

Um diese Thatsache zu erklären, müsste man der neuen Modification des Silbers eine weitere Eigenschaft zuschreiben, nämlich von Quecksilber nicht extrahirt zu werden.

Dieselbe stände im directen Widerspruch zu der vorher angenommenen »ausserordentlich feinen Vertheilung«. Mit dieser letzteren könnte man ja zur Noth die so leichte Oxydation durch Permanganat erklären. Auch noch in einer Reihe anderer Reactionen, so der Einwirkung von Jod, alkalischem Permanganat, Kaliumdichromat, Ferrocyanikalium etc. wird das Oxydul ganz unvergleichlich viel rascher angegriffen, als metallisches Silber, meist momentan.

Nur bei der Quecksilberreaction hätte das Gegentheil statt. Während sonst dasselbe um so leichter Silber amalgamirt, je feinvertheilter dieses ist, soll hier die Feinvertheilung ein Hinderniss der Aufnahme sein.

Man sieht, dass die nöthigen Annahmen, einerseits die so leichte Oxydation, andererseits die nicht stattfindende Amalgamation zu erklären, mit einander direct im Widerspruch stehen, und dass die zweite Modification des Silbers sehr auffallende Eigenschaften besitzen müsste. Ihre Umlagerung in die gewöhnliche hätte nicht nur durch verdünnte Schwefelsäure, sondern auch durch Chlornatriumlösung und andere indifferente Körper statt.

Daher betrachte ich als durch diese Mittheilung erwiesen, dass das fragliche Präparat einstweilen als metallisches Silber nicht betrachtet werden kann und hoffe baldigt weitere Beobachtungen über seine wahre Zusammensetzung und Eigenschaften folgen lassen zu können.

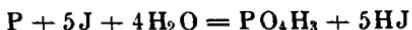
696. Lothar Meyer: Ueber die Darstellung von Jodwasserstoff.

(Eingegangen am 27. December.)

Unter den zur Gewinnung von gasförmigem Jodwasserstoff bisher vorgeschlagenen Darstellungsarten ist keine, welche an Bequemlichkeit, Sicherheit, Ausbeute und Reinheit des Erzeugnisses nichts zu wünschen übrig liesse. Ihr grösster gemeinsamer Fehler ist der, dass sie alle die Bildung von phosphoriger Säure und damit die von Phosphorwasserstoff und Jodphosphonium bewirken oder doch zulassen. Dieses lästige und gefährliche Nebenproduct lässt sich aber durch eine kleine Abänderung des üblichen Verfahrens leicht völlig vermeiden. Es ist

dazu nur nöthig, dass niemals, was alle Vorschriften verlangen, überschüssiger Phosphor mit Jod zusammengebracht werde; denn nur bei Ueberschuss von Phosphor entsteht Phosphorwasserstoff; es muss vielmehr das Jod stets überschüssig bleiben. Es ist sogar nicht einmal zweckmässig, den von dem Gase etwa mitgerissenen geringen Gehalt von Jod in der üblichen Weise durch angefeuchteten Phosphor hinweg zu nehmen; denn auch dabei entsteht reichlich Jodphosphonium. Mir ist es begegnet, dass dieses in der zum Schutze gegen das Zurücksteigen als Vorlage dienenden mit der Mündung in Wasser tauchenden Retorte¹⁾ sich ansetzte, dort durch in Folge lebhafter Absorption emporsteigendes Wasser zersetzt wurde und durch die gleichzeitig eindringende Luft entzündet mit heftiger Explosion die ganze Vorlage zerschmetterte.

Nach diesen Erwägungen ergiebt sich das richtige Verfahren von selbst. Die Gleichung:



erfordert auf 100 Theile Jod nahezu 5 Theile Phosphor und 12 Theile Wasser, und von diesem Verhältnisse darf man nur darin abweichen, dass man etwas mehr Wasser zusetzt, zweckmässig etwa 20 Theile. Das Jod (100 Theile) wird in eine aufwärts gerichtete tubulirte Retorte gebracht und mit etwa 10 Theilen Wasser befeuchtet. Mit der anderen Hälfte des Wassers wird der rothe Phosphor (5 Theile) zu einem dünnen Brei angerührt und mit diesem in einen Tropftrichter eingefüllt, welcher statt durch einen Hahn durch einen langen in sein unteres Ende eingeschliffenen Glasstab verschlossen ist. Es ist darauf zu sehen, dass dieser Glasstab und namentlich sein unteres eingeschliffenes Ende nicht zu dick sei, weil sonst der Phosphorbrei nicht gut an ihm vorbeigleitet. Nachdem der Tropftrichter in den Tubus der Retorte eingesetzt und letztere mit der eine angemessene Menge Wasser enthaltenden Vorlage verbunden ist, lässt man durch vorsichtiges Emporziehen des Glasstabes einen Tropfen des Phosphor enthaltenden Wassers auf das Jod fallen. Es ist dies der einzige Punkt, wo Vorsicht anzuwenden ist. Lässt man sich durch die zunächst entweder gar nicht oder nur schwach eintretende Reaction bestimmen, gleich mehr Phosphor zum Jod zu fügen, so erfolgt eine nicht mehr zu mässigende Wirkung, meist eine sehr heftige Explosion. Setzt man aber den Phosphor zunächst nur langsam zu und wartet jedesmal die Verlangsamung der Reaction ab, so ist keine Gefahr vorhanden; sehr bald kann man grössere Mengen des Phosphors einlaufen lassen, so dass spätestens in einer Viertelstunde (bei Anwendung von 100 g Jod) die Mischung vollzogen ist. Die Reaction geht ruhig

¹⁾ Roscoe und Schorlemmer, Ausführl. Lehrb. 1877, I, 136.

vor sich und bedarf zunächst keiner Unterstützung durch Erwärmung. Das vom Jodwasserstoffe mitgerissene Jod setzt sich fast alles im Halse der Retorte ab. Um es möglichst vollständig zurückzuhalten ist es zweckmässig, die Retorte mit der Vorlage durch eine schräg aufwärtsgerichtete lange gerade nicht zu enge Glasröhre zu verbinden und das Gas schliesslich noch durch wenig in einer **U**-förmigen Röhre befindliches Wasser zu waschen. Als Vorlage dienen am Besten zwei durch einen Heber verbundene Woulff'sche Flaschen, in deren erster das Zuleitungsrohr dicht unter dem Korken endet, oder auch mehrere solche Flaschen. Erst wenn die Entwicklung nachlässt, wird gelinde erwärmt, wodurch auch etwas Wasser verflüchtigt wird, das das an den Wänden haftende Jod wieder herabführt. Sollte auch nach längerem Erwärmen die Jodfarbe nicht schwinden, so kann man noch sehr wenig Phosphor mit einigen Tropfen Wasser einführen. Man muss sich aber hüten mit überschüssigem Phosphor zu stark zu erhitzen, weil dadurch sofort Phosphorwasserstoff entwickelt wird.

Hat man die Operation in Bälde zu wiederholen, so lässt man den Rückstand am Besten in der Retorte, um später eine neue Quantität Jod und Phosphor zuzusetzen. Will man aber alles sogleich ausnutzen, so senkt man den Retortenhals, legt eine Vorlage vor und destillirt unter guter Kühlung ab. War noch Phosphor vorhanden, so fügt man vorher etwas Jod zu oder verdünnt und filtrirt den Phosphor vor der Destillation ab. In letzterem Falle erhält man natürlich eine schwächere Säure. In der Retorte bleibt syrupdicke, farblose Phosphorsäure.

Es versteht sich, dass man um so mehr gasförmigen Jodwasserstoff gewinnt, je weniger Wasser zugesetzt wurde. Aus 100 g Jod, 5 g Phosphor und 35 g Wasser erhielt ich, durch Titrirung bestimmt, 57.5 g Jodwasserstoff unmittelbar und 37.5 g durch Destillation, zusammen 95 g statt der berechneten Menge 100.8 g. Bei Anwendung von nur 20 g Wasser wurden 74.4 g gasförmig und 23.7 g durch Destillation, insgesamt also 98.1 g erhalten. Ob es ausführbar ist, durch noch weitere Verminderung des Wassers die ganze Menge gasförmig zu entwickeln, habe ich bis jetzt nicht versucht. Die Quantität des in die Vorlage zu bringenden Wassers ist natürlich so zu bemessen, dass die Säure die gewünschte Concentration erhält. Die stark rauchende Säure enthält bekanntlich weit mehr Jodwasserstoff als Wasser.

Tübingen, den 21. December 1887.