

1194. Loew, Oscar und Thomas Bokorny.  $\overline{\text{Die}}$  Die chemische Ursache des Lebens theoretisch und experimentell nachgewiesen. München 1881. (Verf.)
1195. Petersen, Th. Untersuchungen über die Grünsteine. III. Zur Kenntniss des Melaphyrs. Sep.-Abdr. (Verf.)
1196. Remsen, Ira. Chemical action in a magnetic field. Sep.-Abdr. (Verf.)
1197. Roderburg, F. La chimie moderne et la théorie de l'unité de la matière des forces. Sep.-Abdr. (Verf.)
1198. Sapper, Eugen. Ueber die Einwirkung der Halogenwasserstoffe auf zusammengesetzte Aether. Inaug.-Diss. Stuttgart. (Verf.)
1199. Schulze, Hans und Alfred Stelzner. Ueber die Umwandlung der Destillationsgefäße der Zinköfen in Zinkspinnell und Tridymit. Stuttgart 1881. Sep.-Abdr. (Verf.)
1200. von Siemienski, Johann J. Ueber einige Phenanthrenderivate. Inaug.-Diss. Dresden 1881. (Verf.)

Vom American Institute of Mining Engineers:

1201. Proceedings of the Virginia meeting, May 1881.
1202. Ashburner, Chas. A. New method of mapping the anthracite coal fields of Pennsylvania.
1203. — Brazos coal field, Texas.
1204. Chance, H. M. The carbonic acid gas process at the Kehley Run Colliery fire.
1205. Clark, Ellis jr. Ore dressing and smelting at Pribram, Bobemia.
1206. Gordon, F. W. The Whitwell firebrick hot-blast stove, and its recent improvements.
1207. Hunt, T. Sterry. The hydrometallurgy of copper and its separation from the previous metals.
1208. Reese, Jacob. Burnishing and ductilizing steel.
1209. Stutz, S. Coal washing.

Der Schriftführer  
A. Pinner.

Der Vorsitzende  
A. Geyger.

## Mittheilungen.

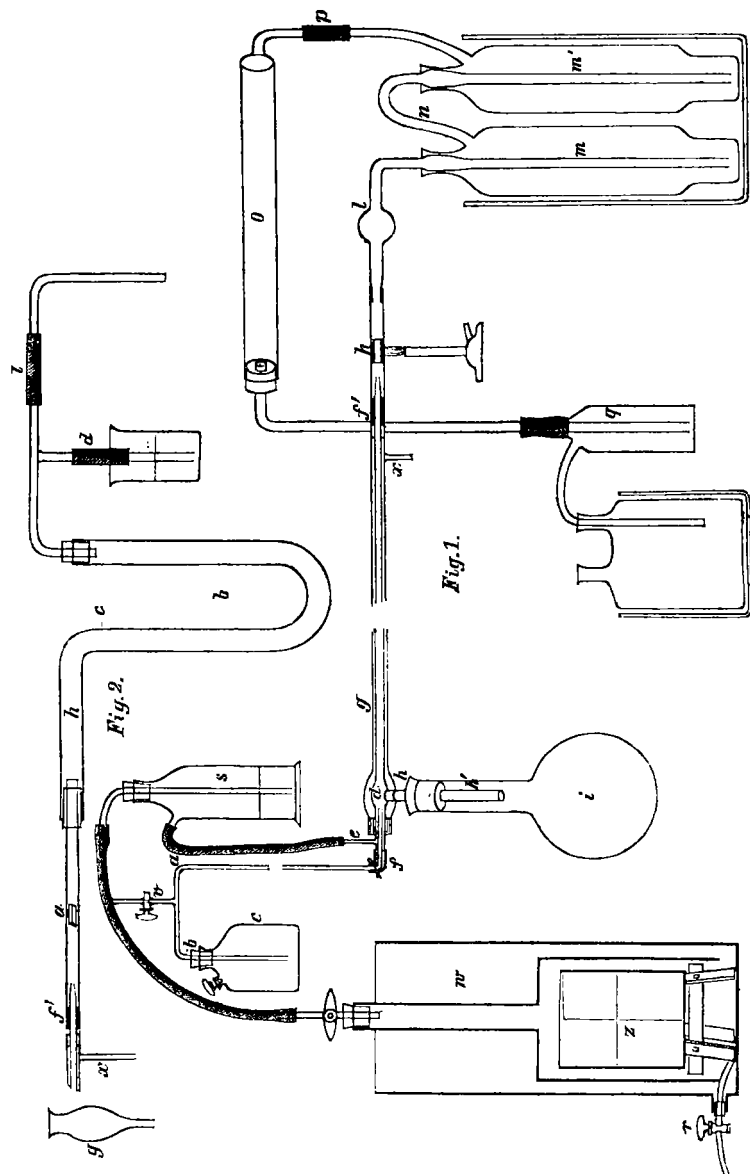
### 393. August Harding: Ueber die Darstellung und Anwendung der Bromwasserstoffsäure in Laboratorien.

[Mittheilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium von Californien.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Als ich eines Vorschlages des Hrn. Prof. Rising zu Folge mich an einer von ihm projektirten Arbeit über das Verhalten von Bromverbindungen theilte, unternahm ich es, eine Quantität Bromwasserstoffsäure zu diesem Zweck darzustellen. Da aber alle bis jetzt angewandten Methoden umständlich und kostspielig sind, so lag die Möglichkeit vor, ein einfaches Verfahren auf das bekannte Verhalten

des Broms und Wasserstoffs, wenn man dieselben zusammen durch ein glühendes Rohr leitet, zu begründen. Ich bin dabei auf folgendes Verfahren gekommen.



*a*, Figur 1, ist ein von *a* bis *b* 80 cm langes Thermometerrohr, welches man so wählt, dass 250 bis 500 g Brom in der Stunde hin-

durchlaufen können. Oben ist es 2 mal rechtwinklig gebogen und tritt durch den aus Speckstein bestehenden Stopfen *b* bis auf den Boden der das Brom enthaltenden Flasche *c*. *a* ist bei *f* wieder rechtwinklig gebogen und tritt bis an die Kugel *d* in das Rohr *f* ein und ist mit diesem durch ein Kautschukrohr verbunden.

Das Rohr *f* ist 1 m lang, von 7 mm Weite und an dem Ende rechts bis auf 4 mm verjüngt; bei *d* ist es zu einer in die Länge gezogenen Kugel von 25 mm Durchmesser geblasen; von *d* links hat es 15 mm Weite und 10 cm Länge und trägt das seitliche Rohr *e*. *g* ist ein das Rohr *f* frei umgebendes mit diesem an beiden Enden durch Kork verbundenes Rohr, wie aus der Figur ersichtlich ist; bei *h* trägt es ein in den Kolben *i* reichendes Rohr *h'*. *k* ist ein 12 mm weites und 14 cm langes Platinrohr, welches man sich dadurch herstellen kann, dass man dünnes Platinblech um ein Porzellanrohr legt, eine Stichflamme darauf bringt und mit einem kleinen Hammer bearbeitet; in seiner Mitte trägt *k* eine aus dünnem Platinblech bestehende Spirale. Bei *f'* ist das Platinrohr auf ein nach einem Ende verjüngtes kurzes Glasrohr gesteckt, welches mit dem Rohre *f* durch Gips festcementirt ist, das andere Ende ist auf das Kugelrohr *l* fest aufgeschoben. Man erhält so eine dichte Verbindung mit den beiden Glasröhren. Das Kugelrohr *l* ist in die 1 L fassende dünnwandige Flasche *m* fest eingeschliffen; desgleichen das Rohr *n* in *m'*. *o* ist ein 40 mm weites und 1.25 m langes mit Antimon gefülltes Rohr, und ist bei *p* mit der Flasche *m'* durch ein Kautschukrohr verbunden; am anderen Ende trägt es das in die Waschflasche *q* reichende Rohr. *w* ist ein aus Blei verfertigter 70 cm hoher und 25 cm weiter Wasserstoffapparat. Zum Ablassen der sich bildenden Zinklösung dient der Hahn *r*. Am zweckmässigsten wendet man gewalztes Zink an.

Will man nun den Apparat in Thätigkeit setzen, so bringt man das Wasser in dem Kolben *i* zum Kochen, sodass der Dampf aus dem seitlichen Rohre *x* entweicht. Man lässt nun aus dem Apparat *w* Wasserstoff durch die Schwefelsäure enthaltende Waschflasche *s* und durch das Rohr *e* streichen. Hat man die Luft aus dem ganzen Apparat getrieben, so erhitzt man das Platinrohr bei der Spirale zum Glühen, bläst dann mittels eines Kautschukschlauches in die Flasche *c*, so dass Brom in die Röhre *a* übersteigt. Sobald das Brom in die Kugel *d* läuft, verdampft es und geht mit dem Wasserstoff gemengt in die Platinröhre *k* über, wo sich beide verbinden. Man regulirt nun den Wasserstoffstrom so, dass kein Bromdampf in der Kugel *l* sichtbar ist. Hat man einen zu grossen Ueberschuss von Wasserstoff, so kann man das an der unvollkommenen Absorption des Gases in den Absorptionsflaschen erkennen. Man muss besonders darauf achten, dass man im Anfange keinen zu starken Wasserstoffstrom hat, weil bei einem zu grossen Ueberschusse die Verbindung sehr leicht

nicht eintritt und das Brom in die Waschflaschen übergeführt wird. Die Waschflaschen *mm'* enthalten in ihrem unteren eingeeigten Theile etwas Wasser, welches, wenn es mit Bromwasserstoff gesättigt ist, einen etwaigen Ueberschuss an Brom zurückhält; dieselben müssen auch durch einen Wasserstrom gekühlt werden, damit das Gas abgekühlt mit dem Antimon in Berührung kommt, weil sich sonst leicht Bromantimon verflüchtigt. Das Antimon dient dazu, überschüssiges Brom zu binden. Es eignet sich vortrefflich zu diesem Zweck, da es nicht von der gasförmigen Bromwasserstoffsäure angegriffen wird, aber das freie Brom lebhaft bindet. Will man nun die Arbeit unterbrechen, so öffnet man den Hahn *v* und dreht später den Wasserstoff ab.

Man kann mit einem Apparat von den angegebenen Dimensionen leicht 1 kg concentrirte Säure in der Stunde darstellen.

Für fabrikmässige Produktion lässt sich der Apparat natürlich nach Belieben vergrössern und modificiren. Man hat hauptsächlich darauf zu sehen, dass der Bromdampf nur an einer Stelle mit dem Wasserstoff zusammentrifft und dass die Temperatur nicht bis zur Verbrennungswärme erhöht wird, bis die Gase vollständig gemengt sind.

Auch lässt sich der Apparat vortrefflich zur Darstellung der Bromwasserstoffsäure bei Vorlesungen verwenden. Man kürzt das Rohr *f* um die Hälfte ab und verbindet bei *f'* das Glasrohr *a* (Fig. 2) mittels Kautschuk mit dem Rohr *f*, und füllt das U-Rohr *b* bis *c* mit Antimon. Das Zuleitungsrohr für das Brom nimmt man 60 cm lang mit einem Trichter *g*, welcher hinreichend Brom enthalten kann. Man regulirt den Wasserstoffstrom so, dass das Rohr *h* etwas freies Brom enthält, welches von dem Antimon zurückgehalten wird. Man erhält so reines Bromwasserstoffgas.

Man wendet bei Vorlesungsversuchen vortheilhafter Weise statt des Platinrohres ein Glasrohr an, weil dadurch die Verbrennung sichtbar wird.

Bei den jetzigen Preisen des Broms in den Vereinigten Staaten (35 bis 40 Cents pro Pfund) würden die Auslagen nur  $\frac{1}{4}$  des jetzt von den Fabrikanten geforderten Preises sein.

Das käufliche Brom enthält bekanntlich mehr oder weniger organische Substanz, welche man entfernen muss, wenn man reine Säure erhalten will. Dies lässt sich dadurch erreichen, dass man den Bromdampf über glühende Metalloxyde leitet, welche von Brom allein nicht zersetzt werden, aber in Gegenwart von Kohlenstoff in Kohlenoxyd und Brommetall zerfallen.

Manganoxyd eignet sich vortrefflich für diesen Zweck.

Die Bromwasserstoffsäure besitzt Eigenschaften, welche sie zu einem werthvollen Reagens im chemischen Laboratorium macht. Sie löst schon bei mässiger Concentration alle künstlichen, sowie alle in der Natur vorkommenden einfachen Schwefelmetalle auf. Quecksilber, Kupfer und Blei werden unter lebhafter Wasserstoffentwicklung aufgelöst. Die concentrirte Säure löst ganz bedeutende Mengen schwefelsaures Blei auf und scheidet bei der Verdünnung mit Wasser Bromblei aus. Auch lässt sich die Bromwasserstoffsäure vortheilhaft zur Bestimmung des Schwefels anwenden. Dieses Verfahren beruht auf der Thatsache, dass der Schwefel vollständig in Schwefelwasserstoff übergeführt wird, wenn ein Schwefelmetall oder freier Schwefel in Gegenwart von amalgamirten Kupferstückchen mit Bromwasserstoffsäure behandelt wird. Wenn man nun den so entwickelten Schwefelwasserstoff durch Wasser leitet, um etwa mitübergangene Bromwasserstoffsäure zurückzuhalten, und ihn dann mit Chlorcalcium trocknet, so kann man, wie bei der Kohlensäure, ihn direkt durch Natronkalk absorbiren und wiegen. Allerdings bleiben dabei Kohlensäurehaltige Substanzen ausgeschlossen. Dieses Verhalten der höheren Schwefelmetalle ist wohl dadurch zu erklären, dass der an dem Quecksilber entwickelte Wasserstoff darnach strebt, sich mit dem Schwefel zu verbinden.

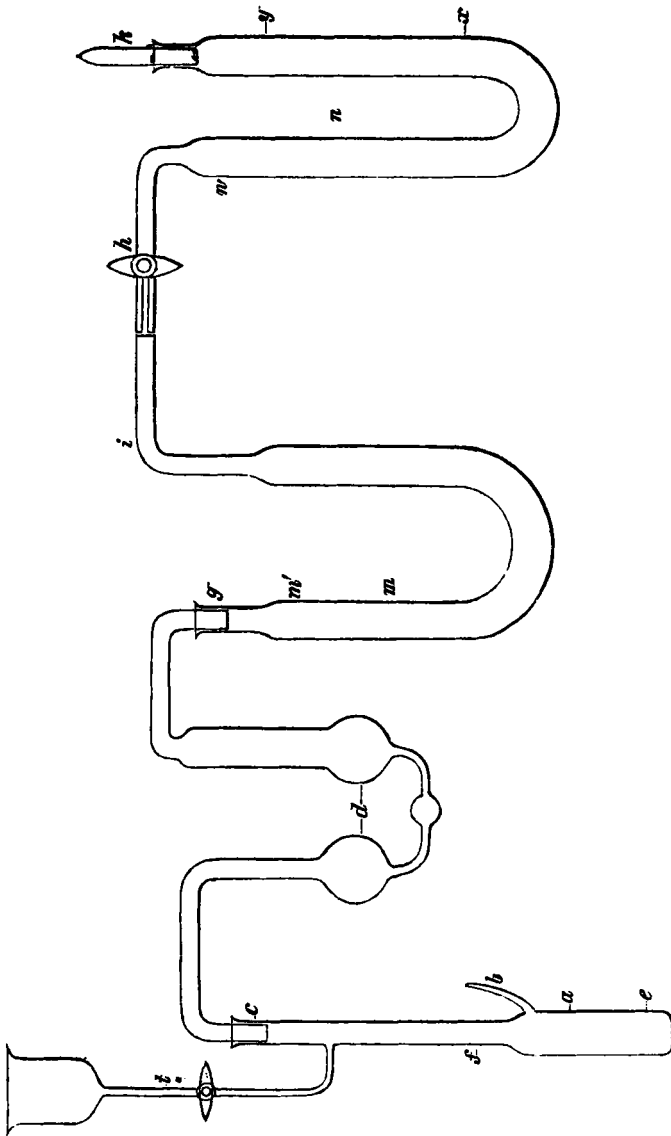
Man bedient sich des umstehenden Apparates Figur 3. *a* ist das Entwicklungsrohr und hat von dem seitlichen Röhrchen *b* bis unten 70mm Länge und 27 mm Weite, und von *f* bis *c* 180mm Länge und 15 mm Weite. Bei *c* ist das Kugelrohr *d* in *a* eingeschliffen, sowie auch bei *g* in das Chlorcalciumrohr *m*. Das Absorptionsrohr *n* trägt auf dem einen Schenkel den Hahn *h* und auf dem andern den hohlen Stopfen *k*. Man wählt es möglichst leicht, sodass, wenn es mit Natronkalk und Chlorcalcium gefüllt ist, nicht über 80g wiegt. Man kann auch zweckmässig den Hahn bei *w* durch einen Schliff aufsetzen. Dieses würde das Entfernen des sich bildenden Schwefelnatronkalks erleichtern, welches jetzt mittels Chlorwasserstoffsäure geschehen muss. Man füllt jetzt *n* von *w* bis *x* mit Natronkalk und von *x* bis *y* mit ziemlich feinem Chlorcalcium und auf dieses stopft man Baumwolle; desgleichen bringt man auch bei *i* in die Chlorcalciumröhre *m* Baumwolle. Hat man nun das Rohr *n* in der angegebenen Weise gefüllt, so lässt man einen durch Schwefelsäure geleiteten Wasserstoffstrom  $\frac{1}{4}$  Stunde hindurchstreichen, schliesst dann den Stopfen *k* und hierauf den Hahn *h* und wiegt nun das Rohr. Dass der Stopfen und Hahn gut geschmiert sein müssen, versteht sich von selbst.

Das Rohr kann so zu 8—12 Bestimmungen dienen, weil man das Vorschreiten des Schwefels genau beobachten kann.

Das amalgamirte Kupfer stellt man sich dadurch her, dass man etwa 4 mm starken Kupferdraht in Stücke von 6 bis 7 mm Länge

schneidet, dieselben mit Salpetersäure reinigt und mit Quecksilber in Berührung bringt.

Fig. 3.



Man verfertigt sich nun aus Stanniol kleine Cylinder von 6 mm Weite, wie es bei der quantitativen Löthrohrprobe angegeben ist.

Diese werden gewogen und die fein zertheilte Probe mittels einer Kapsel hineingegeben, dann oben zugeedrückt und wieder gewogen.

Hat man nun das Rohr *m* mit Chlorcalcium gefüllt, wobei man von *m* bis *m'* möglichst grobe Stückchen nimmt, und auch das Kugellohr bis *d* mit Wasser gefüllt, so füllt man mit den amalgamirten Kupferstückchen das Entwicklungsrohr *a* bis *e* an, wirft nun die gewogene Probe hinein und füllt das Rohr bis *f* mit amalgamirten Kupferstückchen. Nun ist darauf zu sehen, dass das Quecksilber den Boden der Röhre vollständig bedeckt; dies ist immer der Fall, wenn die Kupferstückchen gut mit Quecksilber getränkt sind. Man verhindert dadurch, dass sich Theilchen der Probe auf dem Boden absetzen. In diesem Falle würden die Theilchen ausser Berührung mit dem Quecksilber kommen oder von später herabfliessendem Quecksilber bedeckt werden und so der Einwirkung der Säure entzogen werden. Jetzt wird das Röhrchen *b* mittels eines dünnen Kautschukschlauches mit einem Wasserstoffapparat verbunden und man lässt einen Wasserstoffstrom 20 bis 30 Minuten lang durch den ganzen Apparat streichen, wobei man das Wasser in den Kugeln *d* erwärmt, um alle Luft auszutreiben. Nun verbindet man die Röhren *m* und *n* mit einem guten Kautschukschlauch, öffnet dann den Hahn *h*, und dann lockert man den Stopfen *k*, so dass der Wasserstoff eben durchstreichen kann. Man lässt nun durch den Hahn *t* concentrirte Bromwasserstoffsäure in das Entwicklungsrohr fliessen, aber so, dass sie den Punkt *a* nicht übersteigt. Darauf ist besonders zu achten. Denn nimmt man zu viel Säure, so können leicht von den in der Flüssigkeit schwebenden Theilchen der Probe in das Röhrchen *f* gelangen, wo sie dem Einfluss des nascirenden Wasserstoffs und der Säure entzogen werden.

Man erwärmt nun vorsichtig mit der Lampe, so dass man eine mässige Wasserstoffentwicklung erhält. Das Stanniol löst sich schnell auf, dass nach kurzer Zeit das feine Probemehl durch die ganze Flüssigkeit verbreitet ist.

Bleiglanz und Zinkblende erfordern nur einige Minuten zu ihrer Auflösung; Schwefelkies, Kupferkies und Fahlerz 15 bis 20 Minuten. Ist die Auflösung vollständig, so lässt man noch etwas Säure einlaufen und kocht dann lebhaft auf, um allen Schwefelwasserstoff auszutreiben. Jetzt kocht man auch das Wasser in *d* und lässt dann den Wasserstoffstrom noch 15 bis 20 Minuten durchstreichen; dann verstärkt man den Wasserstoffstrom für einige Augenblicke und schliesst den Stopfen *k*, hierauf den Hahn *h* und wiegt schliesslich das Rohr.

Aus der Differenz der beiden Wägungen erhält man den entwickelten Schwefelwasserstoff. Es ist notwendig, das amalgamirte Kupfer auch bei solchen Schwefelmetallen anzuwenden, welche von der Säure allein aufgelöst werden; denn sollte Schwefel durch oxy-

dirende Substanzen, wie Eisenbromid, frei werden, so würde dieser durch das amalgamirte Kupfer wieder in Schwefelwasserstoff übergeführt werden.

Ich erhielt folgende Resultate:

Zahl der Versuche	Bleiglanz	Zinkblende	Kupferkies	Kupferkies	Schwefelkies
1.	13.27 pCt.	33.15 pCt.	39.25 pCt.	36.28 pCt.	52.05 pCt.
2.	13.27 -	33.23 -	39.22 -	36.48 -	51.80 -
3.	13.25 -	33.18 -	39.58 -	36.21 -	51.93 -
4.	13.36 -	33.15 -	39.66 -	36.45 -	51.93 -
5.	13.33 -	—	39.31 -	—	51.93 -
6.	13.27 -	—	—	—	—

Bei Fablerz erhielt ich Resultate, welche im äussersten Falle um 0.2 bis 0.3 pCt. differirten; die Daten sind mir aber abhanden gekommen.

Die Zeit für eine Bestimmung beträgt  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden. Hat man aber eine grosse Anzahl Bestimmungen zu machen, so kann man 2 oder 3 Apparate zugleich in Betrieb setzen und 12 bis 15 Bestimmungen an einem Tage ausführen.

Man kann auch die Bromwasserstoffsäure zur qualitativen Bestimmung von geringen Mengen Arsen und Antimon im Blei anwenden. Man walzt oder hämmert das Blei zu möglichst dünnen Blättchen, bringt dieselben in einen kleinen Kolben, setzt Bromwasserstoffsäure zu, und leitet den sich entwickelnden Antimonwasserstoff und Antimonwasserstoff durch ein an einer Stelle erhitztes Rohr nach der Methode von Marsh. Auch lässt es sich erwarten, dass man geringe Mengen Arsen im Kupfer und in Kupfererzen nachweisen kann.

Ueber diesen Punkt werde ich noch eingehende Versuche anstellen. —