

178. V. Merz und E. Holzmann: Ueber Entstehungsverhältnisse des Bromwasserstoffs und Jodwasserstoffs.

(Eingegangen am 23. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bromwasserstoff.

V. Merz und W. Weith¹⁾ theilten schon vor geraumer Zeit mit, dass bei der Verbrennung von bromhaltigem Wasserstoff in der Luft auch sehr reichlich Bromwasserstoff gebildet werde.

Die Synthese des Bromwasserstoffs aus seinen Elementen wird nun noch viel besser ersichtlich, wenn man trockenen Wasserstoff über in einem Destillirkolben kochendes Brom und dann — nunmehr mit Bromdampf beladen — in ein auf kurzer Strecke glühendes Rohr mit einer oder zwei Kugeln leitet. Das Gas-Dampfgemisch fängt an der glühenden Stelle Feuer (diese zweckmässig dicht vor der einen Kugel) und es lässt sich unschwer eine 2 und mehr Zoll lange Feuerzunge erhalten, welche event. auch durch die Kugelbehälter setzt und sich in diesen hübsch abhebt.

Natürlich entsteht ausgiebig Bromwasserstoff. Der in die Luft austretende Gasstrom erzeugt sehr rasch weisse, dichte, umfangreiche Wolken.

Auf die äussere Wärmezufuhr kann verzichtet werden, sobald das Wasserstoff-Bromdampfgemisch brennt; seine Flamme — richtig gespeist — erhält sich ohne Weiteres. Allerdings aber erlischt sie bei allfälligen Unregelmässigkeiten der Bromdampf- oder Wasserstoffentwicklung ziemlich leicht oder sie schlägt zurück bis in den Bromkolben — übrigens mit nur geringem Zischen, relativ langsam und so zu sagen ohne alle Erschütterung.

Die Wasserstoff-Bromflamme zeigt auch bei überwiegendem Wasserstoff eine deutlich gelbe Farbe. Momentan gelingt es wohl, den Bromwasserstoffstrom von allem Brom frei zu erhalten, doch mischen sich ihm Bromspuren sehr leicht wieder ein. (Probe mit Jodkalium und Stärkekleister.)

Spätere Versuche führten zu noch einer anderen geeigneten Demonstrationsweise der Bromwasserstoffbildung.

Taucht man nämlich eine Wasserstoffflamme in einen Kolben (circa $\frac{2}{3}$ — $1\frac{1}{2}$ Liter Inhalt), zu dem Brom herauskocht, so erlischt sie nicht bei richtiger Bromdampfentwicklung. Eventuell kann die zuerst erloschene Flamme an dem meistens dafür an der Mündung oder im Hals des Kolbens entstandenen Feuer wieder entzündet und hierauf normal eingestellt werden. Sie wächst bei der

¹⁾ Diese Berichte VI, 1519.

Wasserstoff-Bromreaction sehr bedeutend — auf den 2- ja 3- und $3\frac{1}{2}$ -fachen Betrag der ursprünglichen Höhe.

Nach einem modificirten und dem wohl bequemsten Verfahren bringt man in einen mit Luft oder besser mit reinem Sauerstoff gefüllten Kolben (Dimensionen wie oben) die erforderliche Brommenge, dann sofort die Wasserstoffflamme und erhitzt auch gleich. Der Wasserbildung folgt die Bildung von Bromwasserstoff mit mächtigem Anschwellen der Flamme. Unterlässt man die Zufuhr von Bromdampf, so schrumpft die Flamme in der umgebenden Bromwasserstoffatmosphäre, wie der Bromdampf abnimmt, mehr und mehr zusammen und erlischt nach einigem Flackern. Wird aber das Brom — offenbar dem unmittelbar zuvor — jäh erhitzt, so geht auch die Flamme sehr rasch und bis zum vollen Lodern in die Höhe.

Nach bereits Gesagtem braucht kaum mehr erwähnt zu werden, dass die Wasserstoff-Bromflamme auch in einem, bis an das enge Abzugsrohr gesperrten Destillationsgefäß (geräumiger Destillationskolben) mit kochendem Brom ganz ohne Hemmniss brennt. Doch scheint die Flamme bei ausgesetztem Erwärmen des Broms hier rascher zu erlöschen. Der unter diesen Verhältnissen mehr stagnirende Bromwasserstoff mag wohl die Ursache sein. Im Ganzen überhaupt verdient ein Destillirkolben mit nicht zu hoch gelegenem, am besten dem Behälter selbst eingefügtem Abzugsrohr den Vorzug.

Noch ist zu erwähnen, dass sich bei den Versuchen mit der Wasserstoff-Bromflamme im offenen Kolben hie und da ein ziemlich lauter tremulirender Ton einstellt, die Flamme flackert dann heftig und erlischt meistens rasch. Die Gas- und Dampfmischung im Kolben muss wohl in stehende Schwingungen hinein gerathen. Der lästige Vorgang kehrt mit einer neuen Flamme wieder. Am einfachsten wird ein anderer Kolben genommen.

Die so leicht erfolgende Bildung von Bromwasserstoff aus seinen Elementen ladet zu ihrer Benutzung auch als Darstellungsmethode ein.

August Harding¹⁾ beschreibt nun schon vor mehreren Jahren ein solches Verfahren. Doch ist der von ihm angewandte Apparat, wenigstens behufs der bequemen, raschen Bereitung kleinerer Bromwasserstoffsäuremengen, allzusehr complicirt.

Die Darstellung von Bromwasserstoffsäure gelingt nun auch gut, wenn man einen ganz raschen Wasserstoffstrom, mit vielem Bromdampf gemischt (dieser im Destillirkolben zu erzeugen), nach einander

- a) durch eine im kurzen Verbrennungsofen mässig glühende Glasröhre (Röhre für Elementaranalyse),
- b) durch eine dreifach tubulirte Woulf'sche Flasche, in die ein zweiter Strom Wasserstoff mündet, hierauf sammt diesem

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2035.

c) durch ein zweites kurzes, glühendes Glasrohr und dann in kalt gehaltenes Wasser leitet.

Die eingefügte Woulf'sche Flasche gestattet die Bromdampfzufuhr aus dem Siedegefäss zu normiren, gemäss der geringeren oder stärkeren Färbung durch den noch unverbundenen Dampf. Bei nur schwacher Färbung enthält der Gasstrom, nachdem er auch das zweite glühende Rohr passirt hat, kein freies Brom mehr. Man erhält so farblose, schliesslich stark rauchende Bromwasserstoffsäure.

Dessenungeachtet mag, noch grösserer Sicherheit halber, kein Schaden sein, den Bromwasserstoff, wie bei Harding's Verfahren, auch über ein Absorptionsmittel des Bromdampfs (metallisches Antimon) und dann erst in's Wasser gehen zu lassen.

Versuche der Bromwasserstoffsynthese, unter Benutzung nicht leerer sondern mit Bimstein, besser mit Holzkohle beschickter Glasröhren sprechen dafür, dass die Synthese in dieser Weise noch leichter vollständig wird. Auf ein paar Punkte kommt es ziemlich an.

Das Abzugsrohr des Destillationskolbens mit Brom soll ein paar Zoll in das Glühröhr hineingehen und von der Kohlschicht einige Zoll abstehen. Es darf fast stürmisch Wasserstoff und sehr lebhaft Bromdampf entwickelt werden. Die Dampf-Gasmischung entzündet sich schon im Abzugsrohr oder wenigstens an dessen Mündung. Sie bildet einen fast steif aussehenden, gelben Feuerstrahl, welcher die ziemlich abstehenden Kohlen mitunter doch erreicht und sie in relativ lebhaft Gluth versetzt.

Völlige Hydrirung des Broms gelingt am sichersten unter diesen Umständen. Eventuell verschwindet der starke Gasstrom, nachdem er die beiden glühenden Röhren mit Kohle passirt hat, fast rückstandslos im vorgelegten Wasser, ohne dass dieses sich färbt. Doch ist die Gefahr einer Einmischung von freiem Brom dann gross und man hat für überschüssigen Wasserstoff zu sorgen.

Jodwasserstoff.

Nach den Angaben beinahe aller neuerer Lehrbücher, so desjenigen von Roscoe und Schorlemmer (1877), von Wislicenus (1877), von V. v. Richter (1889), von Wenghöffner (1884) u. s. w. wäre anzunehmen, dass Jod und Wasserstoff nur in Gegenwart von erhitztem Platin aufeinander wirken.

K. Heumann jedoch gedenkt in seiner »Anleitung zum Experimentiren bei Vorlesungen über unorganische Chemie« (1876) eines Verfahrens, um die Bildung des Jodwasserstoffs ohne weiteres aus den Elementen und bei nur schwacher Glühhitze zu zeigen.

Besonderes Interesse erregen namentlich die Mittheilungen W. B. Courtois's, des Entdeckers vom Jod, über das Verhalten dieses Körpers zum Wasserstoff.

Courtois¹⁾ sagt:

»L'iode n'éprouve non plus aucune action par le passage sur le charbon rouge de feu, mais l'hydrogène opère un changement complet dans les apparences de cette substance.

Si l'on fait traverser le tube rouge par un mélange d'hydrogène et d'iode parfaitement sec ou humide, en vapeur, la couleur violette disparaît, on en voit plus aucunes traces, et on recueille un gaz incolore dont une partie est promptement absorbée par l'eau et l'autre partie se trouve de l'hydrogène pur.

L'eau dans laquelle le gaz absorbable s'est fixé est devenue très-acide, elle a pris une couleur rouge assez foncée, et s'est échauffée sensiblement.

Wir haben, zuerst ohne Kenntniss der Angaben Courtois's und Heumann's, verschiedene Versuche der Jodwasserstoffsynthese vorgenommen, namentlich behufs der Verwerthung in Vorlesungen.

Jod wurde im Destillirkölbchen verflüchtigt und im Gemenge mit trockenem, stark überschüssigem Wasserstoff durch ein kurzes Verbrennungsrohr geleitet, welches im Gasfeuer lag, für gewöhnlich Bimstein enthielt (Vergrößerung der glühenden Oberfläche) und in eine kalt gehaltene, doppelt tubulirte und mit einer Gasentwickelungsröhre versehene Vorlage mündete.

Bei anderen Versuchen diente an Stelle des Kölbchens und des Verbrennungsrohrs eine schwer schmelzbare Röhre mit 2 Kugeln. Das in die eine Kugel gebrachte und im Wasserstoffstrom verdampfte Jod strich durch den erhitzten Röhrenantheil zwischen den beiden Kugeln, die erhitzte zweite Kugel und event. zugleich über Bimstein. Doch scheint dieser keinen grossen Einfluss zu haben.

Wurde verhältnissmässig stark geglüht, so sammelte sich in der Vorlage beziehungsweise im kalten vordern Theil der Zweikugelnröhre blos sehr wenig Jod an, aber es entwich sehr reichlich Jodwasserstoff.

Bei nur schwachem Glühen war eine Umkehrung dieses Verhältnisses nicht zu übersehen.

Der von Courtois erwähnte farblose Zustand des Joddampf-Wasserstoffgemisches zeigte sich nur bei ziemlich hoher Temperatur. Kohlendioxyd an Stelle des Wasserstoffs löschte unter sonst gleichen Umständen die violette Joddampffarbe nicht aus.

Das Gemenge aus Jodwasserstoff und überschüssigem Wasserstoff ist nie ganz frei von mitgeführten Jodstäubchen. Wasser wird durch das eingeleitete Gas dunkel gefärbt, wie ja schon Courtois beobachtet hat.

Willkommener Weise entzieht reine trockene Baumwolle dem Gasstrom alle eingemischten Jodtheilchen. Man leitet ihn daher aus

¹⁾ Ann. de chemie 88, 305 (1813).

früher erwähnter Vorlage eventuell aus der Zweikugelnröhre durch ein mässig kurzes mit Baumwolle gefülltes Glasrohr. Das so filtrirte Gas bildet an der Luft in ihrer ganzen Ausdehnung rein weisse Wolken und auch die wässrige Lösung ist absolut farblos¹⁾.

Da sich Joddampf bei hinlänglich hoher Temperatur mit überschüssigem Wasserstoff (nicht mit Kohlendioxyd) vollständig entfärbt, so geht er wahrscheinlich auch vollständig in Jodwasserstoff über. Von diesem dissociirt sich jedoch ein Theil beim Sinken der Temperatur.

Nicht ohne Interesse war, wenigstens vergleichsweise zu ermitteln, wie sich die wirklichen Ausbeuten an Jodwasserstoff gestalten, wenn verschiedene Hitzgrade eingehalten, aber sonst übereinstimmend gearbeitet wird.

Zu jedem Versuch dienten 3 g Jod. Sie wurden im Destillirkolben oder im Zweikugelnrohr in einem trockenen, nach Möglichkeit immer gleichen Wasserstoffstrom langsam, in 15—20 Minuten, verflüchtigt und das Gas-Dampfgemisch entweder:

I. bis zur beginnenden Rothgluth, oder

II. bis zur mässigen Rothgluth (gute Elementaranalysentemperatur; violette Farbe kaum oder nicht erkennbar), oder

III. so hoch erhitzt als in diesem letzten Fall speciell das schwer schmelzbare Verbrennungsrohr es gestattete.

Der Gasstrom ging schliesslich über Baumwolle und bei jedem Versuch in $\frac{1}{2}$ Liter vorgelegtes destillirtes, kaltes Wasser. Ausnahmslos farblose Lösungen. Jeweilen 50 ccm dienten zur Ermittlung des Jodgehaltes (Jodsilberfällung).

Nachfolgende Zahlenwerthe geben das: I. bei beginnender Rothgluth, II. bei mittelhoher, III. hoher Temperatur umgewandelte Jod an in Procenten der ursprünglichen Menge. Sub a und b mitgetheilte Resultate wurden a) bei Anwendung eines Siedekölbchens und Verbrennungsrohrs, b) einer Zweikugelnröhre erhalten. Die Apparate enthielten Bimstein.

	a		b		
I.	18.3	16.6	17.3	20.1	pCt.
II.	78.1	79.0	84.5	83.2	»
III.	82.7	81.3	—	—	»

Bei weiteren zwei Versuchen wurde die eine hintere Hälfte des Verbrennungsrohres hoch, die vordere Hälfte nur schwach erhitzt. In Jodwasserstoff übergegangenes Jod 74.9 und 70.0 pCt.

¹⁾ Behufs der Demonstration im Vorlesungsversuche wird auf den in Wasser gelösten oder auf den gasförmigen Jodwasserstoff mit rother, rauchender Salpetersäure reagirt oder man erhitzt das Gasgemisch im Glaskolben. Dort Ausscheidung von dunklem Jod, hier Entwicklung der Joddampffarbe.

Hohe Temperatur, wenigstens in Grenzen, fördert ohne Zweifel die Hydrirung des Jods.

Dieser Vorgang erinnert an die Bildung z. B. des Platinchlorids und Platinbromids aus ihren Elementen unter verwandten Umständen und ist für ihn wohl auch dieselbe Erklärung zulässig. Selbständig gewordene Jodatome und ihrem Zerfall nahe gekommene Jodmoleküle werden auf den Wasserstoff leichter einwirken, als Moleküle in einem von der Dissociation noch weit abstehenden Zustande.

Brom, Jod und Natrium.

Hier gelegentlich noch ein paar Beobachtungen.

Nach V. Merz und W. Weith¹⁾ wirkt Brom auf Kalium schon bei Lufttemperatur unter Verpuffung ein, lässt aber Natrium ganz unverändert. Auch sogar bei 200° soll noch keine beträchtliche Reaction stattfinden.

Wir haben nun Natrium einerseits mit reinem, andererseits mit stark jodhaltigem Brom, je 6 Stunden, auf 200, 250 und 300° erhitzt, ohne dass es viel mehr als oberflächlich corrodirt wurde.

Jod und Natrium verhielten sich nicht anders auch bei 350—360°.

Natrium, welches seit Sommer 1873 in Brom unter Verschluss aufbewahrt wird, ist völlig blank geblieben. Die Zeit scheint hier gar nicht in Betracht zu kommen.

Zürich. Universitätslaboratorium.

179. Lothar Meyer und Karl Seubert: Die Einheit der Atomgewichte.

(Eingegangen am 23. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Eine von Hrn. B. Brauner in den Chem. News vom 28. December v. J. veröffentlichte Abhandlung »The Standard of Atomic Weights«, über welche auch in diesen Berichten²⁾ referirt wurde, veranlasst uns, auf die wiederholt besprochene³⁾ Frage der Einheit der Atomgewichte nochmals zurückzukommen.

Wir werden uns darauf beschränken, die von Hrn. Brauner berührten Punkte einer Erörterung zu unterziehen, bezüglich der experi-

¹⁾ Diese Berichte VI, 1518.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 85 Ref.

³⁾ S. namentl. diese Berichte XVIII, 1089—1104; auch Seubert, Naturforscher 1888, 295, 311.