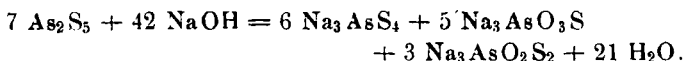


Diesem Umstande Rechnung tragend, glauben wir, dass Gleichung 1. mit 5 multiplicirt und mit Gleichung 2. dann zu folgendem Ausdruck combinirt werden muss:



Die Gleichung würde ähnlich lauten, wenn man an Stelle des Pentasulfides ein Gemisch von Trisulfid und Schwefel anwendet. Wenn auch ein solches Schema den erhaltenen Mengen der einzelnen Salze entsprechen würde, so kann es doch nur als ein rein speculatives betrachtet werden.

Da in keinem Falle die Ausbeuten die von den Gleichungen erforderten Beträge erreichen, so müssen wir das Problem als einen complexen Fall von Massenwirkung ansehen, wobei die relativen Mengen Functionen der Temperatur, der Concentration und der anderen Bedingungen sind.

Auch an dieser Stelle möchte ich meinen Dank für die werthvolle Unterstützung aussprechen, welche Hr. Dr. Mc Cay meiner Untersuchung hat zu Theil werden lassen.

Princeton, N. J., U. S. A., 9. Mai 1901.

### 334. F. Ullmann und A. Fornaro: Ueber die Herstellung des Phosphoroxychlorides.

(Eing. am 13. Juni 1901; mitgeth. i. d. Sitzung am 24. Juni v. Hrn. O. Diels.)

Gelegentlich der Darstellung von Phosphoroxychlorid nach der schönen von E. Derwin<sup>1)</sup> aufgefundenen Methode empfanden wir den Uebelstand, dass beim Eintragen von gepulvertem Kaliumchlorat in das, in einer Retorte befindliche Phosphortrichlorid beim jedesmaligen Oeffnen des Stopfens Dämpfe von Phosphortrichlorid entweichen, was das Einfüllen sehr unangenehm machte. Wir versuchten deshalb, diesen Uebelstand abzuändern und glauben im Interesse der Fachgenossen zu handeln, wenn wir unser Verfahren kurz mittheilen. Derwin gab bereits an, dass bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf gesiebtes Kaliumchlorat die Reaction äusserst heftig verläuft, [indem sogar kleine Explosionen unter Feuererscheinung auftreten. Dies kann man aber, wie wir gefunden haben, vollständig vermeiden, wenn man das gepulverte Kaliumchlorat mit etwas Phosphoroxychlorid überschichtet, also dieselbe Methode anwendet, die Graebe<sup>2)</sup> für die Herstellung des Phosphortrichlorides empfohlen hat.

Die Reaction selbst kann man sehr gut durch die raschere oder langsamere Hinzugabe des Phosphortrichlorids regeln. Das so dar-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 97, 576 [1883].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 650 [1901].

gestellte Phosphoroxychlorid ist direct völlig farblos und rein und enthält auch keine Chloroxyde.

Die Oxydation des Phosphorchlorids kann sowohl mittels Natriumchlorat als auch durch Kaliumchlorat vorgenommen werden. Hauptbedingung für das gute Gelingen der Reaction ist aber, dass sowohl der Apparat als auch das Oxydationsmittel völlig trocken ist. Sollte dies nämlich nicht der Fall sein, so tritt beim Uebergiessen des Kaliumchlorats mit Phosphoroxychlorid heftige Gasentwicklung unter Gelbfärbung des Phosphoroxychlorids ein (Chloroxyde) und die ersten Tropfen Phosphortrichlorid reagiren mit den Chloroxyden unter explosionsartiger Heftigkeit. Eine ganz geringe Färbung der Masse ist fast nicht zu vermeiden, und für den Fall, dass grössere Mengen von Chloroxyden auftreten sollen, kann man dieselben mittels eines Glasrohres, das man durch die obere Kühleröffnung in den Ballon steckt, leicht herausblasen.

Was endlich die Ausföhrung der Operation selbst anbelangt, so wurden 16 g fein gepulvertes, trocknes Kaliumchlorat in einen Rundkolben von ca. 100—150 ccm Inhalt geschüttet, mit 20 g Phosphoroxychlorid überschichtet und mit einem weiten Kugelkühler versehen. In diesen Rückflusskühler steckt man einen Tropftrichter mit langem Stiel, der 50 g Phosphortrichlorid enthält und ganz lose auf dem oberen Ende des Kühlers ruht. Lässt man nun das Chlorid langsam hinzutropfen, so bewirken die ersten Tropfen eine lebhaftc Reaction, die schwach gefärbte Flüssigkeit geräth in lebhaftes Sieden und entfärbt sich. Man kann nun das Phosphorchlorid etwas rascher hinzufliessen lassen und destillirt, nachdem die Reaction beendigt ist, das gebildete Phosphoroxychlorid im Oelbade ab. (Temperatur des Bades 150°.) Dasselbe ging bei nochmaliger Destillation zwischen 104.5 und 105.5° bei 724 mm über. (Ausbeute 72.5 g, Theorie 75.8 g.)

Bei einem anderen Versuch, bei dem 33 g Kaliumchlorat mit 20 g Phosphoroxychlorid überschichtet und im Verlauf von 30 Minuten 100 g Phosphortrichlorid zugegeben wurden, betrug die Ausbeute 126.8 g, während die Theorie 131.6 g verlangt.

Aus 16 g Natriumchlorat, 16.5 g Phosphoroxychlorid und 52 g erhielten wir 72.2 g reines Product (Theorie 74.5 g).

Sollte bei der Rectification des so dargestellten Phosphoroxychlorids dasselbe in Folge Gegenwart geringer Mengen Phosphortrichlorid keinen scharfen Siedepunkt zeigen, so kann man durch Hinzugabe geringer Mengen von Chlorat in den Destillirballon das unveränderte Phosphortrichlorid leicht noch in Phosphoroxychlorid überführen.

Genf, den 2. Juni 1901. Universitätslaboratorium.