Kohlenoxydverbindungen der Nichtmetalle I

Darstellung und Eigenschaften von Carbonylselenid

Von OSKAR GLEMSEK und TEUT RISLER¹

Aus dem Institut für anorganische Chemie und Elektrochemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. **3b**, 1–6 [1948]; eingegangen am 3. März 1947)

Leitet man Kohlenoxyd bei 780°² über Selen, dann entsteht Carbonylselenid. Die Ausbeute steigt mit erhöhter Strömungsgeschwindigkeit des Kohlenoxyds. Eine neue Darstellungsweise nach

wird beschrieben und die Abhängigkeit der Ausbeute von der Reaktionstemperatur studiert. Bei 219° und konstantem Durchsatz von 1,75 l COCl₂/Stde. wird ein Ausbeutemaximum von 36% COSe gefunden. Das bei der Reaktion entstehende Aluminiumchlorid wirkt autokatalytisch auf den Ablauf der Reaktion ein.

Die Dampfdrucke des COSe werden durch die Tensionsgleichung $\log p_{\text{mm}} = -1149,8/T + 7,4527$ wiedergegeben. Sdp. — 21,7°; Schmp. — 124,4°; mittlere molare Verdampfungswärme: 5260 cal; Troutonsche Konstante: 20,9; Litergewicht bei 0,0°: 4,8272 g; Dielektrizitätskonstante $\epsilon_0 = 3,52$ (COSe flüss.); Dipolmoment $\mu = 0,59 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. Die Löslichkeit in Phosgen bei — 44,0 und — 32,5° wird durch Dampfdruckmessungen verfolgt und eine Methode zur dielektrischen Bestimmung des COSe-Gehalts in Phosgen angegeben.

Das Verhalten des COSe gegenüber Säuren und Basen sowie oxydierenden Substanzen wird ermittelt. An porösen Körpern zerfällt COSe gegebenenfalls vollständig in Kohlenoxyd und Selen. Ganz trockenes COSe ist längere Zeit haltbar; in Gegenwart von Feuchtigkeit und Licht ist es wenig beständig, der Zerfall kann aber durch Phosgenzusatz gehemmt werden.

Über Versuche zur Darstellung von Carbonylselenid berichtet erstmalig Besson³. Während er aus Schwefelwasserstoff in flüssigem Phosgen bei 220° im Einschlußrohr Carbonylsulfid erhielt, gelang ihm die analoge Reaktion mit Selenwasserstoff nicht. v. Bartal⁴ leitete gasförmiges Phosgen bei Rotglut über Cadmiumselenid; es entstand ein selenhaltiges Gas, das er bei — 80° nicht verflüssigen konnte. Auch Berthelot⁵ konnte beim Erhitzen von Selen mit Kohlenoxyd im Rohr ein selenhaltiges Gas nachweisen. Pearson und Robinson⁶ änderten die Methode von Berthelot ab, indem sie Kohlenoxyd über erhitztes Selen strömen ließen, wobei die Reaktion nach $\text{CO} + \text{Se} \rightarrow \text{COSe}$ mit einer Ausbeute von etwa 4% eintrat. Sie charakterisierten Carbonylselenid als ein farbloses, übelriechendes Gas, das bei 22,9°/725 mm siedet und bei — 122,1°

zu schneeweißen Kristallen erstarrt. Purcell und Zahoorbux⁷ bestätigten diese Angaben; die von Pearson und Robinson angegebenen Dampfdruckwerte wurden von ihnen korrigiert. Sie fanden außerdem, daß die Ausbeute an Carbonylselenid durch Verwendung von Quarz- statt Glas- oder Porzellengefäßen erhöht wird. Weiterhin studierten sie den katalytischen Einfluß der verschiedenen Selenmodifikationen auf den Zerfall des Carbonylselenids bei 120 bis 140° und stellten fest, daß die Zerfallsgeschwindigkeit durch β -Selen am stärksten beeinflusst wird.

Wir bedienten uns zuerst der Vorschrift von Pearson und Robinson⁶, um reines Carbonylselenid darzustellen, haben aber dann eine neue Synthese mit wesentlich besserer Ausbeute gefunden.

¹ Diss. Teut Risler, Techn. Hochschule Aachen 1944.

² Alle Temperaturangaben in Celsiusgraden.

³ A. Besson, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **122**, 140 [1896].

⁴ A. v. Bartal, Chemiker-Ztg. **30**, 1044 [1906].

⁵ M. Berthelot, Ann. chim. physique **22**, 303 [1901].

⁶ T. G. Pearson u. P. L. Robinson, J. chem. Soc. [London] **1932**, 652.

⁷ R. H. Purcell u. F. D. Zahoorbux, J. chem. Soc. [London] **1937**, 1029.

I. Darstellung des Carbonylselenids

a) Aus Kohlenoxyd und Selen

Das aus 100-proz. Ameisensäure und konz. Schwefelsäure bei etwa 80° entwickelte Kohlenoxyd wird durch 50-proz. Kalilauge geleitet, mit Ätzkali, Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd getrocknet und durch einen Strömungsmesser (Rota) über Selen geführt, das in einem Quarzkolben auf 780° erhitzt wird. Anschließend passiert das Gas verschiedene Kondensationsgefäße, die mit Eis, fester Kohlensäure und flüssiger Luft gekühlt werden. Das mit flüssiger Luft erhaltene Kondensat wird in einer Hochvakuumapparatur nach Stock fraktioniert; an Hand der Dampfdrucke wird die Reinheit festgestellt.

Zur Bestimmung der Ausbeute an Carbonylselenid wird das Gasmisch durch eine Glasbirne von bekanntem Volumen geleitet. Die Zersetzung mit 2-n. Natronlauge nach

ist nach etwa 15 Min. beendet. Danach gibt man die Lösung in ein Becherglas, leitet Luft ein⁸ und erhitzt, worauf sich schwarzes, elementares Selen abscheidet. Nach dem Abkühlen wird filtriert, mit Wasser und anschließend mit Methylalkohol gewaschen, bei 105° getrocknet und das Selen gewogen.

In Übereinstimmung mit Purcel und Zahoorbux⁷ beobachteten wir, daß bei Verwendung von Quarz- anstatt Glasgefäßen die Ausbeute etwas gesteigert wird. Eine weitere Steigerung der Ausbeute erzielten wir durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit des Kohlenmonoxyds (Tab. 1).

Strömungsgeschw. l/Stde.	Ausbeute an COSe in Vol.-% bei Verwendung von	
	Supremaxglas	Quarzglas
5	6,42	6,83
15	9,05	9,84

Tab. 1. Abhängigkeit der Ausbeute an COSe vom Material des Reaktionsgefäßes und der Strömungsgeschwindigkeit.

b) Aus Aluminiumselenid und Phosgen

Da die Ausbeute bei der Darstellung aus Kohlenoxyd und Selen unbefriedigend ist, versuchten wir, das Carbonylselenid durch Überleiten von gasförmigem Phosgen über erhitztes Aluminiumselenid nach

zu gewinnen.

⁸ Diese Methode ist nach unseren Erfahrungen nur bei kleinen Mengen Selen geeignet.

⁹ H. G. Grimm u. H. Metzger, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1356 [1936].

Darstellung von Aluminiumselenid:

Aluminiumselenid wird durch Zünden eines Gemisches von 1 Tl. Aluminium mit 7 Tln. rotem Selen mit Magnesiumband dargestellt⁹. Nach unseren Erfahrungen ist es zweckmäßig, das Gemisch vor der Zündung über Nacht über Phosphorpentoxyd stehen zu lassen, da sonst nicht ein fester Kuchen von Aluminiumselenid, sondern ein griesliges Produkt¹⁰ entsteht. Besser stellt man Aluminiumselenid her, wenn man stöchiometrische Mengen von Aluminium und rotem Selen gut vermischt und die Mischung in ein evakuiertes Bombenrohr einschmilzt. Durch vorsichtiges Erhitzen mit freier Flamme kommt bei beginnender Rotglut die Reaktion mit heller Lichterscheinung in Gang und schreitet langsam durch die ganze Masse fort. Das erhaltene Produkt entwickelt mit Salzsäure stürmisch Selenwasserstoff und ist nach Debye-Scherrer-Aufnahmen identisch mit dem nach dem ersten Verfahren gewonnenen.

Reinigung von Phosgen: Das der Bombe entnommene Phosgen wird durch konz. Schwefelsäure und über Phosphorpentoxyd geleitet, in einem Eisbad kondensiert und im Hochvakuum bis zur Konstanz der Dampfdrucke fraktioniert.

Apparatur und Versuchsmethodik:

In einem Röhrenofen, der durch einen Spannungsregler auf konstanter Temperatur gehalten wird, befindet sich ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glas, dessen eine Seite mit einem Gefäß für das Phosgen verbunden ist, die andere Seite ist über zwei Kondensationsgefäße an die Hochvakuumapparatur angeschlossen. Das Reaktionsrohr wird mit zerkleinertem Aluminiumselenid gefüllt und 12 Stdn. bei 350° im Hochvakuum ausgeheizt¹¹. Dann wiegt man gereinigtes Phosgen in ein Wägegefäß nach Stock¹² ein und destilliert es in das oben beschriebene Gefäß. Dieses wird durch ein Kältebad auf eine bestimmte Temperatur gebracht, die Kondensationsgefäße werden mit flüssiger Luft gekühlt und die Verbindung aller Gefäße zum evakuierten Reaktionsrohr hergestellt. Das Phosgen streicht über das erhitzte Aluminiumselenid, die Reaktionsprodukte und unverbrauchtes Phosgen werden im ersten Kondensationsgefäß ausgefroren. Je nach Temperatur des Kältebads stellt sich der Dampfdruck des Phosgens ein; je geringer der Dampfdruck, um so länger dauert der Durchsatz des Phosgens, d. h. um so kleiner ist die Strömungsgeschwindigkeit. Zur Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit wird in einem Glaskolben von bekanntem Volumen, der nach dem Reaktionsrohr angebracht ist, bei nicht erhitztem Aluminiumselenid das in 1 Stde. übergegangene Phosgen ausgefroren, hernach verdampfen gelassen und die Menge Phosgen

¹⁰ Selen darf aber vorher nicht für sich getrocknet werden, sonst geht die Reaktion nachher schlecht vonstatten.

¹¹ Bei der Durchführung der Reaktion muß das Vorhandensein von Wasser oder Wasserdampf peinlichst vermieden werden, da aus Aluminiumselenid sonst Selenwasserstoff frei wird.

¹² A. Stock, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 156 [1917].

manometrisch gemessen. Ist im Phosgengefäß alle Substanz verdampft, dann ist der Versuch zu Ende. Mit einer Füllung von Aluminiumselenid können etwa 20 Versuche durchgeführt werden.

Zur Aufarbeitung der Reaktionsprodukte destilliert man alle bei Zimmertemperatur flüchtigen Bestandteile in das zweite Kondensationsgefäß. Als Rückstand hinterbleibt ein unbedeutender roter Beschlag von Selen. Im zweiten Kondensationsgefäß befindet sich unverbrauchtes Phosgen und Carbonylselenid, denn bei einer Badtemperatur von -116° (Alkoholbad) kann reines Carbonylselenid aus dem Gemisch im Hochvakuum abdestilliert werden, der Rest besteht nach Dampfdruckmessungen aus Phosgen.

Bei den Versuchsreihen wurde das im zweiten Kondensationsgefäß befindliche Gemisch von Phos-

Beispiel:

Reaktionstemp. in $^{\circ}\text{C}$	140	180	219	282	331
Phosgeneinsatz g	0,6288	0,7127	0,8093	1,3027	0,9269
Nicht umgesetztes Phosgen g	0,5129	0,4572	0,3013	0,2049	0,0775
Umgesetztes Phosgen g . .	0,1159	0,2555	0,5080	1,0978	0,8494
COSe als COCl_2 berechnet g . .	0,0732	0,1628	0,2908	0,3182	0,1371
Fehlbetrag COCl_2 g	0,0427	0,0927	0,2172	0,7796	0,7123
COSe in g	0,0791	0,1760	0,3346	0,3441	0,1482
Ausbeute an COSe } in %	11,6	22,8	36,0	24,4	14,8

Tab. 2. Versuchsreihe V, Durchsatz 1,75 l COCl_2 /Stde.

Abb. 1.

gen und Carbonylselenid zuerst gewogen (Destillat) und dann in einem Gasabsorptionsgerät, wie es in Orsat-Apparaten verwendet wird, mit Kaliumhypobromitlösung verseift und oxydiert. Zuerst scheidet sich etwas rotes Selen ab, das aber sofort zu Selenit oxydiert wird. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung in einem Becherglas mit konz. Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und bei 70° mit Hydrazinsulfat zu elementarem Selen reduziert. Hierbei darf die selenhaltige Lösung nicht ins Sieden geraten, da sich das schwarze Selen sonst an der Flüssigkeitsoberfläche und der oberen Wand des Becherglases als dünne Haut abscheidet, die nur unter Substanzverlust wieder abgelöst werden kann. Das ausgefällte rote Selen wandelt sich in der Wärme schnell in die schwarze Modifikation um. Nach dem Abkühlen wird filtriert, mit Wasser und Methylalkohol gewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen.

Ausbeute: Der analytisch ermittelte COSe-Gehalt des Destillats wird als Prozentsatz der COSe-Menge in g berechnet, die sich bei Annahme völligen Umsatzes aus dem eingewogenen Phosgen ergibt.

In Abb. 1 sind die Werte des umgesetzten Phosgens als Prozentsatz des eingesetzten Phosgens sowie die Ausbeute an COSe (umgerechnet auf COCl_2) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur eingetragen (in Tab. 2 sind einige Versuchs-

daten der Versuchsreihe V angegeben). Die Ausbeute steigt mit höher werdender Temperatur bis zu einem Maximalwert von 36% bei 219° an und sinkt wieder ab bei weiter steigenden Temperaturen; das umgesetzte Phosgen dagegen nimmt relativ gleichmäßig zu. Die Diskrepanz zwischen umgesetztem Phosgen und gebildetem Carbonylselenid ist in Tab. 2 unter Fehlbetrag COCl_2 aufgenommen. In Abb. 1 ergibt der Unterschied der Werte des umgesetzten Phosgens von den Werten der Ausbeute den Fehlbetrag an COCl_2 direkt in %. Zur Erklärung kann man annehmen, daß das Phosgen einer thermischen Spaltung unterliegt, bzw. daß Nebenreaktionen eintreten etwa nach: $\text{COSe} + 2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{SeCl}_4$; $\text{Se} + 2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{SeCl}_4$, oder daß das COSe seinerseits eine thermische Spaltung erleidet.

Beginnt man einen Versuch mit frischem Aluminiumselenid, so liegt die Ausbeute an Carbonylselenid bei 1–2% (Tab. 3). Der prozentuale Fehlbetrag an COCl_2 , bezogen auf das umgesetzte Phosgen, ist dann am höchsten und sinkt bei weiteren Versuchen auf einen konstanten Wert, während die Ausbeute steigt. Es wird zunächst, wie weiter unten noch dargelegt wird, Aluminiumchlorid gebildet, auch entsteht SeCl_4 , das wir als Sublimationsprodukt am Ende des Rohres nachgewiesen haben. Ist genügend katalytisch wirksames (s. weiter unten) Aluminiumchlorid vorhanden, entsteht mehr Carbonylselenid, und der Fehlbetrag an COCl_2 verringert sich. Je mehr Versuche mit der gleichen Rohrfüllung durchgeführt werden, um so mehr ist am Ende des Reaktionsrohres ein roter Beschlag von Selen wahrzunehmen, der von zersetztem Carbonylselenid herrühren kann. Da Selen den Zerfall von COSe in CO und Se katalysiert⁷, ist bei der

Reaktion auch mit einer Spaltung des Carbonylselenids zu rechnen. Der Prozentsatz nicht umgesetzten Phosgens nimmt nun mit zunehmender Ausbeute an COSe stark ab (Tab. 3); der Fehlbetrag an COCl_2 ist also hauptsächlich durch die Zersetzung des Carbonylselenids bedingt. Temperaturerhöhung bei der Reaktion ergibt stärkeren Zerfall des Carbonylselenids, aber auch des Phosgens¹³, wodurch immer größere Fehlbeträge an COCl_2 sich ergeben müssen, wie auch aus Abb. 1 hervorgeht. Das vom Zerfall des Phosgens stammende Chlor setzt sich weiter zu Aluminiumchlorid bzw. SeCl_4 um; elementares Chlor haben wir nie in den Reaktionsprodukten gefunden.

Versuchsnummer	1	2	3	4	5
Nicht umgesetztes Phosgen in %	90,5	57,3	30,2	26,0	26,0
Umgesetztes Phosgen in %	9,5	42,7	69,8	74,0	74,0
Fehlbetrag Phosgen in % bezogen auf umgesetztes Phosgen	82,1	58,5	64,0	65,2	64,6
Ausbeute an COSe in %	1,7	17,8	25,1	25,7	26,0

Tab. 3. Versuchsreihe II, Reaktionstemperatur 330°, Durchsatz 1,18 l COCl_2 /Stde.

Auffällig ist die Erscheinung, daß bei jeder neuen Beschickung des Rohres mit Aluminiumselenid die Ausbeute an Carbonylselenid zunächst bei 1–2 % liegt (vgl. Tab. 3) und schon nach wenigen Versuchen auf die der Reaktionstemperatur und dem Durchsatz entsprechende Höhe steigt. Mischt man aber dem Aluminiumselenid von vornherein Aluminiumchlorid zu, dann entspricht die Ausbeute schon beim ersten Durchsatz der erwarteten Höhe. Damit ist die katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids bei der vorliegenden Reaktion $\text{Al}_2\text{Se}_3 + 3\text{COCl}_2 \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{COSe}$ erwiesen; der Katalysator bildet sich von selbst bei der Reaktion: es liegt Autokatalyse vor.

Läßt man die Reaktion bei Normaldruck ablaufen, dann ist die maximale Ausbeute an COSe etwa 12%. Nimmt man Aluminiumchlorid als sich im Dampfzustand befindend an, dann ist die Zahl der gasförmigen Molekeln auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung $\text{Al}_2\text{Se}_3 + 3\text{COCl}_2 \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{COSe}$ größer als auf der linken: die Ausbeute liegt bei niederem Druck höher.

¹³ M. Bodenstein u. H. Plaut, Z. physik. Chem. **110**, 399 [1924].

¹⁴ Bei der Herstellung der Dampfdruckthermometer und bei der Bestimmung der Löslichkeit von COSe in COCl_2 unterstützte uns Hr. Dr. Sauer.

II. Eigenschaften des Carbonylselenids

a) Physikalische Eigenschaften

Das für die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften verwendete Carbonylselenid wurde durch fraktionierte Destillation und Kondensation im Hochvakuum bis zur Konstanz der Dampfdrucke gereinigt. Aus verschiedenen Versuchen nach beiden Darstellungsmethoden sind nachfolgende Dampfdruckwerte erhalten worden, die sich von den Werten von Purcell und Zahoorbux⁷ etwas unterscheiden (Tab. 4).

Dampfdrucke¹⁴. Zur Bestimmung der Dampfdrucke dienten als Kühlbäder Schmelzen von Tetrachlorkohlenstoff, von Monochlorbenzol, Monobrombenzol, Isobuttersäure und ein Gemisch einer Schmelze von Monochlor- und Monobrombenzol. Die Temperatur wurde mit Dampfdruckthermometern nach Stock¹⁵ ermittelt, der Meniskus mit einem Kathetometer auf 0,1 mm genau abgelesen.

Temp. °C	— 22,9 ₁	— 31,3 ₇	— 36,7 ₇	— 44,3 ₄	— 52,6 ₆
$p_{\text{mm Hg}}$ beobachtet	720,9	498,7	387,5	267,7	172,7
$p_{\text{mm Hg}}$ berechnet	721,3	498,0	387,7	267,7	173,5

Tab. 4. Dampfdruckwerte von COSe.

Die Dampfdruckwerte werden durch die Tensionsgleichung

$$\log p = -1149,8/T + 7,4527$$

wiedergegeben. Daraus errechnet sich der Siedepunkt zu $-21,7^\circ$; die mittlere molare Verdampfungswärme ist 5260 cal. Die Troutonsche Konstante ergibt sich zu 20,9.

Schmelzpunkt nach Stock¹² im Hochvakuum bestimmt, Mittelwert aus fünf Bestimmungen: $-124,37 \pm 0,05^\circ$.

Bei 760 mm Hg und $0,0^\circ$ wiegt 1 l COSe 4,8272 g (Mittelwert aus 4 Best.). Danach ist das Molekulargewicht von COSe 108,3, ber. 106,97. COSe liegt also bei $0,0^\circ$ in monomolekularer Form vor.

Die Dielektrizitätskonstante wurde mit Hilfe des nach der Überlagerungsmethode arbeitenden Dielektrikometers¹⁶ gemessen. In Anlehnung an eine frühere Konstruktion¹⁷ bauten wir den in Abb. 2

¹⁵ A. Stock, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 1119 [1921]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **29**, 355 [1923].

¹⁶ Hersteller: Haardt u. Cie. AG., Düsseldorf.

¹⁷ O. Glemser, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 341 [1938].

gezeichneten Kondensator, der den Anschluß an die Hochvakuumapparatur erlaubte. Die Eichung des Kondensators erfolgte mit Dioxan-Wassergemischen bekannter Dielektrizitätskonstante (DK) und mit im Hochvakuum gereinigtem Benzol. Bei den Messungen blieb der Hahn zum Hochvakuum geschlossen.

Abb. 2.
Kondensator zur
Messung der DK
von COSe.

Tab. 5 verzeichnet die DK-Werte von COSe bei vier verschiedenen Temperaturen (COSe in flüssigem Zustand).

t_0	— 54,0	— 7,6	0,0	10,0
DK	3,79	3,56	3,53	3,47

Tab. 5. DK von COSe in Abhängigkeit von der Temperatur.

Aus den DK-Werten errechnet sich — unter der vereinfachten Annahme, daß die Gesetzmäßigkeit für den Dampf auch für die Flüssigkeit bei hohem Dampfdruck gültig sei — das *Dipolmoment* $\mu = 0,59 \cdot 10^{-18}$ elektrost. Einheiten¹⁸.

Die Bestimmung der DK kann auch zu einer schnellen Ermittlung des Gehalts an COSe in COCl_2 benutzt werden. In Tab. 6 sind einige Meßwerte eingewogener Gemische von COSe und COCl_2 eingetragen. Die Werte liegen, graphisch dargestellt, auf einer Geraden.

Konz. an COSe in %	100,0	65,6	40,8	30,7	0,0
Feinkondensator . .	73,2	68,4	65,5	64,4	60,9
DK	3,53	3,99	4,27	4,38	4,79 ¹⁹

Tab. 6. DK von COSe- COCl_2 -Gemischen bei 0,0°.

Löslichkeit von COSe in COCl_2 : Als Kriterium für die Löslichkeit des Carbonylselenids in Phosgen dienen die in der Hochvakuumapparatur gemessenen Dampfdrucke von Gemischen bekannter Zusammensetzung. Die Gemische werden hergestellt, indem in einen Glaskolben bekannten Inhalts jeweils von beiden Substanzen eine bestimmte Menge, gemessen an dem im Kolben herrschenden Druck, eingelassen wird. Das Gas wird dann wieder ausgefroren und in das Gefäß destilliert, in dem die Löslichkeitsbestimmung

vorgenommen wird. Die Dampfdrucke der Gemische werden bei — 44,0 und — 32,5° gemessen (vgl. Tab. 7 A, 7 B u. Abb. 3).

A. Temp. — 44,0°							
COSe in Gew.-%	100,0	91,30	69,35	50,05	30,22	9,16	0,00
$p_{\text{mm Hg}}$	271,8	247,5	193,4	155,5	118,6	75,7	59,4
B. Temp. — 32,5°							
COSe in Gew.-%	100,0	91,30	69,35	50,05	30,22	9,16	0,00
$p_{\text{mm Hg}}$	483,0	449,0	356,7	292,0	219,2	149,5	127,5

Tab. 7. Löslichkeit von COSe in COCl_2 .

Die Kurvenzüge verlaufen in Abb. 3 kontinuierlich, Kohäsionskräfte sind zwischen COSe und COCl_2 bei diesen Temperaturen nicht anzunehmen.

Abb. 3. Löslichkeit von COSe in COCl_2 bei — 44,0 und — 32,5°.

b) Chemische Eigenschaften

Zur Untersuchung kamen die flüssigen Stoffe in eine Waschflasche, durch die Carbonylselenid mit mäßiger Geschwindigkeit geleitet wurde. Feste Reagenzien kamen in ein mit Normalschliffen versehenes Glasrohr, das an das Vorratsgefäß für COSe angeschlossen wurde. Als Trägergas diente trockener Stickstoff, wenn COSe nicht in einem Quecksilbergasometer aufbewahrt wurde. Bei allen Versuchen wurde die Apparatur

¹⁸ A. Eucken, Grundr. d. physik. Chem., S. 517, Leipzig 1942.

¹⁹ 4,79 ist die DK von flüssigem Phosgen bei 0,0°.

verlassende Gas auf unzersetztes COSe untersucht. Zur qualitativen Prüfung auf Kohlenmonoxyd wurde PdCl₂-Lösung vorgelegt, die gegen die Einwirkung von Wasserstoff mit Natriumsulfit und Natriumacetat geschützt war.

Konz. Schwefelsäure färbt sich schwach gelb. Beim Verdünnen mit Wasser fällt rotes Selen aus. Die Absorption von COSe ist gering. Konz. Salpetersäure oxydiert zum Selenit SeO₃". Beim Reduzieren mit Schwefliger Säure ist danach eine schwache Selenabscheidung zu beobachten (nach Vertreiben der Stickoxyde). Perhydrol wirkt wie konz. Salpetersäure. Salzsäure hydrolysiert ebenfalls unter Abscheidung von Selen, doch geht die Reaktion sehr langsam und nur in geringem Maße vor sich. Dagegen hydrolysieren Alkalien schnell und quantitativ. Natronlauge, Kalilauge, Ammoniaklösung, Sodalösung reagieren vollständig nach

Die Lösung färbt sich bei wenig COSe gelb, bei mehr orangerot. Durch Oxydation des Selenids bilden sich Polyselenide, die aber nach einigem Aufbewahren an der Luft zerfallen und Selen abscheiden. Fügt man zu der gelben Lösung Wasserstoffperoxyd, dann entfärbt sie sich unter Bildung von SeO₃".

Feste Alkalien, z. B. Natronkalk, färben sich durch abgeschiedenes Selen rot. Bimsstein, der mit Alkalicarbonat²⁰ getränkt und bei 100° getrocknet wird, gibt eine unvollständige Spaltung in Kohlenoxyd und Selen.

Quantitative Untersuchungen (Quecksilbergasometer, Orsat-App.) an einigen porösen Körpern, z. B. Aktivkohle, ergaben, daß Carbonylselenid allein oder in jedem Mischungsverhältnis mit Phosgen sich vollkommen in Kohlenmonoxyd und Selen spaltet. Tränkt man aber solche Körper mit alkal. Schwermetallsalzlösungen, z. B. Silbernitrat in Ammoniak oder Triäthanolamin, so zersetzt sich Carbonylselenid an dem porösen Körper unter Bildung von Ag₂Se und Alkalicarbonat.

Einwirkung von Wasser und Licht: Vollkommen trockenes Carbonylselenid ist im Dunkeln tagelang haltbar. Bei Belichtung zerfällt COSe,

²⁰ Gehalt an K₂CO₃ beispielsweise 4%.

was qualitativ durch die Selenabscheidung an der Gefäßwand des Kolbens zu beobachten ist.

In einen im Hochvakuum ausgeheizten Glaskolben von 650 cm³ Inhalt wird soviel reines, trockenes COSe eingewogen, daß der Druck 0,36 atm beträgt. Nach 20 Stdn. Belichtung (Tageslicht, Lufttemp. 25°) hat sich etwas Selen an der Wand des Gefäßes abgeschieden. Nach Abpumpen des restlichen Gases wird das anhaftende Selen mit rauchender Salpetersäure gelöst, die Lösung zweimal mit konz. Salzsäure abgeraucht und aus der Lösung durch Einleiten von SO₂ Selen gefällt.

Eingesetztes COSe: 1,0468 g; abgeschiedenes Selen: 0,0143 g
Zersetztes COSe: 0,0194 g; entspr. 1,85%.

Ist Wasser zugegen, dann zersetzen sich bei 20-stdg. Belichtung und einem Wasserdampfdruck von 15 mm Hg im Kolben 12% COSe. Wir fanden aber, daß Phosgen die Zersetzung von Carbonylselenid bei Gegenwart von Wasser bzw. Wasserdampf hemmt (s. Tab. 8).

In einen Kolben werden bestimmte Mengen COSe und COCl₂ eingewogen. Bei Zimmertemperatur werden sie im Kolben verdampft, der Rest des Kolbenvolumens wird so mit Luft gefüllt, die zuvor eine Waschflasche mit Wasser von 20° passiert hat, daß hernach im Kolben ein geringer Unterdruck von 5–10 mm herrscht. Nach Beendigung des Versuchs wird das am Kolben abgeschiedene Selen, wie oben beschrieben, bestimmt.

COSe: COCl ₂	1:0,55	1:1,93	1:7,6
Kolbeninhalt in cm ³ .	650	650	5000
Zersetztes COSe in %	3,24	1,51	1,31

Tab. 8. Einfluß von Licht und Wasserdampf auf Gemische von COSe und COCl₂. Versuchsdauer 6 Tage: Lufttemp. 20–25°.

Es bleibt dahingestellt, ob Carbonylselenid primär durch Licht zerfällt oder Reste von Feuchtigkeit Hydrolyse auslösen, die Selenwasserstoff entstehen läßt, der unter Licht- und Lufteinwirkung zu Selen oxydiert wird. Am Selen kann dann weiterhin eine katalytische Zersetzung des Carbonylselenids stattfinden, wobei die Einwirkung von Licht ebenfalls eine Rolle spielen kann. Auch die Glasoberfläche kann eine katalytische Zersetzung des COSe begünstigen oder auch chemisch infolge seiner Alkalität wirken.

Hrn. Prof. Dr. A. Benrath danken wir für wohlwollende Unterstützung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für Überlassung wertvoller Apparate zu Dank verpflichtet.