

Ein einfaches Verfahren zur Darstellung von reinem, trocknem Bromwasserstoff.

Von Dr. GERH. JUNG und Dr. WERNER ZIEGLER.
Chemisches Institut der Universität Greifswald.

(Eingeg. 3. April 1933.)

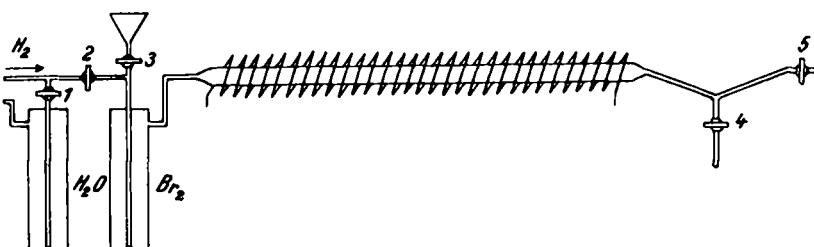
Im Verlaufe einer reaktionskinetischen Untersuchung benötigten wir reinsten Bromwasserstoff. Da auch sonst, z. B. bei organischen Arbeiten, häufig reiner Bromwasserstoff gebraucht wird, dürfte ein bequemes und billiges Verfahren zu seiner Darstellung allgemeineres Interesse besitzen.

Wir stellten den Bromwasserstoff durch Überleiten von Wasserstoff und Brom über erhitze aktive Kohle dar. Die Versuchsanordnung zeigt die Abbildung.

Das Reaktionsrohr ist 1,50 m lang und hat die Gestalt eines zusammengequetschten S, von dem jeder Schenkel 50 cm lang ist, um es in einem elektrischen Ofen von 60 cm Länge und 8 cm Weite unterbringen zu können. Die mit Wasser gefüllte Waschflasche dient zur Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs.

Nachdem das Rohr mit aktiver Kohle gefüllt ist, wird ein kräftiger Luftstrom zur Entstäubung der Kohle hindurchgesaugt. Dann wird die Apparatur zusammengesetzt, die Luft durch Wasserstoff verdrängt und der Ofen auf 150° geheizt. Es bildet sich zuerst etwas Wasser aus dem an der Kohle adsorbierten Sauerstoff. Dieses Wasser kann durch 4 abgelassen werden. Dann wird durch 3 Brom eingefüllt und die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs so eingestellt, daß ungefähr pro Sekunde eine Blase durch das Wasser perlt. Dann werden 1, 3 und 4 geschlossen und alle anderen Hähne geöffnet. Man kann das Brom schwach erwärmen, darf jedoch mit

der Temperatur nicht über 25° gehen, da sonst der Dampfdruck des Broms so groß wird, daß es in die Vorlage überdestilliert. Die Abwesenheit des Broms wurde auf optischem Wege in dem in der Vorlage kondensierten flüssigen Bromwasserstoff festgestellt. Die Reaktion geht auch noch bei einer Ofentemperatur von 80° mit brauchbarer Geschwindigkeit vorstatten. Bei dieser Temperatur hatten sich in 15 min 2 g Bromwasserstoff gebildet.



Gegenüber den anderen Verfahren zur Herstellung von Bromwasserstoff durch Hydrolyse von Phosphorbromid oder durch Einwirkung von Säuren auf KBr, sowie der Herstellung aus den Elementen mit Platin als Katalysator, bei dem übrigens häufig Bromknallgasexplosionen eintreten, hat das geschilderte Verfahren den Vorteil der einfacheren Handhabung, leichteren Regelbarkeit der Bildungsgeschwindigkeit durch Variierung der Ofentemperatur, der Temperatur des Broms und der Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs sowie der sicheren Erzielung eines reinen Produktes.

[A. 35.]

Analytische Untersuchungen.

Zur Kenntnis der Dithizon-Reaktionen.

Von Professor Dr. H. WÖLBLING und B. STEIGER.
Chemisches Institut der Bergbauabteilung an der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 25. April 1933.)

Diphenylthiocarbazon (Dithizon¹) liefert mit den meisten Schwermetallen empfindliche Farbreaktionen, welche z. T. schon zum analytischen Nachweis vorgeschlagen wurden.

Nach H. Fischer²): geben Cu, Tl, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Mn, Fe, Co, Ni mit Dithizon Farblösungen, die mit Wasser nicht mischbar sind, Ag und Au violette bzw. gelbe Flocken. Auch Pt-Metalle sowie Sb und Bi veranlassen Farbumschläge des Dithizons. Die Reaktionen werden zweckmäßig durch Schütteln der wässrigen Metallsalzlösungen mit einer verdünnten Auflösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff ausgeführt, die allerdings nur 2–3 Wochen haltbar ist. Indessen treten — wie wir feststellten — die Dithizonreaktionen auch mit den freien Metallen, sowie Oxyden, Carbonaten und Sulfiden, selbst in ihren natürlich vorkommenden Formen wie Zinnober, sowie damit geschütteltem Wasser, ein. Die Färbungen liegen im allgemeinen zwischen Orange und Rotbraun, so daß Unterscheidungen teilweise schwer sind. Beim gemeinsamen Vorkommen mehrerer mit Dithizon reagierender Metalle ist ein eindeutiger Nachweis nicht ohne weiteres möglich. Durch Variierung der Reaktionsbedingungen u. a. mittels Komplexbildung, Oxydation und Änderung der pH-Werte

gelang es jedoch, Dithizon zu einem brauchbaren analytischen Reagens zu machen, insbesondere für den Nachweis kleinstter Hg-Mengen.

Arbeitet man nämlich in saurer Lösung, so scheiden die Reaktionen von Ag, Zn, Cd, Sn, Pb, Mn aus. Durch Oxydation fallen die Farbreaktionen von Fe und Sn fort, da diese nur mit ihren zweiwertigen Formen auftreten. Mittels Komplexbildung mit Weinsäure lassen sich beispielsweise die Reaktionen von Sb und Bi verhindern. Hg liefert einen Farbumschlag der Tetrachlorkohlenstoffphase von Grün nach Orange, zuweilen unter vorübergehender Violettfärbung. Die Empfindlichkeit des Farbumschlages ist so groß, daß selbst Mengen von 0,25 γ Hg als HgCl₂ ihn noch herbeiführen. Die Farbtiefe ist sowohl von der Konzentration des Hg wie auch von derjenigen der Dithizonlösung abhängig. Selbst bei großen Konzentrationen beider Komponenten wurde indes nie ein Niederschlag beobachtet. Doch gelang es, feste Hg-Dithizon-Verbindungen durch Eingießen warmgesättigter Dithizonlösungen in konz. Natronlauge in salzaure HgCl₂- bzw. salpetersaure Merkuronitratlösungen zu erhalten. Beim Rühren der Flüssigkeit, die stets sauer reagieren muß, scheiden sich die Verbindungen in rotbraunen Flocken ab, welche bei der Hg(2)-Verbindung in heißem Tetrachlorkohlenstoff etwas löslich, bei der Hg(1)-Verbindung aber ganz unlöslich und getrocknet etwas dunkler sind. Verdünnte Säuren

¹) E. Fischer u. E. Besthorn, LIEBIGS Ann. 212, 316 [1881].
E. Fischer, ebenda 190, 16, 118 [1878].

²) H. Fischer, diese Ztschr. 42, 1025 [1929].

und Basen sind auf die Hg-Dithizonverbindungen selbst beim Kochen ohne Einwirkung. Hohe Konzentrationen von Säuren und Laugen führen Zersetzung herbei, und Ammoniak ruft Schwarzfärbung hervor. Die mit Dithizon hergestellten Farblösungen zeigen ein gleiches Verhalten. Die Merkuriverbindung enthält auf ein Mol Dithizon etwa ein Atom Hg, sie schmilzt im Vakuum zwischen 146 bis 148° zu einer dunkelroten Flüssigkeit und wird bei höherer Temperatur zersetzt. Die Dithizon-Hg-Reaktion wird von den meisten Komplexbildnern nicht verhindert, selbst Merkurcyanid gibt die Reaktion, dagegen bleibt sie in jodidhaltigen Lösungen aus.

Im Gegensatz zum Stockschen Reagens, Diphenylcarbazid, erhält man mit Dithizon selbst in salzsauren Sublimatlösungen Reaktion. So konnten wir noch 88 γ Hg als HgCl₂ bei Anwesenheit von 10 cm³ 1/10 HCl deutlich nachweisen. Bei Anwesenheit von rauchender Salzsäure geht die Färbung des Hg-Dithizon schließlich unter Zersetzung wieder in Grün über. Wird die hohe Säurekonzentration durch Verdünnen herabgesetzt, so tritt beim Schütteln wieder Farbenumschlag nach Orange ein. Die außerordentliche Hg-Empfindlichkeit macht Dithizon zum Spezialreagens für Hg-Mikronachweise.

Störungen des Hg-Nachweises werden, wie schon *H. Fischer*³⁾ bemerkte, besonders durch Sn, Bi, KCN und Edelmetalle verursacht; arbeitet man aber in saurer Lösung, so fallen die Störungen der meisten Elemente fort, es ist dann lediglich auf Sn, Sb, Bi, Cu, Au und Pt-Metalle Rücksicht zu nehmen. Von diesen kann Sn durch Oxydation unschädlich gemacht werden; Sb und Bi durch Komplexbildung mittels Weinsäure — bei Bi unter Zusatz von Salpetersäure. Die Störung des Hg-Nachweises durch Cu lässt sich, wie weiter unten beschrieben, durch Ameisensäure verhindern. Au und die Elemente der Pt-Gruppe müssen für den Hg-Nachweis vorher durch Reduktion zu Metallen entfernt werden.

Für die Abscheidung von Au eignet sich schweflige Säure, für die Abscheidung der Pt-Metalle die Fällung mit Kupfer- oder Silberpulver.

Die Adsorption der Platinmetalle Pd, Pt, Os durch aktive Kohle⁴⁾ ist nicht zur Trennung von Hg brauchbar, da die verbleibenden Restkonzentrationen noch mit Dithizon Färbungen liefern. Selbst die außerordentlich weitgehende Abscheidung von Pd mittels Dimethylglyoxim erweist sich als unzureichend.

Fe, Co, Ni zeigen zweiwertig mit Dithizonlösung in Gegenwart von Säure eine nur schwache Eigenfärbung, die jedoch schon bei Anwesenheit von Spuren Hg überdeckt wird.

Einen exakten Nachweis von Hg-Mengen < 0,01 mg neben der etwa 3—4000fachen Menge Kupfer erzielt man auf folgende Weise: Man versetzt die erforderlichenfalls zuvor neutralisierte Cu-haltige Lösung mit 95%iger Ameisensäure bis zur deutlich sauren Reaktion und gibt dazu eine stark verdünnte Lösung von Dithizon (siehe bei colorimetrischer Bestimmung). Die CCl₄-Phase zeigt jetzt eine hellrosa Färbung, die bei Anwesenheit von Spuren Hg hellgelb bis orange erscheint. Die Färbungen beider sind so verschieden, daß ein Irrtum ausgeschlossen ist.

Die von *H. Fischer*⁵⁾ vorgeschlagene Maskierung des Kupfers durch KCN-Lösung ist nach unseren Versuchen nicht einwandfrei; einerseits nimmt Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff beim Schütteln mit KCN-Lösung bereits eine rotbraune Färbung an, andererseits ist die Unterscheidung der gelben KCN-Dithizon-Lösung von der

Orangefärbung des Hg-Dithizon unsicher, so daß darauf ein Nachweis nicht begründet werden kann. Auch konnte von uns nicht bestätigt werden, daß der Nachweis von Cu bei Anwesenheit von 10%iger Essigsäure versagt. Wir erhielten auch noch in 50%iger Essigsäure die äußerst empfindliche Färbung der Kupfer-Dithizon-Verbindung, die allerdings bei gleichzeitiger Anwesenheit von Hg eine Verfärbung annimmt; daher ist auch der indirekte Nachweis von Hg nach *H. Fischer* — durch Ausbleiben der Cu-Dithizon-Reaktion bei Vorhandensein von Hg — nicht brauchbar.

Ist neben Cu auch Fe, Co, Ni, Pt, Au vorhanden, so fällt man behufs Hg-Nachweis mit Kupferpulver, wobei Fe, Co, Ni in Lösung bleiben, Au und Pt aber zusammen mit Hg gefällt werden. Bei Behandlung des Niederschlages mit verdünnter Salpetersäure gehen Cu und Hg in Lösung; Hg wird neben Cu in oben beschriebener Weise nachgewiesen. Bei Abwesenheit von Cu fällt man die Pt-Metalle mit Ag-Pulver; im Filtrat ist Hg nachweisbar. Ag stört den Hg-Nachweis nicht, schon bei Anwesenheit nur ganz geringer Säuremengen tritt die Ag-Dithizon-Reaktion nicht mehr ein. So läßt sich z. B. noch ohne Mühe 1 γ Hg neben der 100 000fachen Menge Ag nachweisen, wenn man zur Lösung einen Tropfen n-Schwefelsäure gibt.

Zum qualitativen und quantitativen Nachweis kleinsten Hg-Mengen führt man die Versuche mit Lösungen von 6—20 mg Dithizon (Merck) im Liter Tetrachlorkohlenstoff auf Tüpfelplatten aus, indem man zwei Tropfen Dithizon zu einem Tropfen der zu untersuchenden Lösung gibt; nach Umrühren und Verdampfen nimmt man mit Tetrachlorkohlenstoff auf. Es tritt jetzt eine orangefärbung ein, welche auch beim Daraufblasen von HCl-Dämpfen bestehen bleibt.

Sämtliche Arbeiten sind in peinlich gesäuberten Gefäßen auszuführen.

Wie schon anfangs erwähnt, ist die Erfassungsgrenze 0,25 γ Hg als HgCl₂. Zur colorimetrischen Hg-Bestimmung verwendet man Dithizonlösungen von 6 mg/l, deren Menge man so bemisst, daß einerseits die orangefärbung an Tiefe nicht mehr zunimmt, andererseits kein Farbumschlag durch Überschuss der grünen Dithizonlösung eintritt.

Die colorimetrische Bestimmung ist bei Hg-Mengen kleiner als 0,01 mg anwendbar. Für laufende Hg-Bestimmungen in ein und derselben Stoffart bedient man sich frisch hergestellter Hg-Dithizon-Lösungen mit bekanntem Hg-Gehalt oder, wegen ihrer geringen Haltbarkeit zweckmäßiger, angesäuerter Bichromatlösungen gleicher Farbtiefe. Wahrscheinlich sind auch Farbgläser nach *Hellige* geeignet.

Mit Hilfe einer verdünnten Dithizonlösung gelang es, in Schwefelproben, die aus einer Fumarole der Liparischen Inseln stammte, Hg-Spuren nachzuweisen. Es handelt sich um Gehalte von 10⁻⁵ bis 10⁻⁶%. Der staubfein gepulverte Schwefel wurde mit Bromwasser behandelt und das Filtrat nach Fortkochen des Broms mit Dithizonlösung geschüttelt.

Zur Trennung des Hg aus komplizierten Stoffen, z. B. aus anorganischen Gemischen, empfiehlt sich die bekannte Abscheidung auf Ag oder Cu als Amalgam.

Zur Isolierung aus organischen Substanzen verfährt man nach *Stock-Cucuel-Köhle*⁶⁾: Fette verbrennt man; die mit flüssiger Luft gekühlten Verbrennungsgase enthalten alles Hg.

Zum Nachweis kleinster Hg-Gehalte in Luft hat sich die Adsorption des Hg durch eine Schicht von gekörntem Silicagel bewährt; die von *Lunge*⁷⁾ vorgeschlagene Ab-

³⁾ Ztschr. angew. Chem. 42, 1025 [1929].

⁴⁾ *H. Wöbling*, Angew. Chem. 45, 720 [1932].

⁵⁾ Wissenschaftl. Veröffentl. Siemens-Konzern 4, II, 158 [1925].

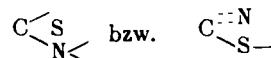
⁶⁾ Angew. Chem. 13, 187 [1933].

⁷⁾ *Lunge-Berl.*, Chem.-Technische Untersuchungsmethoden.

sorption mittels 40—50% Salpetersäure in Zehnkugelröhren erwies sich bei einer Luftgeschwindigkeit von 120 l/h als nicht mehr brauchbar, während Silicagel noch bei 160 l/h wirkte. Aus dem Silicagel läßt sich das Hg für seine Bestimmung durch Salpetersäure auslaugen.

Der Dithizonnachweis von Cd neben Zn läßt sich dadurch führen, daß durch Schwefelwasserstoffbehandlung saurer Lösung sämtlich mit Dithizon. Es tritt Entfärbung unter Bildung von CdS, zerstört wird.

Die Metalle der Platingruppe reagieren auch in stark saurer Lösung sämtlich mit Dithizon. Es tritt Entfärbung, bzw. Braun- bis Rosafärbung ein. Diese Reaktionen sind zwar äußerst empfindlich, jedoch nicht spezifisch und den bekannten Reaktionen mit Zinnclorür und Thioharnstoff unterlegen. In Anbetracht dieser und der schon länger bekannten Farbreaktionen einiger Platinmetalle mit Thioharnstoff und Rhodaniden lag es nahe, die Dithizonereaktionen auf die



gruppe zurückzuführen. Es wurden daher verschiedene

Homologe des Dithizons dargestellt, über deren höchst empfindliche Reaktionen demnächst berichtet wird.

Einige Vorversuche über die Lage der Absorptionspektren der Metall-Dithizon-Verbindungen brachten das vorläufige Ergebnis, daß, je edler das betreffende Metall ist, um so mehr eine Verschiebung der Absorptionsstreifen nach dem kurzweligen Gebiet eintritt.

Die Abhängigkeit vom pH läßt sich nach Feigl dahin deuten, daß Dithizon tautomer auftreten kann; evtl. in einer Enol- und einer Thioketoform.

Zusammenfassung.

1. Die allgemeine Reaktionsfähigkeit des Dithizons mit Schwermetallen konnte durch Arbeiten in Gegenwart von Säure auf wenige Elemente beschränkt werden.

2. Die Dithizonereaktionen treten nicht nur mit Lösungen der Schwermetalle ein, sondern auch mit den festen Formen dieser Elemente, ihren Oxyden, Carbonaten und Sulfiden.

3. Dithizon ist ein spezifisches Reagens zum Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung kleinster Hg-Mengen und dem Diphenylcarbazid überlegen.

[A. 33.]

ZUSCHRIFTEN

Die zweckmäßige Darstellung von Analysen-Ergebnissen.

(Bemerkungen zu einer Arbeit von J. Leick¹).

Von Prof. Dr. Friedrich L. Hahn, Frankfurt a. M.

Für die Angabe der Analysenzahlen z. B. bei der Wasseranalyse in irgendwelchen „konventionellen“ Maßen, wie Graden deutscher, französischer, englischer Härte, spricht nur die Macht der Gewohnheit; aber die beteiligten Kreise stellen ihrer Denkfähigkeit das denkbar schlechteste Zeugnis aus, wenn sie aus Furcht vor den geringen Schwierigkeiten der Übergangszeit krampfhaft an einer nur historisch erklären, sonst aber in jeder Beziehung unzweckmäßigen Bezeichnungsweise festhalten. Es ist sehr dankenswert, daß ein verdienter Praktiker, J. Leick, deutlich dafür eintritt, auch hier die Ausdrucksweise zu verwenden, die sich in wissenschaftlichen Arbeiten wegen ihrer Klarheit, Eindeutigkeit und Kürze jetzt wohl allgemein durchgesetzt hat, und es ist dringend zu hoffen, daß seine Vorschläge berücksichtigt werden. Gerade deshalb aber muß ein leichtes Versehen richtiggestellt werden, erklärlich wohl dadurch, daß bei Erscheinen der ersten Arbeit die Bezeichnungsweise noch in der Entwicklung war. Jetzt liegt eindeutig fest²): 1 Mol

¹) J. Leick, Angew. Chem. 46, 232 [1933], und vorher 44, 100 [1931]. ²) Vgl. z. B. Küster-Thiel, Logarithmische Rechentafeln.

= 1 Gramm-Molekül, also das Molekulargewicht in Gramm gemessen, 1 Val = 1 Gramm-Äquivalent, also 1 Mol geteilt durch die Wertigkeit, 1 mmol und mval (Millimol und Millival) entsprechend. Die von Leick im zweiten Absatz der letzten Arbeit gegebene Gleichung 1 mval = . . . ist danach zu ändern in 1 mval/l = . . . = cm³ n/10 Reagens auf 100 cm³ Wasser. Und in der Tabelle 1 darf es nicht heißen: Es sind in Wasser enthalten . . . mval, sondern es muß heißen: Es sind in 1 Liter Wasser enthalten . . . mval, entsprechend auch noch an einigen weiteren Stellen. Also Mol und mmol, Val und mval sind Mengen und nicht Konzentrationsbezeichnungen; zu einem Analysenbefund gehört deshalb noch die Angabe, in welcher Menge des untersuchten Stoffes die angegebenen Mengen gefunden wurden. Dies kann selbstverständlich durch eine einmalige Angabe geschehen: „Alle Befunde bezogen auf 1 Liter Wasser.“ Wird diese Angabe zu der Leickschen Arbeit ergänzt und die angeführte Gleichung wie erwähnt richtiggestellt, so sind die Ausführungen dieser Arbeit auch formal einwandfrei und unmissverständlich; daß sie im übrigen in jeder Richtung zu begrüßen sind, wurde schon eingangs ausgeführt.

Berichtigung.

In der auf Seite 203 in dem Versammlungsbericht „Reichsausschuß für Metallschutz“ abgedruckten Aussprache muß es im letzten Abschnitt, zweite Zeile, „Dr. Bamberg“ heißen, nicht „Dr. Bamberger“.

GESETZE, VERORDNUNGEN UND ENTSCHEIDUNGEN

Das Gesetz gegen die Überfüllung deutscher Schulen und Hochschulen, das am 25. April 1933 mit sofortiger Wirkung verkündet wurde, sei wegen der großen Bedeutung, das es für den in so besonderem Maße überfüllten Chemikerberuf hat, in seinem ersten Teile (betr. Numerus clausus) nachstehend mitgeteilt:

§ 1.

Bei allen Schulen außer den Pflichtschulen und bei den Hochschulen ist die Zahl der Schüler und Studenten so weit zu beschränken, daß die gründliche Ausbildung gesichert und dem Bedarf der Berufe genügt ist.

§ 2.

Die Landesregierungen setzen zu Beginn eines jeden Schuljahres fest, wie viele Schüler jede Schule und wie viele Studenten jede Fakultät neu aufnehmen darf.

§ 3.

In denjenigen Schularten und Fakultäten, deren Besucherzahl in einem besonders starken Mißverständnis zum Bedarf der Berufe steht, ist im Laufe des Schuljahres 1933 die Zahl

der bereits aufgenommenen Schüler und Studenten so weit herabzusetzen, wie es ohne übermäßige Härten zur Herstellung eines angemessenen Verhältnisses geschehen kann. [GVE. 45.]

Vereinbarung der Länder zur Verminderung des Andranges zum Hochschulstudium¹). Angesichts der großen Zahl der Abiturienten, der Überfüllung der Hochschulen und des akademischen Arbeitsmarktes werden die Unterrichtsverwaltungen von Ostern 1933 ab folgende Regelung des Zuganges der Abiturienten zu den Hochschulen übereinstimmend durchführen: 1. Die Prüfungskommission jeder Schule stellt für jeden Abiturienten aktenmäßig fest, ob ihm nach seinen menschlichen und geistigen Anlagen, seinen Neigungen und Leistungen vom Hochschulstudium abzuraten ist. 2. Die Schulleitung teilt den Erziehungsberechtigten solcher Abiturienten, denen vom Studium abgeraten ist, diese Entscheidung mit. 3. Die höhere Schule teilt der Hochschule auf Anforderung die gemäß Ziffer 1 getroffene Entscheidung mit. Anderen Stellen darf diese Entscheidung nicht bekanntgegeben werden. 4. Auf Schulfreunde

¹) Pr. Zentralbl. f. d. Unterrichtsverwaltung, 1933.