

Die Bildung fester Bromoxyde bei der thermischen Reaktion zwischen Brom und Ozon

Bemerkungen zu der voranstehenden Arbeit
VON A. J. ARVÍA, P. J. AYMÓNINO UND H. J. SCHUMACHER¹⁾

VON A. PFLUGMACHER

Bei der thermischen Reaktion zwischen Brom und Ozon erhielten wir reproduzierbar und eindeutig ein weißes Bromoxyd der Zusammensetzung BrO_3 . Wir bestätigten damit unsere früher gemachten Feststellungen, wonach auch in der Glimmentladung aus Brom und Sauerstoff ein Oxyd dieser Zusammensetzung entsteht. Die argentometrisch und jodometrisch gewonnenen Analysenwerte für das Sauerstoff/Brom-Verhältnis liegen zwischen den Grenzen 2,93 und 3,00 und lassen keinen Zweifel an der Einheitlichkeit der Verbindung aufkommen.

Da das von uns dargestellte Oxyd alle Eigenschaften des früher von LEWIS und SCHUMACHER²⁾ beschriebenen Br_3O_8 zeigt, glaubten wir die Annahme aussprechen zu dürfen, daß das von LEWIS und SCHUMACHER dargestellte Oxyd mit dem unsrigen identisch sei, obwohl die dort mitgeteilten Analysenwerte von der für das BrO_3 geforderten Zusammensetzung abweichen.

Vorstehende Veröffentlichung zeigt nun, daß je nach Gefäßmaterial weiße Bromoxyde verschiedener Zusammensetzung zwischen den Grenzwerten $\text{BrO}_{2,45}$ und $\text{BrO}_{2,86}$ entstehen können. Inwieweit es sich dabei um einheitliche Verbindungen oder Gemische handelt, ist aus den Analysendaten nicht eindeutig zu erkennen.

Die Tatsache, daß SCHUMACHER und Mitarbeiter durch die chemische Analyse stets niedrigere Sauerstoffwerte erhalten als durch die Gasdruckmessung, ist leicht zu erklären. Das Oxyd hat sich dann schon vor der Umsetzung mit der angesäuerten KJ-Lösung teilweise zersetzt, wobei das freigewordene Brom noch aus der Gasphase zur Reaktion gebracht und analytisch erfaßt werden kann, nicht aber der inzwischen

¹⁾ A. J. ARVÍA, F. J. AYMÓNINO u. H. J. SCHUMACHER, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 1 (1958).

²⁾ B. LEWIS u. H. J. SCHUMACHER, Z. anorg. allg. Chem. **182**, 182 (1929).

im molekularen Zustand freigewordene Sauerstoff. Richtige Werte, die den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen, erhält man auf diesem Wege nur dann, wenn man die KJ-Lösung durch einen genügend weiten Rohrquerschnitt in das vorher mit flüssiger Luft gekühlte Reaktionsgefäß einströmen läßt, so daß die gesamte Innenwandung sofort mit der KJ-Lösung benetzt wird, wobei letztere gefriert. Das Gelingen des Experiments erkennt man daran, daß nach dem Auftauen des Gefäßinhaltes der über der Flüssigkeit befindliche Gasraum farblos, also frei von Bromdämpfen ist.

Aachen, Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. April 1958.