

Ein einfaches Verfahren zur Darstellung von reinem, trockenem Bromwasserstoff.

Von Dr. GERH. JUNG und Dr. WERNER ZIEGLER.

Chemisches Institut der Universität Greifswald.

(Eingeg. 3. April 1933.)

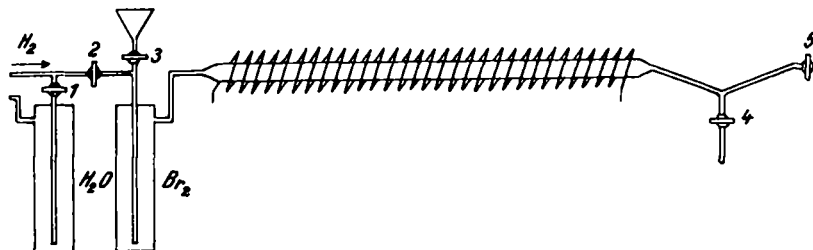
Im Verlaufe einer reaktionskinetischen Untersuchung benötigten wir reinsten Bromwasserstoff. Da auch sonst, z. B. bei organischen Arbeiten, häufig reiner Bromwasserstoff gebraucht wird, dürfte ein bequemes und billiges Verfahren zu seiner Darstellung allgemeineres Interesse besitzen.

Wir stellten den Bromwasserstoff durch Überleiten von Wasserstoff und Brom über erhitzte 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 vonstatten. 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 Bromes 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. WÖBLING 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 vorge schlagen 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 kleinster 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 Violett färbung. 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 salzsaure 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].