

Die erste Colonne giebt die Literzahl des pro Minute verbrannten Gases und man sieht, dass die Hitze nicht mehr steigt, nachdem der Gasverbrauch eine gewisse Grenze überschritten hat.

Liter Gas	T	V	A	a
29	1190	87.31	22.63	6.06
37	1371	87.31	20.71	5.89
60	1331	87.21	20.63	5.50
80	1318	87.21	20.32	5.47
80	1352	87.21	20.40	5.47

Es wurden auch zwei neue Dampfdichtebestimmungen von Jod unter Beobachtung aller oben angegebenen Vorsichtsmassregeln gemacht. Die zwei Substanzen wurde in kleinen, glasirten Porzellancyliedchen gewogen und das Jod vor dem Wägen geschmolzen, um die kleinen Gefässe beim Einführen in den Apparat umdrehen zu können.

T	V	A	a	D	S	V	t.D.W	Bar	D',/D
1468	94.8	20.91	5.73	5.06	0.0521	9.07	18.4	727.65	0.576
—	—	—	—	5.07	0.0636	11.14	19.9	727.65	0.577

Man sieht dass sich diese Zahlen mehr der halbnormalen Dichte, wie wir glauben, dass Jod sie bei noch höheren Temperaturen erreichen könne, nähern. Der Porzellancylied war mit einem Platinblech umhüllt und direkt in der Flamme eines grossen Perrot'schen Ofens erhitzt, so dass diese Experimente weniger Garantie für die gleichmässige Ausbreitung der Hitze als die früheren bieten.

229. A. Emmerling: Einige Beobachtungen über Bromkohlenoxyd.

(Eingegangen am 26. April; vorgetragen in d. Sitzung v. Hrn. Liebermann.)

Die Methode, welche B. Lengyn in Gemeinschaft mit dem Verfasser für die Darstellung des Chlorkohlenoxyds aus Chloroform gefunden haben¹⁾ wurde sofort auch auf die Darstellung des Bromkohlenoxyds anzuwenden versucht, wobei wir jedoch grösseren Schwierigkeiten begegneten. Es gelang uns nicht, den Körper in völlig reiner Form darzustellen, wesshalb wir mit unsern bei jener Gelegenheit gemachten Erfahrungen bis heute zurückhielten. Dagegen wurden doch einige für die Darstellung der Verbindung wichtige Beobachtungen angestellt, welche ich im Folgenden veröffentlichen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 101. Diese Berichte II, 547.

will, um damit zugleich einem Wunsche des Hrn. E. Herbst, Assistent am Königl. Universitätslaboratorium in Halle zu entsprechen, der sich die nähere Untersuchung des Bromkohlenoxyds, und namentlich die Reindarstellung desselben, zur Aufgabe gemacht hat.

Die grösste Schwierigkeit bei der Darstellung des Bromkohlenoxyds besteht darin, dass die Oxydationsmischung aus Kaliumbichromat und Schwefelsäure auf Bromoform viel energischer einwirkt, als auf Chloroform; es entwickelt sich so viel Kohlensäure, dass die Condensation des gebildeten Bromkohlenoxyds in Kältemischungen fast unmöglich wird. Dies ist namentlich der Fall, wenn man das Verhältniss zwischen Kaliumbichromat und Schwefelsäure so wählt, wie es für die Darstellung des Chlorkohlenoxyds als zweckdienlich empfohlen wurde. Nimmt man dagegen eine weit grössere Menge Chromat im Verhältniss zur Schwefelsäure, so wirkt dieses dickflüssige Gemisch nur träge auf das Bromoform ein, und wird die Kohlensäurebildung bedeutend herabgedrückt.

Leider sind mir die genauen Vorschriften, welche wir vor etwa 10 Jahren befolgten, verloren gegangen; doch war das Verhältniss etwa folgendes: 50 Theile Schwefelsäure, 20—25 Theile Kaliumchromat, 5—10 Theile Bromoform.

Auch nun erschwerte die unvermeidliche Kohlensäurebildung die Condensation des Bromkohlenoxyds noch sehr, so dass es nur durch einen Kunstgriff gelang, etwas grössere Mengen davon zu verdichten. Es wurde nämlich, um die Masse des Condensirbaren zu vermehren, das bei der Reaktion in Freiheit tretende Brom nicht in der Weise wie beim Chlorkohlenoxyd durch eine Röhre mit Antimon entfernt, sondern in der Vorlage zugleich mit dem Bromkohlenoxyd verdichtet. Der Apparat bestand im Uebrigen aus einem Kөлbchen mit Rückflusskühler, an welchen sich ein von Kältemischung umgebenes U-Rohr zur Verdichtung der Dämpfe anschloss. Das Erwärmen geschah im Wasserbade und wurde mehrere Stunden fortgesetzt. Es wurde ein durch Brom gefärbtes Rohprodukt in der Vorlage erhalten, dessen Gesamtmenge bei etwa 15—20 maliger Wiederholung der Darstellung doch nur 25 g betrug.

Nun erst wurde das Brom durch langsames Destilliren durch eine weite, mit Antimon gefüllte Röhre entfernt. Es verdichtete sich in der gekühlten Vorlage eine farblose, schwere Flüssigkeit, von ähnlichem, penetranten und erstickenden Geruch wie der des Chlorkohlenoxyds. Die Dämpfe haben eine Eigenschaft, welche beim Chlorkohlenoxyd nicht beobachtet wurde: den vulkanisirten Kautschuk in auffallender Weise anschwellen zu machen.

Beim Fraktioniren der Flüssigkeit ergab sich ein allmähliges Steigen des Siedepunktes von 12—30°. Dadurch wurde es wahrscheinlich, dass die Verbindung noch nicht rein war. Die Brom-

bestimmungen bestätigten dies und führten leider zu dem Resultat, dass der in so mühevoller Weise dargestellte Körper ein Gemenge von Bromkohlenoxyd und Chlorkohlenoxyd war. Sehr wahrscheinlich rührte der Chlorkohlenoxydgehalt von einer Verunreinigung des zu den Versuchen angewandten Bromoforms mit Chloroform her.

Die Fortsetzung der Arbeit konnte ich äusserer Verhältnisse wegen bisher nicht wieder aufnehmen. Man wird bei den erneuten Versuchen besonders auf die Reinheit der Agentien zu achten haben. Kleinere Mengen von Bromkohlenoxyd werden sich auf diesem Wege dann wohl rein erhalten lassen. Zur Darstellung grösserer Mengen wird sich die Methode niemals eignen.

Leider vereinigen sich Brom und Kohlenoxyd auch im Lichte nur sehr schwierig, so dass es uns früher auf diesem Wege nicht gelingen wollte, nennenswerthe Mengen der gesuchten Verbindung in flüssiger Form zu erhalten.

230. H. Köhler: Ueber das Verhalten von Antimonpentachlorid gegen Phosphortrichlorid.

[Aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Delft.]

(Eingegangen am 21. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich einer später mitzutheilenden Untersuchung fand ich Veranlassung, das Verhalten von Antimonpentachlorid gegen Phosphortrichlorid, worüber eine Angabe meines Wissens noch fehlt, zu studiren und erlaube mir nachfolgend meine Resultate mitzuthemen:

Verbindungen des Antimonpentachlorids mit den Chloriden des Phosphors sind schon früher von Rudolph Weber¹⁾ dargestellt und beschrieben worden. Durch Einwirkung von überschüssigem Phosphorpentachlorid auf Antimonbutter erhielt er nach der Gleichung: $SbCl_3 + 2PCl_5 = SbCl_5 \cdot PCl_5 + PCl_3$ den Fünffachchlorantimonchlorphosphor als schwammige, gelbe Masse, welche nicht schmelzbar, aber vollkommen flüchtig und sehr hygroskopisch ist. Die gleiche Verbindung erhielt er auch durch direkte Vereinigung von Antimonpentachlorid mit Phosphorpentachlorid.

Das Doppelchlorid, $PCl_3O \cdot SbCl_5$, erhielt Weber beim Vermischen von Phosphoroxychlorid im Ueberschuss mit Antimonpentachlorid, als weisse krystallinische Masse.

Das Resultat meiner Untersuchung ist ebenfalls das Phosphorantimondecachlorid, $PCl_5 \cdot SbCl_5$, wie es scheint, in reinerem Zustande, als das Weber'sche Präparat und in krystallisirter Form. Die Darstellungsmethode ist kurz folgende:

¹⁾ Pogg. Ann. 125, 78.