

185. A. Emmerling und B. Lengyel: Ueber Phosgen.

1) Umwandlung von Kohlenoxysulfid in Phosgen.

Chlor wirkt bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur auf Kohlenoxysulfid nicht ein; es war jedoch zu erwarten, dass bei höherer Temperatur eine Einwirkung stattfindet. Um uns hievon zu überzeugen, leiteten wir das trockne Gemenge beider Gase durch ein mit Porzellanstückchen gefülltes, zur Rothgluth erhitztes Porzellanrohr. Es resultirte eine Gemenge von CO , COCl_2 , SCl_2 neben unverändertem Cl und COS . Um das Phosgen erkennen und seine Quantität bestimmen zu können, leiteten wir das Gasgemenge durch Röhren, welche mit Stückchen von käuflichem Schwefelantimon gefüllt und so eingerichtet waren, dass die flüssigen Einwirkungsproducte des Chlors und Chlorschwefels abtropfen konnten. Hiedurch konnte das Gas von den beiden letzteren Beimengungen vollständig befreit werden und die Eigenschaften des Phosgens traten nun deutlich zu Tage. Zur Analyse wurde das Gas in Röhren aufgefangen, deren eine ein dünnwandiges, mit Kalilauge gefülltes Glaskügelchen enthielt. Nach dem Abschmelzen der Spitzen wurde das Kügelchen zerschellt, einige Zeit stehen gelassen und in der herausgespülten Flüssigkeit das Verhältniss des Chlors zum Schwefel bestimmt. In einer zweiten Portion wurde die relative Menge von Kohlenoxyd absorptiometrisch bestimmt.

Folgende Analysen zeigen die Zusammensetzung des bei 3 verschiedenen Versuchen bei Rothgluth erhaltenen Gases:

	1 a.	1 b*).	2.	3.
CO	53,6	53,6	51,2	55,4
COCl_2	11,2	11,9	16,9	13,0
COS	35,2	34,5	31,9	31,6

Als die Temperatur der Röhre unter Rothgluth lag (wie sie durch die kleinsten Flämmchen des Verbrennungsofens erzeugt wird) bildete sich viel weniger Phosgen:

CO	— 33,7
COCl_2	— 2,1
COS	— 64,2.

Nicht besser gelang die Umwandlung, als wir COS über geschmolzene Chloride, die wir in langen Röhren erhitzen, leiteten. Bei Anwendung von geschmolzenem Kupferchlorid erhielten wir:

CO	— 36,8
COCl_2	— 7,0
COS	— 56,2.

Antimonchlorid bildet schon in der Kälte Phosgen (Analyse 1); die Quantität nimmt mit der Temperatur zu, bei 100° bildet sich die

*) 1a und 1b sind Analysen desselben Gases.

durch Analyse 2, durch kochendes Antimonchlorid die durch Analyse 3 bezeichnete Menge:

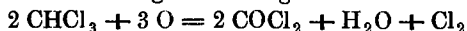
	1.	2.	3.
COCl ₂	1,3	9,3	21,2.
COS	98,7	90,7	78,8

Chloride, welche bei höherer Temperatur kein Chlor abgeben, scheinen nicht fähig zu sein, Phosgen zu bilden. Wenigstens konnten wir keine Spur von letzterem wahrnehmen, als wir Kohlenoxysulfid durch kochendes Zinnchlorid, oder mit dem Dampf desselben durch ein glühendes Rohr leiteten.

Brom bildet bei höherer Temperatur keine Spur von Bromkohlenoxyd.

2) Darstellung von Phosgen aus Chloroform.

Das Chloroform zersetzt sich mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure leicht unter Bildung von Phosgen:



Die Temperatur, bei welcher die Einwirkung stattfindet, hängt wesentlich von dem angewandten Mischungsverhältniss ab. Letzteres muss so gewählt werden, dass die Temperatur der Einwirkung möglichst niedrig liegt, um eine Verunreinigung des Gases durch Sauerstoff zu vermeiden. Bei Anwendung von 40 Theilen concentrirter Schwefelsäure, 5 Theilen saurem chromsaurem Kali, 2 Theilen Chloroform entwickelt sich sauerstoffreies Gas im Wasserbade. Wird das Chlor durch eine mit metallischem Antimon gefüllte Röhre entfernt, so enthält das Gas neben etwas Kohlensäure (ca. 10 Vol. p. C.) nur noch Phosgen und etwas Chloroformdampf. Die Gesamtausbeute ist ungefähr $\frac{2}{3}$ von der theoretischen.

3) Flüssiges Phosgen.

Bei einem Versuche kam es uns darauf an, das nach obiger Methode bereitete Phosgen möglichst vom Chloroformdampf zu befreien; wir leiteten es zu diesem Zwecke durch eine mit Eis gekühlte U-Röhre. Es verdichtet sich eine erhebliche Menge einer leicht beweglichen, sehr flüchtigen Flüssigkeit, die sich durch Ueberdestilliren von dem zurückbleibenden Chloroform grossentheils trennen liess. Die Eigenschaften dieser Flüssigkeit liessen nicht daran zweifeln, dass dieselbe condensirtes Phosgen war. In Wasser geworfen, sank sie in ölartigen Tropfen zu Boden und zersetzte sich unter Kohlensäureentwicklung.

Wir verschafften uns nun grössere Mengen von reinem, flüssigen Phosgen nach der Methode von Wischin und Wilm. Um nicht condensirbares Gas fern zu halten, liessen wir das Chlor im Ueberschuss und entfernten es zuletzt wieder durch eine grosse mit Antimon gefüllte Röhre. Bei klarem Himmel erhielten wir im Laufe eines Ta-

ges fast ein Viertelpfund vollkommen reinen flüssigen Phosgens. Von der Reinheit überzeugten wir uns durch Analyse und Dampfdichtebestimmung. Der Siedepunkt liegt ungefähr bei $+8^{\circ}$. Wenn man sich einmal die Mühe macht, grössere Mengen von flüssigem Phosgen zu bereiten, so hat man die Annehmlichkeit, jederzeit eine mit Hilfe von etwas Eis leicht zu regulirende Phosgengasentwicklung bereit zu haben.

Diese Versuche wurden im Universitätslaboratorium zu Heidelberg ausgeführt.

Correspondenzen.

186. Die Chemie auf der 43. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Innsbruck.

Die diesjährige Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte war weit stärker besucht, als man im Allgemeinen erwartet hatte, und von den Anwesenden hat wohl Keiner bereut, dass er unter dem Vorwand, Wissenschaft zu treiben, nach dem schönen Tirol wanderte, um dort mit Fachgenossen und sonstigen Freunden genussvolle Tage zu verbringen. Wie frühere Versammlungen, so hatte auch die diesjährige wesentlich den statutenmässigen Hauptzweck vor Augen (§ 2), den nämlich: den Naturforschern und Aerzten Deutschlands Gelegenheit zu geben sich persönlich kennen zu lernen. Alle Mittel, die sich als zur Erreichung dieses Zweckes dienlich bewährt haben, wurden in Anwendung gebracht. In allgemeinen Versammlungen und in 18 Sectionen wurden zahlreiche Vorträge gehalten, wodurch den Zuhörern natürlich Gelegenheit geboten ward, die Vortragenden persönlich kennen zu lernen. Da aber ein so einseitiges Mittel, selbst bei der grössten Thätigkeit, nur unvollständig zum Ziel führt, so nahm man, wie dies stets zu geschehen pflegt, zu gemeinsamen Excursionen, zu Festessen und zu zwanglosen Abendvereinigungen seine Zuflucht, und man brachte dabei überdies noch mancherlei weitere Hilfsmittel in Anwendung, welche erfahrungsmässig das „sich kennen lernen“ erleichtern. Die Chemiker namentlich haben sich Nichts vorzuwerfen, in so fern viele derselben, offenbar um dem §. 2 recht gründlich Genüge zu leisten, häufig bis nach Mitternacht vereinigt blieben.

Ein allgemeiner Bericht über die ganze Versammlung hätte von Vielem zu reden und könnte von Manchem Vieles sagen. Leider soll hier nur ein kleiner Theil des Ganzen, die Thätigkeit der chemischen Section, besprochen werden. Ihr Berichterstatter schweigt also, und ohne Ueberwindung, von allen lucullischen Genüssen, aber er versagt es sich ungern von den gemeinschaftlichen Ausflügen zu reden, weil