

phenole ausgedehnt worden. Nun geben aber nicht allein die m-Nitrophenole, sondern auch zahlreiche Phenole ohne Nitrogruppen tieferfarbige Alkalosalze. Logischerweise müssten wir dieselben m-chinoid oder chinocarboniumartig formulieren. Der Entschluß hierzu ist Rastelli¹⁾ vorbehalten geblieben, welcher die farbigen Alkalosalze des m-Nitrophenylhydrazons des Benzaldehyds m-chinoid formuliert. Die Farbursache in diesen ebenfalls nach Werner formulierbaren Verbindungen dürfte von derjenigen in Substanzen mit komplexem Kation nicht wesensverschieden sein und wie bei jenen vielleicht darin bestehen, daß durch den Übergang eines homöopolaren Gebildes in ein heteropolares eine koordinative Lücke entsteht.

Doch zurück zum Chinon. Dürfen wir, nachdem wir die chinoide Formulierung bei den Farbsalzen verworfen haben, diese etwa beim Chinon selbst auch in Zweifel ziehen? Nach unseren heutigen Vorstellungen haben Superoxyd- und Diketonformel gewiß nicht mehr denselben Inhalt. Erstere ist aromatisch, d. h. benzoid, da der ihr zugrunde liegende Kohlenwasserstoff Benzol ist, letzterer jedoch liegt ein Dihydrobenzol zugrunde, von dem wir heute, hauptsächlich durch Willstätter wissen, daß es nicht mehr aromatischen, sondern Olefincharakter besitzt. Chinon ketoid formuliert, bietet sich uns heute dar als eine eigenartige Verknüpfung von Carbonyl- und Äthylengruppen, womit nicht allein die chemischen Eigenschaften, sondern auch die Farbe gut harmonieren. Von dieser Formel abzugehen, haben wir um so weniger Grund, als es Willstätter bei der Herstellung des o-Chinons gelungen ist, zunächst ein farbloses Oxydationsprodukt des Brenzkatechins zu beobachten, welches spontan in das rote o-Chinon übergeht, womit die beiden Formen auch praktisch in zwei verschiedenen Individuen vorliegen, wenn wir die farblose Form benzoid, die farbige ketoid auffassen.

Eine ganz andersartige Möglichkeit der Chinonformulierung sei noch kurz gestreift.

Wir leben neuerdings im Zeitalter der Radikalchemie, deren wesentlichste Repräsentanten Triphenylkohlenstoff mit dreiwertigem Kohlenstoff und Diphenylstickstoff mit zweiwertigem Stickstoff sind. Führt die Wegnahme der Wasserstoffatome des Hydrochinons nicht auch zu einem Radikal — O —  — O — mit zwei einwertigen Sauerstoffatomen?

Bei Aufwerfung dieser Frage erinnern wir uns, daß der Entdecker des Chinons demselben ursprünglich den Namen „Chinoyl“ beigelegt, also analog dem damals gerade viel bemerkten Radikal „Benzoyl“ gewählt hat.

Vom rein chemischen Standpunkt aus betrachtet ist nun Chinon als Radikal doch zu wenig reaktionsfähig. Es polymerisiert sich z. B. nicht, die Wasserstoffsauhnahme führt nicht spontan zum Hydrochinon, sondern bleibt zunächst bei der Chinhydrontufe stehen usw.

Auch die Tatsache der Nichtexistenzfähigkeit von m-Chinonen spricht entschieden für die ketoide Formulierung des o- und p-Chinons.

Wenn man nun also die ketoide Formel für Chinon und alle ihm analog formulierbaren Verbindungen beibehalten, für die Farbsalze jedoch verwerfen will, wo ist da die Grenze?

Auf dem Boden der Anschauungen Alfred Werners ist diese Grenze seit den neunziger Jahren des vorigen Jahrhunderts klar vorgezeichnet und bedarf keiner weiteren Begründung.

Betrachten wir jedoch einmal diese Frage vom modernen physikalischen Standpunkt, wie ihn besonders W. Kossel vertritt. Danach lassen sich die chemischen Verbindungen in zwei große Gruppen teilen, die homöopolaren und die heteropolaren Verbindungen. In letzteren haben wir durch Elektronenabgabe und -aufnahme für sich beständig gewordene Ionen, die im Kristallverband die Gitterpunkte besetzen. Zur Bildung homöopolarer Verbindungen im weiteren Sinne neigt in erster Linie der Kohlenstoff. Dieselben zeichnen sich dadurch aus, daß in ihnen die Elektronen das ganze Molekül umlaufen (Molekülgitter). Es kann nun keinem Zweifel unterliegen, daß die Farbsalze als Elektrolyte zu den heteropolaren Verbindungen zu rechnen sind, daß sie im Kristallverband Ionen-gitter aufweisen werden. Ist man nicht alsdann genötigt, dies auch in der Formel zum Ausdruck zu bringen? Ergibt sich nicht auf Grund dieser physikalischen Postulate die jonoide Formulierung der Farbsalze von selbst?

Die Einordnung der homöopolaren Verbindungen ist schwieriger, aber wenn dieser Begriff für den Chemiker überhaupt brauchbar sein soll, dann können wir ihm kaum nur die Elemente unterordnen, sondern müssen ihm auch Verbindungen, wie Kohlendioxyd, Methan, Benzol usw., und auch Chinon einfügen, also annehmen, daß in diesen Verbindungen ebenfalls Molekülgitter vorliegen. Ist dies

aber der Fall, dann gibt die moderne Physik eine sehr einleuchtende Antwort auf obige Frage, indem man für homöopolare farbige Verbindungen die chinoide, für heteropolare Farbsalze jedoch die jonoide Formel handhaben muß.

Es ist nicht der Zweck dieses Aufsatzes, zu diskutieren, in welcher Weise die Farbe der Farbsalze mit der jonoiden Formel harmoniert. Es sei dieserhalb lediglich darauf verwiesen, daß 1. Chinon heute, nachdem wir eine ganze Reihe nicht chinoid formulierbarer, einfacher, farbiger Verbindungen kennen, nicht mehr die farbige Substanz schlechtweg, sondern lediglich einen Spezialfall vorstellt, den man als Vorbild zur Formulierung beim Auftreten von Farbe nicht mehr in dem Maße zu wählen genötigt ist, wie dies früher wohl der Fall war, und 2. daß man die Ionen der Farbsalze als koordinativ ungesättigt betrachten kann, wodurch dann solange eine ausreichende Erklärung für das sprungweise Auftreten von Farbe gegeben wäre, bis die Untersuchung der Feinstruktur der Absorptionsbanden vielleicht die gewünschte endgültige Aufklärung bringt.

[A. 74.]

Pyrogene Phosgenbildung.

Von ERNST BIESALSKI¹⁾.

Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 8.5. 1924.)

I.

1. Die Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Metalloxyde und -salze zum Zwecke der Darstellung von Chloriden ist schon früher untersucht worden¹⁾. Gelegentlich wurde erwähnt, daß hierbei Tetrachlorkohlenstoff neben Kohlenoxyd und Kohlendioxyd auch Phosgen liefert, aber die Ausbeuten an diesem praktisch wichtigen Produkt wurden nicht ermittelt.

Erst die neueste Zeit hat der Entstehung dieses giftigen Zersetzungsproduktes organischer Halogenide erhöhte Aufmerksamkeit zuwenden müssen, weil der Gebrauch chlorierter Methan-, Äthan- und Äthylenverbindungen ein außerordentlich großer und vielseitiger geworden ist. Insbesondere hat wieder von obigen Verbindungen der Tetrachlorkohlenstoff die größte Bedeutung und Verbreitung z. B. in der Extraktionsindustrie und verwandten Betrieben erlangt, in letzterer Zeit auch in der Industrie der chemischen Handfeuerlöscher als nicht entzündliches Feuerlöschmittel. Wie die Praxis in einigen Fällen aber ergab, kann sich beim Auftreffen des Tetrachlorids auf die glühende oder in Brand geratene Materie soviel Phosgen entwickeln, daß bereits Unglücksfälle, zum Teil mit tödlichem Ausgang, für das Löschpersonal eintraten, und zwar unter den typischen Merkmalen der Phosgenvergiftung.

So kamen 1919 beim Ausbruch eines Brandes in einem U-Boot der amerikanischen Marine nach dem Ablöschen eines Feuers, das im geschlossenen Raum mit Tetrachlorkohlenstoff vorgenommen wurde, durch die dabei auftretenden gasförmigen Zersetzungsprodukte der Tetrachloridlösflüssigkeit zwei der Beteiligten zu Tode.

Dieser Unfall führte eine Untersuchung von A. C. Fieldner, Katz, Kinney und Longfellow²⁾ über die thermische Zersetzung des Tetrachlorkohlenstoffs herbei, bei der die Autoren eine Bildung bis zu 13,2 % Phosgen feststellten.

Schon vorher war unter anderm von Wicks³⁾ gefunden worden, daß auch Chloroform in Berührung mit heißen Flammen Phosgen entwickelt.

Vorliegende Arbeit, deren Anfänge schon längere Zeit zurückliegen, befaßt sich mit der thermischen Bildung von Phosgen aus Tetrachlorkohlenstoff und verwandten gechlorten Kohlenwasserstoffen bei den verschiedensten Versuchsbedingungen.

2. Ganz allgemein entsteht Phosgen stets aus den oben erwähnten gechlorten Kohlenwasserstoffen, wenn diese bei Gegenwart von Sauerstoff einer höheren Temperatur ausgesetzt werden. Das Auftreten von Phosgen, das durch den außerordentlich intensiven und charakteristischen Geruch und durch Bindung an Anilin als schwer löslicher Diphenylharnstoff nachgewiesen werden kann, läßt sich nun bei den unvollkommenen Verbrennungen von Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform und ähnlichen sehr leicht auch ohne größere

¹⁾ Unter Mitarbeit von F. Marshall.

²⁾ L. Meyer und Wilkens, B. 20, 681 [1887]; Demargay, C. r. 104, 111 u. Jahresb. d. Ch. 380 [1887]; H. Quantin, C. r. 104, 223 u. B. 214 [1887], siehe auch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Natrium- u. Bariumcarbonat; ferner: Delafontaine und Linebarger, J. Amer. Chem. Soc. 18, 352; C. 1898, II, 235; desgl. Jannasch, C. 1909, II, 1375 statt Metalloxyde Metallphosphate, sowie: P. Camboulives, C. r. 150, 175; C. 1910, I, 989.

³⁾ Journ. Franklin Institute 190, 453, Pittsburgh Experiment Station: C. 1921, II, 347.

⁴⁾ C. 1921. III, 132, s. a. Schumburg, C. 1898, II, 1012.

Versuchsanordnung feststellen, wenn man z. B. bei Gegenwart von Luft in die Dämpfe dieser Chlorverbindungen einen glühenden Kupfer- oder Eisendraht einführt.

Um die Bildung des Phosgens bei der thermischen Zersetzung des Tetrachlorkohlenstoffs zu untersuchen und quantitativ festzulegen, wurden Tetrachlorkohlenstoffdämpfe mittels Luft in einem Glasrohr über eine Kontaktsubstanz bei den verschiedensten Versuchsbedingungen geleitet. Durch gründliche Vortrocknung der Luft, die auch von ihrem Kohlensäuregehalt befreit war, wurde der Ausschluß von Feuchtigkeit erreicht und somit die störende Salzsäurebildung und die Entstehung von Kondenswasser, das Phosgen zersetzen kann, verhindert. Die gasförmigen Reaktionsprodukte wurden in einem mit pulverförmigem Antimontrisulfid beschickten U-Rohr von Chlordinen befreit und traten darauf in zwei Waschflaschen mit je 70–75 ccm einer gesättigten, wässrigen Lösung von Anilinwasser ein. Nach der Gleichung



erfolgt hier die Bindung des Phosgens als unlöslicher Diphenylharnstoff neben dem leicht auswaschbaren Anilinchlorhydrat. Die Behandlung und Wägung der so erhaltenen Niederschläge erfolgte nach dem zuerst von Kling und Schmutz⁴⁾ beschriebenen Verfahren. Ihre Identität mit Diphenylharnstoff wurde nach den bekannten Methoden sichergestellt. Übereinstimmende Resultate liefert auch beim Tetrachlorid die Verseifung des aus ihm hervorgehenden Phosgens durch 6% warme Kalilauge und Titration des so gebundenen Chlors nach Mohr.

Die Gasgeschwindigkeit wurde mit Hilfe eines Aspirators geregelt und betrug mit wenigen später zu erörternden Ausnahmen 15 l pro Stunde.

Zunächst wurde die Bildung des Phosgens beim Überleiten von Tetrachlorkohlenstoff mittels Luft über oxydiertes Kupfer in Form von Drahtnetzrollen untersucht. Aber erst nach zahlreichen Versuchen, in denen der Tetrachlorkohlenstoff und seine Reaktionsprodukte mit dem Metallkontakt längere Zeit in Berührung gekommen waren, gelang es bei 450°, ein Optimum der Phosgenbildung aus Tetrachlorid mit 13,64 Gew.-% der theoretischen Ausbeute festzustellen. Ein äußerer Befund des Metallkontakte (A) ergab, daß seine Oberfläche in Kupferchlorid und geringe Teile von Kupferchlorür umgewandelt war. Leitet man nämlich Tetrachlorkohlenstoff bei 450° über einen frischen, nicht angegriffenen Kupferoxydkontakt, so entsteht zunächst kein Phosgen, dagegen bildet sich Kupferchlorid; es werden also die Reaktionsprodukte der thermischen Tetrachlorkohlenstoffzersetzung zunächst zur Bildung des Metallchlorides verbraucht. Je mehr diese Metallchloridbildung fortschreitet, desto größer werden die Phosgenausbeuten, bis schließlich bei starker Chlorierung des Metallkontakte ein Maximum der Ausbeute eintritt. Es lag nahe, zur Prüfung dieser Annahme reines, entwässertes Kupferchlorid als Kontaktsubstanz zu verwenden. Tatsächlich lieferte dieses sofort bei 450° gleichbleibende Phosgenausbeuten mit 13,01% Phosgen.

Aber auch auf anderem Wege gelang der Beweis obiger Annahme. Es wurde frisches, gekörntes Kupferoxyd, das durch mehrmalige Reduktion mit Leuchtgas und nachfolgender Oxydation im Luftstrom bei 450° aufgelockert war, durch Überleiten einer chlorierenden Verbindung bei 450° solange behandelt, bis dieser Kontakt (B) einen Gehalt von etwa 20% Chlor aufwies, der mit dem Chlorgehalt von A ungefähr gleich war. Wurde nunmehr über den stark chlorierten Kontakt B Tetrachlorid mittels Luft bei 450° geleitet, so ergaben sich sofort gleichbleibende Phosgenausbeuten aus dem Tetrachlorkohlenstoff im Betrage von etwa 14,15 Gew.-% der Theorie.

Um den Einfluß des Verhältnisses Luftmenge : Tetrachlorkohlenstoffmenge festzustellen, wurden etwa je 0,6 g Tetrachlorkohlenstoff bei 450° in Gegenwart wechselnder Mengen Luft, die je nach Bedarf teils durch die Tetrachlorkohlenstoffflasche, teils durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure angesaugt wurde, über einen stark chlorierten Kupferoxydkontakt geleitet. Tabelle 1 zeigt die erhaltenen Resultate und die Feststellung, daß das Optimum von 13,54 Gew.-% der theoretischen Ausbeute an Phosgen bei einer Luftmenge von 15 l pro Stunde liegt.

Nachdem also festgestellt war, daß die Phosgenbildung aus der thermischen Zersetzung des Tetrachlorkohlenstoffs in Gegenwart von Kupferoxyd mit der Versuchsdauer, d. h. mit der dabei auftretenden Chlorierung des Kupferoxyds bis zu einem von der Temperatur abhängigen Maximalwert fortschreitet und nachdem ferner festgestellt war, daß eine Luftmenge von 15 l pro Stunde die gleichen günstigen Ausbeuten an Phosgen ergab, wurden die nachfolgenden Versuche über einen stark chlorierten Kupferoxydkontakt bei der eben an-

Tabelle 1.
s = etwa 0,6 g CCl_4 .

Luftmenge pro Stunde in Litern	Phosgenausbeute in Gew.-%
0,75	0,00
1,50	2,21
5,00	8,71
15,00	13,54
25,00	7,75

gegebenen Strömungsgeschwindigkeit ausgeführt. Um die Abhängigkeit der Phosgenbildung aus Tetrachlorkohlenstoff von der Temperatur nachzuweisen, wurden die folgenden Versuche unternommen (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2.
(T = 200–650°)
Strömungsgeschwindigkeit 15 l/std.

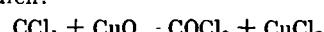
1 Temperatur Grad	2 angew. Gramm CCl_4	3 gef. Diphenylharn- stoff in Gramm	4 gef. COCl_2 in Gramm	5 gef. COCl_2 in Gew.-% der Theorie
200	0,5129	0	0	0
250	0,6325	0,0210	0,0098	2,40
300	1,6380	0,0849	0,0396	3,76
350	1,4750	0,1062	0,0495	5,22
400	0,5700	0,0980	0,0457	12,46
450	2,5585	0,4814	0,2244	13,64
500	0,8838	0,1592	0,0742	13,05
550	2,2435	0,2568	0,1198	8,30
600	1,8500	0,0637	0,0297	2,50
650	0,4412	0	0	0

Es zeigt sich also, daß die Phosgenbildung in diesem Falle etwas über 200° anfängt, mit 13,64% bei 450° gipfelt, um bei 650° wieder Null zu werden.

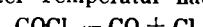
Der bei der Phosgenbildung aus Tetrachlorid benötigte Sauerstoff scheint in der Hauptsache dem Kupferoxydkontakt entnommen zu werden, da ein bei 450° im Stickstoffstrom unternommener Versuch eine Phosgenausbeute von 12,74 Gew.-% der Theorie ergab. Die gänzliche Zersetzung des angewandten Tetrachlorkohlenstoffs in Phosgen gelang bei keiner Versuchsanordnung, in den meisten Fällen waren neben unzersetztem Tetrachlorid noch kleine Mengen von Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Chlor nachzuweisen. Von anderen Zersetzungspunkten des angewandten Tetrachlorkohlenstoffs wurde in einem Falle bei Temperaturen über 600° Hexachlorkohlenstoff in geringer Menge festgestellt und als solcher identifiziert.

Die Untersuchung eines längere Zeit in Reaktion getretenen Kupferoxydkontaktes ergab, daß dieser neben unverbrauchtem Kupferoxyd reichliche Mengen von Kupferchlorid und wenig Kupferchlorür aufwies.

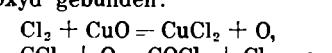
Die Reaktion wird demnach in der Hauptsache nach folgenden Gleichungen verlaufen:



Nach W. Nernst⁵⁾ sowie Bodenstein und Dunant⁶⁾ zersetzt sich Phosgen bei erhöhter Temperatur nach der Gleichung:

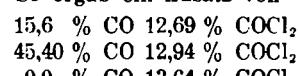


Das dabei auftretende Chlor wird im vorliegenden Falle vom überschüssigen Kupferoxyd gebunden:



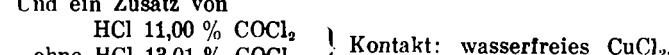
Ebensowenig wie der Ersatz des Luftsauerstoffes durch Stickstoff eine wesentliche Verminderung der Maximalausbeute an Phosgen bei 450° bewirkt, ist dies der Fall, wenn man dem Tetrachlorkohlenstoffluftgemisch Kohlenoxyd oder Salzsäure beimengt.

So ergab ein Zusatz von



Kontakt: stark chloriertes CuO.

Und ein Zusatz von



Kontakt: wasserfreies CuCl₂.

3. Nachdem festgestellt war, daß das stark chlorierte Kupferoxyd als Kontaktsubstanz besonders günstig auf die Phosgenbildung aus Tetrachlorkohlenstoff einwirkt, lag es nahe, auch andere Metallchloride in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Die dabei er-

⁵⁾ Göttinger Nachr. 1916, Heft 1, 31.

⁶⁾ Z. f. phys. Ch. 437 [1908].

haltenen Resultate, denen auch die Untersuchung mit reinem Kupferchlorid noch einmal beigefügt ist, sind in Tabelle 3 angegeben. Um den Kontaktinhalt der Glasmöhre locker zu erhalten, wurden den Metallchloriden (1 Teil) größere Tonellerscherben (2 Teile) beigemengt. Sämtliche Chloride waren wasserfrei, die von Magnesium, Zink und

Aluminium wurden durch Erhitzen der betreffenden wasserhaltigen Verbindungen im Hemptelofen auf 200° überwiegend in Oxychloride umgewandelt. Der Transport der CCl_4 -Dämpfe geschah, wie immer bei vorliegender Arbeit, durch Luft, die vom Aspiratorgefäß durch die ganze Apparatur durchgesaugt wurde.

Tabelle 3.
 $s = 0,6 \text{ g } CCl_4$.
Strömungsgeschwindigkeit 15 l/std.

Temp. Grad	Kontakt												
	KCl	BaCl ₂	basisches			ThCl ₄	CeCl ₃	CuCl	CuCl ₂	MnCl ₂	PbCl ₂	FeCl ₂	FeCl ₃
			MgCl ₂	AlCl ₃	ZnCl ₂								
geben Gewichtsprozente $COCl_2$ der theoretischen Ausbeute													
120						Spuren	0						
150						2,83	0						
200								5,08					
250													
300	0	0,73	0,35	0,54	0,52	4,26	1,75	11,10	1,96	0	0		
360													
450	0	4,49	2,09	3,68	3,56	8,53	2,68	6,83	13,01	4,00	2,55	10,08	*
600	1,96	4,55	1,25	Spuren	0,30	2,72	*	0	3,24	8,12	3,73	5,83	
750										4,77		1,47	

* Abbruch der Versuche, weil zu große Chloorentwicklung eintrat.

** Bei dieser Temperatur tritt sehr leicht eine Verstopfung ein. Trotzdem gelang es, einmal einen Versuch durchzuführen.

Aus der Tabelle 3 geht hervor, daß einzelne Chloride eine höhere Phosgenausbeute liefern wie der stark chlorierte Kupferoxydkontakt, z. B. wasserfreies Eisenchlorid, ferner, daß in einigen Fällen die Phosgenbildung bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen beginnt, z. B. bei Thoriumchlorid und Eisenchlorid bei 120°. Sie erstreckt sich bei einzelnen Chloriden aber auch auf höhere Temperaturen (Manganchlorid und Eisenchlorür bei 750°).

Es sei jedoch betont, daß es sich bei vorliegenden Versuchen nicht wie bei der schon früher erwähnten Arbeit von Bodenstein und Dunant um Gleichgewichtszustände handelt, sondern, daß

lediglich unter ganz bestimmten Versuchsverhältnissen auftretende Phosgenmengen festgestellt wurden.

4. Da der erhitzte Tetrachlorkohlenstoff unter Umständen auch mit den verschiedensten Substanzen in Berührung kommen und dabei das gefährliche Phosgen bilden kann, erschien es weiterhin angebracht, das Tetrachlorid auch auf eine Anzahl praktisch in Frage kommender Substanzen einwirken zu lassen. So wurden Glas, Tonerscherben, Kohle verschiedener Art, Sand, Ziegelsteinbrocken und Eisen untersucht und die sich so ergebenden Werte in Tabelle 4 aufgezählt.

Tabelle 4.
 $s = 0,6 \text{ g } CCl_4$.
Strömungsgeschwindigkeit 15 l/std.

Temperatur Grad	Kontaktmassen							
	leere Glasmöhre	Glaskugeln	Tonscherben	Kokosnußkohle	Gaskoks	Seesand	Ziegelsteinbrocken	Eisennägel
geben Gewichtsprozente $COCl_2$ der theoretischen Ausbeute								
270								
300								
360								
420								
450	0			1,40				
470								
530								
600	3,41	Spuren	1,29	5,83				
640								
750	6,10		5,49					

Aus der Tabelle 4 geht hervor, daß alle untersuchten Substanzen auch bei Abwesenheit von spezifischen und günstig wirkenden Kontaktten lediglich durch die glühende Materie mehr oder weniger Phosgen in Berührung mit Tetrachlorkohlenstoff hervorbringen. Dabei ist interessant, daß das Tetrachlorid-Luftgemisch schon beim Durchleiten durch eine erhitzte Glasmöhre bis zu 6,10 % Phosgen liefert. Die von Schützenberger⁷⁾ festgestellte Phosgenbildung, dadurch entstanden, daß Tetrachlorkohlenstoff gemeinsam mit Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd über erhitzen Bimsstein durch eine Röhre geleitet wird, ist also nicht an die Mitwirkung dieser Kohlenoxyde gebunden, was ja nach dem bisher gekennzeichneten Verhalten des Tetrachlorids nicht wundernehmen kann. Bei Verwendung einer im Hemptelofen durch Erhitzen von Empyreuma befreiten Faulbaumkohle gelang es in einer Versuchsreihe von 2,05 Gew.-% auf 6,15 Gew.-% der theoretisch möglichen Phosgenbildung zu kommen;

unter anderm durch lebhafte Steigerung des Durchgangstemos von $\frac{3}{4}$ l Luft auf $1\frac{1}{2}$ l in einer Minute. Je dichter und zusammenhängender die Kohlenschicht war, je lebhafter das Aufglühen der Kohlenstücke, um so bessere Phosgenausbeuten ergaben sich in diesem Falle.

II.

Da der Tetrachlorkohlenstoff bei seiner unvollkommenen Verbrennung so erhebliche Mengen an Phosgen liefert hatte, wurden auch die anderen gechlorten Methan-, Athan- und Athylenverbindungen in den Bereich der Untersuchung gezogen. Zunächst unterlag das Chloroform einer Prüfung, von dem, wie schon früher erwähnt, Wicker und andere festgestellt hatten, daß es in Berührung mit heißen Flammen Phosgen bildet. Bei der unvollkommenen Verbrennung der Methan-, Athan- und Athylenchloride mit Wasserstoffmengen, welche die Kondensation des sich bildenden Wassers im Reaktionsraum verhindern werden, da Phosgen in Berührung mit flüssigem Wasser

⁷⁾ C. r. 66, 747.

bekanntlich zersetzt wird⁸). Dies wurde erreicht durch Einführung einer genügend langen Chlorcalciumröhre in die Abkühlungszone des Reaktionsraumes. Die Versuchsbedingungen waren im übrigen dieselben wie sie bereits beim Tetrachlorkohlenstoff beschrieben wurden. Die so beim Chloroform erhaltenen Werte zeigt Tabelle 5.

Tabelle 5.
(T = 350—625 °)
Strömungsgeschwindigkeit 15 l/std.
Kontakt: stark chloriertes CuO.

Temp. Grad	angew. Gramm CHCl ₃	gef. Diphenyl- harnstoff in Gramm	gef. COCl ₂ in Gramm	gef. COCl ₂ in Gew.-% der Theorie
300	0,4460	0	0	0
350	1,1480	0,0610	0,02845	2,99
400	2,2500	0,1911	0,0891	4,78
450	1,2970	0,2080	0,0970	9,03
500	0,8085	0,1275	0,0595	8,88
550	0,7190	0,0395	0,0184	3,09
600	1,1570	0,0100	0,0047	0,49
625	1,8395	0	0	0

• Ebenso wurden Methan-, Äthan- und Äthylenchloride in Gegenwart eines stark chlorierten Kupferoxydkontaktes im Luftstrom der teilweisen Verbrennung unterworfen und gleichfalls die Phosgenausbeuten (s. Tabelle 6) festgestellt.

Tabelle 6.
(T = 450 °)
Strömungsgeschwindigkeit 15 l/std.

Verbindungen	angew. Menge in Gramm	gef. Diphe- nylharnstoff in Gramm	gef. COCl ₂ in Gramm	gef. COCl ₂ in Gew.-% d. Theorie
Methane	$\begin{cases} \text{CH}_3\text{Cl}_2 \\ \text{CH}_3\text{Cl} \end{cases}$	$\begin{cases} 2,8305 \\ 3,1340 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,2270 \\ 0,0705 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,1059 \\ 0,0329 \end{cases}$
Äthylen	$\begin{cases} \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 \\ \text{C}_2\text{HCl}_3 \\ \text{C}_2\text{Cl}_4 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,1875 \\ 0,7540 \\ 0,8990 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,0625 \\ 0,0550 \\ \text{Spuren} \end{cases}$	$\begin{cases} 0,0292 \\ 0,0256 \\ \text{Spuren} \end{cases}$
Äthane	$\begin{cases} \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4 \\ \text{C}_2\text{HCl}_3 \\ \text{C}_2\text{Cl}_6 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,6795 \\ 1,9945 \\ 3,5567 \\ 1,8866 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,0345 \\ \text{Spuren} \\ \text{Spuren} \\ \text{Spuren} \end{cases}$	$\begin{cases} 0,0161 \\ \text{Spuren} \\ \text{Spuren} \\ \text{Spuren} \end{cases}$

• Wurde der damaligen hohen Kosten und der Schwierigkeit der Versuchsdurchführung wegen nur einmal bestimmt und führte zu obiger, annähernder Wertbestimmung.

Wie aus Tabelle 5 und 6 hervorgeht, erreicht die pyogene Phosgenbildung aus Chloroform ebenfalls ein Maximum bei 450 °, wenn ein stark chlorierter Kupferoxydkontakt angewandt wird. Dagegen bleiben die Phosgenausbeuten bei den anderen untersuchten Chlorverbindungen mit Ausnahme des Trichloräthylen unter dem Optimum, das das Chloroform aufweist, zurück. Schon die Vorproben auf Phosgen, die durch Einführung eines glühenden Kupferdrahtes in die Dämpfe der zu untersuchenden chlorierten Kohlenwasserstoffe vorgenommen wurden, hatten erkennen lassen, daß Chloroform starken, Methylenchlorid, Di- und Trichloräthylen, sowie Äthylenchlorid deutlichen, Perchloräthylen, Tetra-, Penta- und Hexachloräthan schwächeren Phosgeneruch ergaben.

III. Phosgenzersetzung.

Das sich bei der unvollkommenen Verbrennung der erwähnten chlorierten Kohlenwasserstoffe bildende Phosgen wird bei den höheren Versuchstemperaturen zersetzt, wenn Versuchsdauer und Gasgeschwindigkeit den Eintritt des Gleichgewichtszustandes bedingen, wie dies unter anderm bereits von Nernst sowie Bodestein und Dunant festgestellt wurde. Da bei den vorliegenden Versuchsanordnungen der Eintritt eines Gleichgewichtszustandes nicht immer gewährleistet war, wurde die Zersetzung des Phosgens an sich bei der in vorliegender Arbeit üblichen Gasgeschwindigkeit und den sonstigen Versuchsbedingungen geprüft.

Zunächst wurde durch einen Versuch festgestellt, daß das Phosgen ebenso wie der Tetrachlorkohlenstoff in Berührung mit frischem

⁸) Delpine, C. 1920, IV, 112.

gekörnten Kupferoxyd, das, wie schon früher erwähnt, in besonderer Weise aufgelockert war, die Kontaktsubstanz chloriert, so daß das Phosgen z. B. bei einer Temperatur von 450 ° anfänglich völlig zersetzt wird. Wird dann bei längerer Versuchsdauer der Kontakt auf diese Weise stark chloriert, so ergibt sich, daß im Mittel 19,03 Gew.-% des durchgeleiteten Phosgens wieder aufgefangen werden. Wurde dagegen ein solches Phosgen-Luftgemisch bei der üblichen Gasgeschwindigkeit von 15 l/std bei einer Temperatur von 450 ° über einen zweiten vorher auf andere Weise stark chlorierten Kupferoxydkontakt geleitet, so ergab sich ohne weiteres, daß ebenfalls 19,01 Gew.-% der durchgesandten Phosgenmenge diesen Kontakt unzersetzt passierten.

Wie sehr die Gasgeschwindigkeit die Phosgenbildung und -zersetzung beeinflußt, zeigt eine weitere Untersuchung, bei der reines Phosgen mit Luft gemischt, unter denselben schon früher angegebenen Versuchsbedingungen eine leere erhitzte Glasküvette passierte (Gasgeschwindigkeit 15 l/std). Dabei wurde gefunden, daß

COCl₂ bei 450 ° zu 55,86 Gew.-%
„ 600 ° „ 21,05 Gew.-%
und „ 750 ° „ 6,59 Gew.-%

unzersetzt blieb.

Während also bei geringer Gasgeschwindigkeit, die einen Gleichgewichtszustand ermöglicht, das Phosgen schon bei beispielsweise etwa 600 ° bis zu 91 % zersetzt wird, verfallen bei größerer Gasgeschwindigkeit, wie sie die vorliegenden Versuche erforderten, bei derselben Temperatur erheblich geringere Mengen von Phosgen der Zersetzung.

Zusammenfassung.

1. Bei der pyrogenen Zersetzung der chlorierten Methan-, Äthan- und Äthylenverbindungen in Gegenwart von Kupferoxyd, Metallchloriden oder Substanzen verschiedensten Charakters bildet sich stets mehr oder weniger Phosgen, wenn bei einem Temperaturintervall von 120—750 ° gearbeitet wird.

2. Am größten war die Phosgenausbeute beim Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von wasserfreiem Eisenchlorid; hier können bei 250 ° bis zu 25,41 Gew.-% der theoretisch möglichen Phosgenbildung auftreten. Für hohe Ausbeuten dieser Art liefern ganz allgemein Metallchloride günstige Kontaktkörper.

3. Auch das Chloroform führt bei seiner thermischen Zersetzung in Gegenwart von stark chloriertem Kupferoxyd zu reichlicheren Mengen von Phosgen, so bei 450 ° bis zu 9,03 Gew.-% der Theorie.

[A. 81.]

Wirtschaftslehre für Chemiker¹⁾.

Von Dr. H. KRETZSCHMAR, Dresden.

(Eingeg. 1.4. 1924.)

Im Anschluß an die vorjährige Diskussion in Hamburg über die Notwendigkeit intensiver Pflege des chemisch-technologischen Unterrichts möchte ich auf die bedenklichen Lücken in der angewandten Chemie aufmerksam machen, deren Erkenntnis zur Forderung einer Wirtschaftschemie oder einer Wirtschaftslehre für Chemiker geführt hat. Ich knüpfe an die Worte von C. Duisberg an, der bereits im Jahre 1897 die Notwendigkeit betonte, dem angehenden Chemiker einen Überblick über die Rohstoffe, Apparate und Verfahren der chemischen Industrie zu geben, um ihm den Unterschied zwischen Laboratoriumsverfahren und der Arbeit im großen Maßstab klarzumachen. Duisberg hat nun im vorigen Jahre diesen Satz dadurch ergänzt, daß er ausführte, der Chemiker möge neben seiner chemisch-technologischen Ausbildung auch Nationalökonomie in seinen Studienkreis einbeziehen, um das heute unerlässliche Eindringen in die wirtschaftliche Seite chemischer Prozesse zu ermöglichen. Ob es nun gelungen ist, seit Einführung des technologischen Unterrichts den gewünschten Gesamtüberblick über die Rohstoffe, Apparate und Verfahren der chemischen Technik herzustellen, das darf wohl mit gutem Recht bezweifelt werden. Hier lagen bisher Schwierigkeiten vor, die uns allen ja wohlbekannt sind, und auf die ich nicht näher einzugehen brauche. Um so erfreulicher ist es aber, wenn aus der Industrie selbst die Anregung kommt, der Chemiker möge eine wirtschaftswissenschaftliche Ausbildung erfahren. Denn mit dieser Forde-

¹⁾ Die folgenden Ausführungen auf der Herbstversammlung in Jena in der Fachgruppe für chemisch-technologischen Unterricht haben inzwischen weitgehende Zustimmung sowohl von chemisch-wissenschaftlicher Seite, vgl. z. B. Bernthsen, Z. f. ang. Ch. 87, 144 [1924], als auch von wirtschaftswissenschaftlicher Seite erfahren. Prof. Harms, Kiel, der Direktor des Instituts für Weltwirtschaft und Seeverkehr, unterstützt diese Bestrebungen durchaus, nur sind zurzeit die erforderlichen staatlichen Mittel nicht verfügbar.