr. S. für ein Hydrat desselben.

Das Wismuthbromür läßt sich auch erhalten, wenn man Wismuth mit einem Viertel seines Gewichts Arsenik genau vermischt oder legirt, die Legirung pulvert und auf das in einem Rohre enthaltene Brom schüttet. In Folge der bei der Verbrennung des Arseniks stattfindenden Erhitzung wird auch Wismuthbromür gebildet, und durch Destillation kann man dann das Arsenikbromür von dem außerordentlich wenig flüchtigen Wismuthbromür trennen *).

Bemerkungen über die Oxybromüre. Die Oxybromüre und Oxyjodüre von Arsenik und Antimon, so wie das Oxychlorür des letzteren, treten, bei wiederholten Waschungen mit Wasser, an dieses das in ihnen enthaltene Brom, Jod und Chlor gänzlich ab; selbst das Bromür und Jodür des Arseniks **) verhalten sich so,

*) Die bisher bekannten Bromverbindungen sind neuerlich auch durch das *Bromhydrat* vermehrt worden. Wir verdanken die Kenntnifs desselben Hrn. Löwig zu *Kreuznach*, der dasselbe in Geiger's Mag. d. Pharm., Bd. 23. S. 12., beschrieben hat. Man erhält es, nach ihm, wenn man viel Brom mit wenig Wasser in Berührung bringt, und einer Temperatur von 0° aussetzt. Es bildet schöne, an Farbe ganz dem Anderthalb-Cyaneisenkalium ähnliche Krystalle von regelmässig octaëdrischer Form. Bei +12° bleiben sie unverändert, bei höherer Temperatur zerfallen sie jedoch in sich abscheidendes Brom und in Bromwasser. P.

**) Das Arsenikjodür erhält man, nach Serullas, wenn man ein Gemenge von 1 Th. Arsenik und 3 Th. Jod destillirt; es ist krystallinisch und von orangerothrer Farbe. Behandelt man es mit Wasser, so wird es zersetzt; es bildet sich Jodwasserstoffsäure und eine perlmutterartige Substanz, deren Zusammensetzung noch nicht ausgemittelt ist. Diese erhielt Hr. Plisson schon

wenn man zur Zeit kleine Mengen Wasser, oder, wegen der Löslichkeit des Arseniksoxydes, besser noch Alkohol anwendet.

Diese Verbindungen, wenn man sie auch beim Punkte der anfangenden Zersetzung getrocknet hat, geben dennoch bei stärkerer Erhitzung in einem Rohre Wasser, Oxyd, Bromür oder Jodür. Beim Arsenikjodür ist die Erscheinung am deutlichsten, da die rothe Farbe desselben es zu unterscheiden gestattet; man sieht dann, dafs es in desto gröfserer Menge erzeugt wird, als die des Wassers seinerseits beträchtlicher ist.

Diese Eigenschaften könnten voraussetzen lassen, dafs das Wasser nicht im Zustande des Hydrats in diesen Verbindungen existirte, sondern diese nur Sub-Hydrimate oder Sub-Hydriodate wären, welche, bei einer starken Erhitzung, zur Bildung von Wasser und einer der Sauerstoffmenge des überschüssigen Oxyds entsprechenden Menge von Bromüre Veranlassung gäben, was gleichsam den Uebergang des Hydriodats zum Jodüre versichtlichen würde.

Die HH. Gay-Lussac, Thénard und Chevreul haben, bei Abstattung eines günstigen Berichts über diese Abhandlung, hinsichtlich dieses letzteren Punktes, die Bemerkung hinzugefügt, dafs die Thatsachen, obgleich wohl beobachtet, dennoch nicht hinreichend seyen, um die bisher über die Oxychlorüre angenommene Meinung zu ändern; es würde also diese Beobachtung des Hrn. S. nur

früher, als er Jod und Arsenik mit Wasser kochte, wo sich dann diese Substanz in weissen glänzenden Schuppen absetzte. Hr. P. hielt diese Schuppen für Arsenikjodür, Hr. S. glaubt aber, sie seyen eine Verbindung von Arsenikoxyd und Arsenikjodür; indess erhielt er, bei Erhitzung dieser Substanz in einer Glasröhre, nur metallisches Arsenik und Arsenikjodür (*Journ. de chim. med. Ann. III. p. 601.*). — Die Darstellung eines der Arseniksäure entsprechenden Arsenikjodids ist übrigens noch nicht unternommen.

P.

ein neues Beispiel von der Hartnäckigkeit geben, mit welcher gewisse Verbindungen das Wasser zurückhalten.

XII. *Ueber die Harze des Stock-, Körner- und Schellacks; von Otto Unverdorben.*

Der Stocklack unterscheidet sich, wie bekannt, von dem Körnerlack nur durch eine grössere Menge von fremdartigen Beimengungen, z. B. Häuten von Lackschildläusen, Holz u. s. w.; durch sie ist auch der rothe extractive Farbstoff im Stocklack vorhanden, welcher dem Körnerlack fast, und dem Schellack gänzlich fehlt.

Wird Stocklack mit Wasser ausgekocht, so erhält man eine gelblich rothbraune Lösung. Setzt man zu derselben ein Paar Tropfen Schwefelsäure, so schlägt sich eine geringe Menge eines braunrothen Pulvers nieder, welches bei Auskochung mit Alkohol grösstentheils ungelöst bleibt. Dieß Ungelöste backt in der Hitze wie ein Harz zusammen, löst sich in Ammoniak und Kali mit schön violetter Farbe, und giebt in dieser Lösung, mit Erd- oder Metallsalzen vermischt, violette, im Wasser unlösliche Niederschläge. Die Menge dieses Stoffes beträgt ungefähr $\frac{1}{4}$ Procent des Stocklacks. Das Harz, welches der Alkohol gelöst hat, ist ein Gemisch von drei Harzen des Körnerlacks.

Die durch Schwefelsäure gefällte Flüssigkeit habe ich nicht weiter untersucht, als dafs ich sie mit kohlensaurem Natron vermischte, bis sie dunkelroth wurde, hierauf gelinde zur Trockne verdunstete, wobei sich der Farbstoff nicht zersetzte, und den Rückstand mit Alkohol auskochte. Hiebei entwickelte sich etwas Gas, und das Farbstoff-Natron verwandelte sich in ein braunes Extractivstoff-Natron, das sich im absoluten Alkohol nicht löste.