

Beginn des Farbumschlages des Indicators. Das gelöste Kohlendioxyd wird durch gelindes Erwärmen auf einer elektrischen Heizplatte vertrieben und die Lösung nochmals neutralisiert, bis die gelbe Farbe des Indicators nicht mehr zurückerhalten wird. Dann fügt man noch 1–2 Tropfen HNO_3 hinzu bis zur schwachen roten Färbung. In dieser Lösung wurde die Flußsäure wie oben geschildert bestimmt, wobei das Filtrieren, infolge der Anwesenheit von Salpetersäure-Ionen, viel schneller als bei einer reinen Natriumfluorid-Lösung vor sich geht. Falls die benutzte Salpetersäure nicht ausreicht, kann man etwas Alkalinität hinzufügen.

Die Lösung enthielt: 0.1715 g Fluor; gef. 0.1711, 0.1717, 0.1719, 0.1719, 0.1712, im Mittel: 0.1716 g Differenz: + 0.0001.

Bezüglich der Bestimmung des Fluors nach Berzelius-Rose bei Gegenwart anderer Körper ist auf die betreffenden Arbeiten zu verweisen¹⁵⁾.

Die vorgeschlagene Arbeitsweise besitzt gegenüber den älteren Methoden den Vorteil, daß sie infolge der Einfachheit ihrer Ausführung, sowie durch die Ersparnis an Zeit und Mitteln leichter zum Ziele führt. Dabei erlauben die Membranfilter ein Arbeiten mit größeren Mengen der Analysesubstanz.

Hrn. stud. chem. N. Gantschew spreche ich für seine Beihilfe meinen besten Dank aus.

Sofia, Institut für anorgan. Chemie d. Universität.

257. Hans-Joachim Schumacher und Sam Lenher: Über das Bromphosgen, II. Mitteil.: Seine Darstellung und seine Eigenschaften.

(Vorgetragen, zusammen mit d. I. Mitteil. über Bromphosgen, in d. Sitzung am 18. Juni 1928 von Hrn. H.-J. Schumacher; eingegangen am 14. Juli 1928.)

Für unsere Untersuchungen über die Kinetik des Bromphosgens¹⁾ benötigten wir ein sehr reines Produkt. Wir haben die Gelegenheit benutzt, um eine Methode auszuarbeiten, die es gestattet, das Bromphosgen völlig rein zu erhalten, und sodann einige physikalische Daten der reinen Substanz bestimmt.

Über das Bromphosgen ist bisher nur sehr wenig bekannt, und auch hiervon ist nur ein kleiner Teil der Angaben richtig. Dies liegt zum großen Teil an der schwierigen Handhabungsweise desselben. Das Bromphosgen ist nämlich sehr zersetzlich, und sein Zerfall wird durch Fremdstoffe stark katalytisch beeinflusst.

Methode zur Darstellung des Kohlenoxybromides.

A. v. Bartal²⁾ hat in einer sehr schönen Arbeit eine Methode zur Darstellung des COBr_2 beschrieben. Wir haben diese bis auf einige technische

¹⁵⁾ Treadwell und Koch, Ztschr. analyt. Chem. **43**, 469 [1904]; H. Weber, Ztschr. analyt. Chem. **55**, 395 [1916]; Deussen, Monatsh. Chem. **28**, 163 [1907].

¹⁾ Siehe Bromphosgen, I. Mitteil. von S. Lenher und H.-J. Schumacher, Ztschr. physikal. Chem. **135**, 85 [1928]; diese Arbeit, auf die wir noch häufiger zurückkommen müssen, ist im folgenden als Br. I zitiert. ²⁾ A. **345**, 335 [1906].

Änderungen, die aber für die Reinherstellung von maßgebender Bedeutung sind, beibehalten. Der Arbeitsgang ist kurz folgender: Man erhitzt in einem Destillierkolben, der mit Kühler und Vorlage versehen ist, 100 g Tetrabrom-methan, CBr_4 , zum Schmelzen. Das CBr_4 stellt man am besten durch Einwirkung von Brom auf eine verdünnte Lösung von Aceton in Natronlauge dar³⁾. Zu der Schmelze läßt man langsam 90 ccn konz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1.83) zutropfen und erhitzt dann weiter auf 150–170°.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Tetrabrom-methan entsteht Kohlenoxybromid; daneben bilden sich größere Mengen Brom, Bromwasserstoff, Kohlenoxyd und schwefliger Säure. Man fängt den kondensierbaren Teil in der mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlten Vorlage auf und erhält so ein durch Brom tief braun gefärbtes Destillat. Die Schwierigkeit besteht nun darin, das Brom hieraus zu entfernen, ohne daß das Bromphosgen zerstört wird. Man verfährt so, daß man zunächst ein Mittel zugibt, das verhältnismäßig träge mit Brom reagiert, da bei einer zu lebhaften Reaktion durch die plötzlich auftretende Reaktionswärme ein zu großer Teil des COBr_2 zerstört wird.

A. v. Bartal hatte bereits gefunden, daß dies am besten dadurch erreicht wird, daß man zu dem COBr_2 zunächst langsam unter stetem Schütteln und bei starker Kühlung Quecksilber in kleinen Portionen zugibt. Das Quecksilber reagiert nur langsam mit dem Brom. Man erhält eine schwammige Masse von Quecksilberbromid und Quecksilber. Wenn die darüber stehende Flüssigkeit heller geworden ist, ist genügend Quecksilber vorhanden. Man destilliert nunmehr das Quecksilber vom Bodenkörper ab. Und zwar muß man auf eine erheblich höhere Temperatur, als dem Siedepunkt des Bromphosgens entspricht, erhitzen (etwa bis 80°), um den größten Teil des COBr_2 aus dem Rückstand, der sich damit vollgesogen hat, zu entfernen. Man erhält als Destillat eine etwas heller gefärbte Flüssigkeit. Den Rest des Broms entfernt man hieraus durch Antimon-Pulver, das ebenfalls in kleinen Mengen und unter Kühlung zugegeben wird. Man darf das Antimon-Pulver aber erst zugeben, wenn nur noch wenig Brom zugegen ist. Mit größeren Mengen Brom reagiert es unter Feuer-Erscheinung, und bei dieser Reaktion wird dann ein großer Teil des COBr_2 zersetzt. Bei Gegenwart von genügend Antimon wird die Flüssigkeit hellbraun. Man destilliert nunmehr ab, und zwar verwendet man einen Destillierkolben mit tiefem Ansatz und einem langen Hals. Destillierkolben, Kühler und Kondensationsgefäß müssen miteinander verschmolzen sein und dürfen keinen Wasserdampf oder andere Verunreinigungen enthalten. Flüssiges Bromphosgen und ebenfalls sein Dampf werden durch Wasser, besonders stark aber durch organische Substanzen zersetzt (siehe Br. I). Der lange Hals des Destillierkolbens soll verhüten, daß größere Mengen von Phosgendampf mit dem das Thermometer tragenden Stopfen in Berührung kommen. Man fängt das Destillat, das zwischen 61 und 65° übergeht, auf. Es ist eine hellgelbe, schwere Flüssigkeit. Man destilliert noch ein- oder zweimal von Antimonpulver — oder Silberpulver — ab, und führt diese Destillationen ebenfalls in einem vollständig zusammengeschmolzenen, peinlichst gesäuberten, trockenen Apparat aus. (Da sich, wie Versuche gezeigt haben, ein Thermometer erübrigt, so kann das Destilliergefäß ebenfalls oben zugeschmolzen sein.)

³⁾ A. v. Bartal, Chem.-Ztg. 28, 377 [1905].

Die letzte Destillation führt man am besten unter vermindertem Druck aus, das Kondensationsgefäß ist dann mit Alkohol-Kohlensäure zu kühlen. Die Ausbeute beträgt ungefähr 44% d. Th., berechnet auf das Tetrabrommethan. Das COBr_2 wird zweckmäßig über Antimon- oder Silberpulver in zugeschmolzenen Gefäßen aufbewahrt.

Einige Eigenschaften des COBr_2 .

Bromphosgen ist eine schwere, farblose Flüssigkeit. Das spez. Gewicht beträgt, wie bereits A. v. Bartal (l. c.) gemessen hat, 2,52 bei 15° . Der Geruch ist sehr charakteristisch. Bereits Spuren von COBr_2 machen sich durch ihren dumpfen, süßlichen, unangenehmen Geruch bemerkbar.

Die physiologischen Wirkungen sind ähnlich denen des Chlorphosgens. Bromphosgen ist ebenfalls ein starkes Gift. Wir haben zusammen mit Hrn. Dr. Kraja, dem auch an dieser Stelle für seine freundliche Hilfe gedankt sei, im hiesigen Pharmakologischen Institut Versuche mit weißen Mäusen gemacht. Es wurden zu den Tieren, die sich in größeren Glasgefäßen befanden, einige Tropfen COBr_2 gegeben. Bereits nach wenigen Sekunden bekamen die Tiere heftige Atembeschwerden und nach einigen Minuten Krämpfe, um kurz danach zu verenden. Bei Anwendung größerer Mengen von COBr_2 trat Erblindung durch Trübung der Hornhaut infolge von Albumatbildung auf. Die Lungen der toten Tiere waren, wie die Untersuchung zeigte, vollständig verätzt. Die Wirkung des Bromphosgens scheint hiermit, ähnlich der des Chlorphosgens, vornehmlich auf der ätzenden Wirkung der Halogenwasserstoffe auf die Lunge zu beruhen. Es ist der verhältnismäßig schwach hydrolysierende Einfluß des Wassers, der dies begünstigt.

Da Parallelversuche mit Chlorphosgen nicht angestellt wurden, konnte durch unsere Untersuchungen nicht festgestellt werden, ob dem Chlor- oder dem Bromphosgen eine stärkere physiologische Wirkung zuzuschreiben ist. Durch Vergleich mit Literaturangaben über die Giftigkeit des Chlorphosgens läßt sich aber mit ziemlicher Sicherheit aussagen, daß dieselbe bei beiden der Größenordnung nach durchaus vergleichbar ist.

Durch flüssiges Wasser und durch Wasserdampf wird das Bromphosgen zu Kohlensäure und Bromwasserstoff hydrolysiert. Die Reaktion geht noch bedeutend langsamer als beim Chlorphosgen von statten. Aus einem Gefäß, das COBr_2 enthielt und unter Wasser zerbrochen war, stiegen z. B. noch nach mehreren Stunden Kohlenoxyd-Blasen auf. Mit Alkali

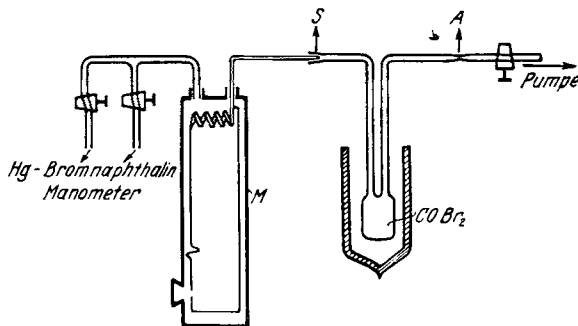


Fig. 1.

reagiert es dagegen schnell unter Bildung von Carbonat und Bromid (vergl. auch A. v. Bartal, loc. cit.).

Messung des Dampfdruckes.

Wir haben die Dampfdruck-Kurve der reinen Substanz zwischen -50° und $+25^{\circ}$ aufgenommen. Als Manometer konnte natürlich nur ein solches genommen werden, das mit den Phosgen-Dämpfen nicht reagierte. Wir haben infolgedessen ein empfindliches Bodensteinsches Quarz-Manometer benutzt.

Die Meßanordnung ist in Figur 1 wiedergegeben. Das Gefäß mit COBr_2 hatte 2 Ansätze, der eine führte über einen Quarzglasschliff S, der von außen mit weißem Sieglack gedichtet war, zum Quarz-Manometer M, der andere über die Abschmelzstelle A und einen Hahn zur Pumpe. Die absoluten Drucke konnten an einem Quecksilber- bzw. Brom-naphthalin-Manometer abgelesen werden.

Die Messungen wurden in folgender Weise ausgeführt:

Das COBr_2 wurde zunächst in flüssiger Luft ausgefroren, und darauf wurde mit der Diffusionspumpe das Gefäß evakuiert. Um etwa gelöste Luft oder gelöstes Kohlenoxyd zu entfernen, ließ man wieder auftauen und siedete etwa $\frac{1}{3}$ der Flüssigkeit bei 0° ab, darauf wurde wieder ausgefroren, abgepumpt und darauf bei A gegen die Pumpe abgeschmolzen. Hierauf wurde mit den Messungen begonnen. Die Temperatur wurde mittels eines Pentan-Thermometers bestimmt, das vorher durch schmelzendes Eis,

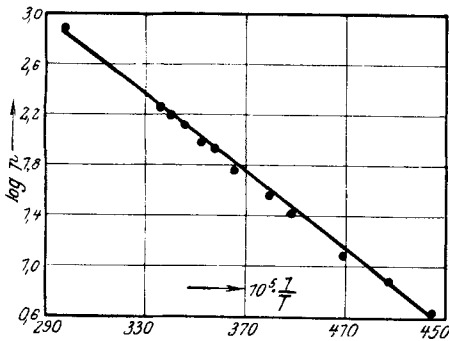


Fig. 2.

schmelzendes Quecksilber und ein Gemisch von Kohlensäure-Alkohol geeicht war. Es wurden die Drucke zwischen -50° und $+25^{\circ}$ bestimmt, und zwar mit aufsteigender und fallender Temperatur. Am Schluß der Messungen wurde das COBr_2 ausgefroren und der Nullpunkt des Manometers bestimmt, um festzustellen, ob sich etwa COBr_2 während der Messungen zersetzt hatte. Dies war jedoch nicht der Fall. Die Ergebnisse finden sich in nebenstehender Kurve. Es ist hier $\log p$ gegen $1/T$ aufgetragen.

Als mittlere Verdampfungswärme berechnet sich hieraus $Q_m = 7200$ cal. Die Troutonsche Regel ist recht gut erfüllt. Es ist nämlich $Q_m/T_s = 21.6$.

Die Lage des Gleichgewichts und die Einflüsse von Licht, Temperatur und Fremdstoffen auf die Bildung bzw. den Zerfall des COBr_2 .

Das thermische Gleichgewicht liegt bereits bei Zimmer-Temperatur weitgehend auf Seiten des Zerfalls. Bei $\frac{1}{4}$ Atm. Br_2 und $\frac{3}{4}$ Atm. CO liegt es bei ungefähr 10% COBr_2 , berechnet auf die anwesende Menge Brom (Einzelheiten hierüber siehe bei Br. I). Die Bildungsgeschwindigkeit aus CO und Br_2 ist bei Zimmer-Temperatur sehr gering. Die Einstellung des Gleichgewichtes dauert Wochen.

Es gibt ebenfalls eine photochemische Bildung aus Kohlenoxyd und Brom, desgleichen hat auch ein durch Brom sensibilisierter Zerfall des Kohlenoxydbromides statt⁴⁾. Die Lage des Licht-Gleichgewichtes ist natürlich eine Funktion der Intensität und der Wellenlänge des Lichtes. Das reine Bromphosgen ist gegen thermische Einflüsse ziemlich beständig.

⁴⁾ siehe Br. I und Bonhoeffer, Ztschr. Physik 13. 94 [1923].

Bis 200° ist der Zerfall kaum meßbar. Bei höherer Temperatur geht er nach einer Reaktion der 1. Ordnung an der Gefäßwand von statten. Verunreinigungen, besonders organische Substanzen, können den Zerfall außerordentlich stark katalysieren.

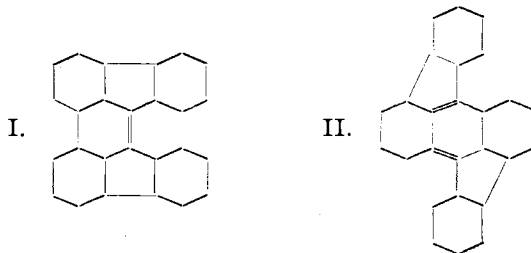
Berlin, Physikal.-chem. Institut d. Universität, Juni 1928.

258. W. Schlenk und Margarete Karplus: Über Konstitution und Synthese von Rubicen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. Juli 1928.)

Bei der Destillation von Diphensäure mit Ätzkalk entsteht neben Fluorenon (als dem Hauptprodukt) in sehr kleinen Mengen ein leuchtend roter Körper¹⁾, den R. Pummerer²⁾, unter Richtigstellung eines anderen Befundes von Kerp³⁾, als Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{26}H_{14}$ agnoszierte. Pummerer gab dem durch seine intensive Farbe auffallenden und interessierenden Kohlenwasserstoff den Namen „Rubicen“, und sprach die Vermutung aus, daß es sich hier um ein intramolekular kondensiertes Di-biphenylen-äthen von der Formel I handle. Versuche zur synthetischen Darstellung auf dieser Basis sind ihm indessen nicht gelungen.



Im Gang einer kurzen Untersuchung über das Verhalten von aromatischen Ketonen gegen Calciumhydrid fanden wir einen einfachen Weg, Rubicen zu synthetisieren. Es ergab sich dabei, daß der genannte Kohlenwasserstoff ein Anthracen-Derivat von der Formel II ist. Die Grundlage für unsere diesbezüglichen Versuche bildete die Beobachtung, daß Benzophenon und Phenyl-biphenylyl-keton (*p*-Phenyl-benzophenon) beim Erhitzen mit Calciumhydrid sich intermolekular zu 9.10-Diaryl-anthracenen kondensieren. Es entsteht aus Benzophenon 9.10-Diphenyl-anthracen, aus Phenyl-biphenylyl-keton 9.10-Di-biphenylyl-anthracen.

Der Reaktionsverlauf läßt sich vielleicht so deuten, daß Benzophenon in der Hitze Calciumhydrid in gleicher Weise addiert, wie es Alkalimetall schon in der Kälte aufnimmt, daß weiterhin das Benzhydrol-calcium

¹⁾ Fittig und Ostermayer, A. **166**, 373 [1873]; Fittig und Schmitz, A. **193**, 117 [1878].

²⁾ B. **45**, 294 [1912].

³⁾ B. **29**, 228 [1896].