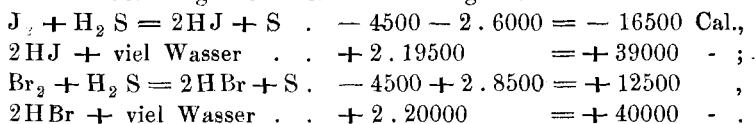


417. Alex. Naumann: Verhalten von Brom und von Bromschwefel gegen Schwefelwasserstoff.

(Eingegangen am 21. October; vorgelesen in der Sitzung v. Hrn. Liebermann.)

Die dem Zeichen nach entgegengesetzten Wärmeentwicklungen bei der Umsetzung einerseits von Jod und andererseits von Brom mit Schwefelwasserstoff zu den entsprechenden Wasserstoffsäuren unter Abscheidung von Schwefel lassen ein ganz verschiedenes Verhalten des Broms und des Jods gegen Schwefelwasserstoff erwarten. Es würden nämlich folgende Wärmeentwicklungen statthaben:



Demnach können Jod und Schwefelwasserstoff für sich nicht auf einander einwirken und bei Gegenwart von Wasser nur so lange, bis durch den zunehmenden Gehalt des Wassers an Jodwasserstoff der positive Betrag der Absorptionswärme des Jodwasserstoffs von 39000 auf 16500 Cal. herabgesunken ist, also die negative Umsetzungswärme zwischen Jod und Schwefelwasserstoff nicht mehr übertrifft, abgesehen von der verhältnissmässig geringen Wärmewirkung durch Lösung des Jods. Betreffende Versuche haben mir früher ¹⁾ die Uebereinstimmung dieser Schlussfolgerung mit der Erfahrung ergeben.

Es schien mir nun immerhin keine ganz überflüssige Arbeit zu sein, auch zu erproben, ob die Einwirkung des Broms auf Schwefelwasserstoff, sowohl bei Abwesenheit als bei Gegenwart von Wasser, den in beiden Fällen positiven Wärmewerthen entsprechend, eine unbegrenzte ist, und wie sich dabei der gleichzeitig gebildete Bromschwefel verhalte. Es bestätigen die nachfolgenden Beobachtungen durchgehends die Abhängigkeit der chemischen Vorgänge von den damit verknüpften Wärmeentwicklungen, gemäss dem allgemeinen Grundsatz der Thermochemie, wonach die Möglichkeit einer Wärmeentbindung den Verlauf einer Umsetzung bedingt.

Trockener Schwefelwasserstoff setzt sich mit trockenem flüssigem Brom rasch und vollständig zu Bromwasserstoffgas und klarem braunem flüssigem Bromschwefel um. Allzu starke Erwärmung und Verdampfung des Broms lässt sich selbstverständlich durch Mässigung des Schwefelwasserstoffstroms mit oder ohne Abkühlung von aussen vermeiden. Sobald der Bromdampf in den auf das flüssige Brom, oder vielmehr den daraus gebildeten flüssigen Bromschwefel, folgenden Apparatentheilen verschwunden war und sich daselbst Schwefel abgesetzt hatte, also Schwefelwasserstoff bei langsamem

¹⁾ Diese Berichte II, 177; Jahresber. für Chemie f. 1869, 104.

Strom überschüssig durchging, wurde die klarbraune Flüssigkeit herausgenommen. Sie enthielt:

roh, noch mit HBr nahezu gesättigt	77 pCt. Brom,
nach zweitägigem Stehen über Kalk	66 - - ,
nach mehrmonatigem - - -	61 - - .

Auf diesen klarbraunen, flüssigen Bromschwefel wirkt Schwefelwasserstoff fernerhin nur sehr träge ein. Selbst bei sehr langsamem Einleiten tritt solcher unzeretzt aus, und nur sehr allmählich vollzieht sich die Umwandlung des Bromschwefels in eine zunächst mehr schwerflüssige, dann undurchsichtige zähe und zuletzt feste dunkelgelbe, aus Schwefel und Brom bestehende Masse. Letztere ergab:

roh, mit Bromwasserstoff durchtränkt . . .	18.0 pCt. Brom,
nach eintägigem Stehen über Aetzkalk, wobei aber Bromschwefel wegsublimirte	9.6 - - .

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf in Wasser gelöstes Brom nimmt mit der durch die Bildung von Bromwasserstoff sich steigernden Löslichkeit des Broms zu unter bedeutender Wärmeentbindung. Als staubartiges Pulver scheidet sich der Schwefel aus, der zur Bildung von flüssigem Bromschwefel Veranlassung giebt, entweder unter Beschlagnahme von ungelöstem Brom oder, wenn solches nicht vorhanden ist, ausschliesslich von der Lösung entzogenem Brom. Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Brom ist ganz unbegrenzt. Nachdem die Flüssigkeit bei der herrschenden Temperatur sich mit Bromwasserstoff gesättigt hat, entweicht in Gasform der Bromwasserstoff in dem Maasse, in welchem er sich bildet, was allein durch die Stärke des eingeleiteten Schwefelwasserstoffstroms bedingt ist. Die bei gewöhnlicher Temperatur entstandene wässrige Lösung enthielt in 1 Cbcm.:

- I. nach der ersten rasch verlaufenen Einwirkung 1.06 Grm. Bromwasserstoff,
- II. nach weiterem Zusatz von Brom und nachdem die Lösung sich wieder entfärbt hatte durch länger dauernde Umsetzung 1.11 - - ,
- III. nach abermaligem Zusatz von Brom und abermaliger Entfärbung 1.13 - - .

Im letzten Fall III. wog 1 Cbcm. bei 20° = 1.762 Grm. und enthielt:

Wasser	0.58 Grm.
Bromwasserstoff	1.13 - = 64 pCt.
Schwefelsäure, durch Umsetzung von Bromschwefel mit Wasser	0.052 -
	1.762 Grm.

Der bei diesen Versuchen nach Sättigung der Flüssigkeit nicht mehr absorbirte Bromwasserstoff wurde in viel vorgelegtes Wasser geleitet, welches zuletzt in 1 Cbm. 0.45 Grm. Bromwasserstoff aber keine Schwefelsäure enthielt. Doch wurde bei einem wiederholten Versuche auch an solchem Vorlegwasser ein sehr geringer Schwefelsäuregehalt beobachtet, der wohl von der Umsetzung von dampfförmig mitgeführtem Bromschwefel oder Brom und hieraus gebildetem Bromschwefel, mit Wasser herrührte. — Der unter der Flüssigkeit III, also nach lange fortgesetztem Einleiten von Schwefelwasserstoff, gebliebene flüssige Bromschwefel ergab:

getrocknet 60 pCt. Brom,

nach raschem Waschen mit Wasser und mehrtägigem Stehen über Aetzkalk und Schwefelsäure

56 pCt. Brom,

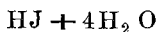
also etwas weniger als der obige bei Ausschluss von Wasser nach der ersten raschen Einwirkung entstandene.

Die Flüssigkeit III wurde weiter in eine Röhre gebracht, viel Brom darin aufgelöst und trockener Schwefelwasserstoff eingeleitet. Letzterer wurde vollständig umgesetzt. Es ging dies daraus hervor, dass der mit dem gebildeten Bromwasserstoff fortgeführte Bromdampf im Rohr über der Flüssigkeit und im Vorlegwasser erst nach Entbräunung der Lösung verschwand durch Umsetzung mit jetzt an ihn gelangendem Schwefelwasserstoff. Die bei 15° erhaltene schwach braun gefärbte Lösung enthielt 63 pCt. Bromwasserstoff, welcher Gehalt nach weiterem sehr langsamem Durchleiten von Schwefelwasserstoff bald auf 61 pCt. herabgesunken war. Es bedurfte ein mehrtägiges Einleiten von Schwefelwasserstoff in den abgesetzten, flüssigen Bromschwefel bis dieser allmählich in festen, bräunlich gefärbten Schwefel umgewandelt war, der sich theils an der Mündung des Einleitungsrohrs und theils an der Flüssigkeitsoberfläche angesammelt hatte.

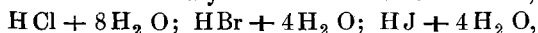
Zur Herstellung eines stetigen Stroms von Bromwasserstoff und einer concentrirten Bromwasserstofflösung legen die mitgetheilten Beobachtungen ein zweckmässiges Verfahren nahe, besonders gegenüber der mit der sonst üblichen Anwendung von Phosphor verknüpften Gefahr. Nachdem das in dem Umsetzungsgefäss für Brom und Schwefelwasserstoff enthaltene Wasser sich mit Bromwasserstoff gesättigt hat, wird weiter aufgelöstes Brom durch eingeleiteten Schwefelwasserstoff in gasförmig entweichenden Bromwasserstoff verwandelt, welchen man von vorgelegtem und je nach Bedürfniss abgekühltem Wasser bis zur Sättigung absorbiren lassen kann. Immerhin können auf diese Weise auch geringe Mengen von Schwefelsäure sich der Bromwasserstofflösung beimengen. Der gleichzeitig im Umsetzungsgefäss gebildete Bromschwefel wäre mit heissem Wasser zu zersetzen und die entstehende Lösung für wei-

tere Darstellungen entweder als Lösungsmittel des Broms oder nach Abdestilliren von der gebildeten Schwefelsäure als Vorlegflüssigkeit zu verwenden. Die von Harms¹⁾ zur Darstellung von Bromwasserstoff vorgeschlagene Bereitung von Bromschwefel und Zersetzung desselben durch Wasser erscheint wenig empfehlenswerth, zumal dadurch nur eine verdünnte und stark schwefelsäurehaltige Lösung geliefert wird. Ist doch gerade in der unvermeidlichen Nebenbildung von Bromschwefel die einzige Schattenseite meines beschriebenen Verfahrens zu erblicken.

Die eingangs wiederholte thermochemische Erklärung der von mir beobachteten begrenzten Einwirkung von Jod und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser durch die Absorptionswärme des Jodwasserstoffs im Ganzen glaubt Berthelot²⁾ verwerfen zu müssen und sucht dieselbe insbesondere auf die Entstehung eines bestimmten Hydrats des Jodwasserstoffs etwa



zurückzuführen. Nur die bei Bildung einer solchen Verbindung nach festen Verhältnissen entbundene Wärme soll nach Ihm die zur Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch Jod erforderliche Energie liefern. Ausser den Gründen, welche Thomsen³⁾ gegen das Bestehen solcher bestimmten Hydrate der Wasserstoffsäuren, wie



geltend gemacht hat, spricht auch die neuerliche Beobachtung von Is. Pierre und E. Puchot⁴⁾, wonach sich beim Einleiten von Salzsäuregas in concentrirte und auf -25° abgekühlte Salzsäure ein krystallinisches Hydrat von der Zusammensetzung $\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ abscheidet, welches bei -18° schmilzt, gegen die Existenzfähigkeit der von Berthelot angenommenen wasserreicheren Hydrate bei gewöhnlicher Temperatur. Somit erscheint auch die hierauf sich gründende erwähnte Erklärung Berthelot's höchst zweifelhaft.

Giessen, 19. October.

418. C. Rammelsberg: Ueber die Zusammensetzung der phosphorigsauren Salze.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Salze der phosphorigen Säure sind bekanntlich dadurch ausgezeichnet, dass in ihnen der Wasserstoff der Säure niemals vollständig durch ein sogenanntes Metall ersetzt ist. Die früheren Untersuchungen

¹⁾ Arch. Pharm. (2) 86, 148, Jahresber. für Chemie für 1856, 300.

²⁾ Compt. rend. 1873, 76, 746; Jahresb. für Chemie f. 1873, 41.

³⁾ Diese Ber. VI, 717 und Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 135; Jahresber. f. 1873, 41; f. 1874, 83.

⁴⁾ Diese Ber. IX, 192.