Über die Bildung von Schwefelkohlenstoff bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle.

Von

B. Rassow und K. Hoffmann.

[Aus der technologischen Abteilung des chemischen Laboratoriums der
Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 14. August 1922.)

Die technische Darstellung von Schwefelkohlenstoff beruht auf der Einwirkung von Schwefeldämpfen auf glühende Kohle. In der Belieferung mit freiem Schwefel ist die deutsche Industrie aber im weitgehenden Maße auf die Einfuhr aus dem Auslande angewiesen. Es wäre daher von großer volkswirtschaftlicher Bedeutung, wenn es möglich wäre, aus gebundenem Schwefel, an dem in Deutschland kein Mangel ist, Schwefelkohlenstoff darzustellen, zumal er als Rohstoff der Viscose-seidenindustrie in wachsenden Mengen gebraucht wird. Auch anderen Gebieten der angewandten Chemie, wie der Kautschukindustrie, die beträchtliche Mengen Schwefelkohlenstoff zum Kaltvulkanisieren verarbeitet, und der Schädlingsbekämpfung, wäre mit Verbilligung und größerer Belieferung an Schwefelkohlenstoff gedient. Die deutschen Bodenschätze weisen nun neben nicht eben reichlichen Vorkommen an Sulfiden große Mengen von gebundenem Schwefel in Form von Sulfaten besonders in denen des Magnesiums und Calciums auf.¹⁾ Die Not der Kriegsjahre hat uns gelehrt, wie wir diese Schwefelquellen nutzbar machen können. Durch Reduktion von Magnesiumsulfat mit Kohle²⁾ oder mit Schwefelwasserstoff³⁾, ferner

¹⁾ Riesenfeld, dies. Journ. 100, 116 (1920).

²⁾ Bad. Anilin- u. Sodafabrik D.R.P. Nr. 300763 und Hann. Kaliwerke D.R.P. Nr. 312775.

³⁾ Chem. Fabrik Rhenania D.R.P. Nr. 300716.

durch Glühen von Calciumsulfat für sich¹⁾ oder mit Kohle²⁾ hat man Schwefeldioxyd erzeugt, das meist auf Schwefelsäure oder auch auf freien Schwefel weiter verarbeitet wurde. Es lag daher nahe, die Frage zu prüfen, ob man Schwefeldioxyd unmittelbar, ohne es erst in freien Schwefel überzuführen, zur Schwefelkohlenstoffdarstellung verwenden könnte. In der vorliegenden Arbeit wurde daher die Bildung von Schwefelkohlenstoff bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle untersucht.

Wenn Schwefeldioxyd mit glühender Kohle in Berührung kommt, so ist zu erwarten, daß der stark reduzierend wirkende Kohlenstoff den Sauerstoff an sich reißt und Schwefel frei wird. Ist Kohlenstoff im Überschuß zugegen, wäre es wohl möglich, daß Schwefelkohlenstoff entsteht. So hat denn auch Berthelot³⁾ Schwefelkohlenstoff erhalten, als er durch eine Schicht glühender Holzkohle einen mäßig geschwinden Schwefeldioxydstrom leitete. Doch fand er, daß nur ein Teil des frei gewordenen Schwefels wirklich in Schwefelkohlenstoff überging; ein Teil blieb ungebunden oder trat als Kohlenoxysulfid auf. Berthelot glaubte, den Vorgang bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle durch die Gleichung:

ausdrücken zu können. Da er sich nur auf eine Analyse des Gasgemisches beschränkte, gibt er nicht an, welche Mengen freien Schwefels er bekam. Der Berthelotschen Formel entsprechend sind also nur 50% vom Schwefelgehalt des Schwefeldioxyds in Schwefelkohlenstoff umgewandelt. Bei Berücksichtigung des ungebundenen Schwefels wäre demnach der Reaktionsverlauf im Sinne der Schwefelkohlenstoffdarstellung noch ungünstiger.

Nach Berthelots Ansicht verläuft die Reaktion so, daß sich zunächst freier Schwefel und Kohlenmonoxyd bildet:

und daß dann Kohlenoxysulfid und Schwefelkohlenstoff gemäß den Gleichungen:

¹⁾ Chem.-Ztg. 39, 282.

²⁾ Bad. Anilin- u. Sodafabrik D.R.P. Nr. 306313.

³⁾ Compt. rend. 96, 298 (1886); vgl. auch Régi u. Desjardins, D.R.P. Nr. 36711; Chem. Ind. 1886, 347.

entstehen. Mit dieser Deutung des primären Vorganges — der Reduktion — steht jedoch nicht im Einklang, was Eilvart¹⁾ beobachtete, als er Schwefeldioxyd durch ein rotglühendes Ver-
brennungsrohr bei Gegenwart von nur geringen Mengen Holzkohle leitete. Nur Schwefeldampf und Kohlendioxyd fand er neben unverbrauchtem Schwefeldioxyd. Geringe Mengen von Kohlenmonoxyd glaubte er auf eingedrungene Luft zurückführen zu können, da er ein entsprechendes Volumen Stickstoff gefunden hatte. Das Auftreten von Kohlenoxysulfid und Schwefelkohlenstoff hat er nicht beobachtet. Es ist also anzunehmen, daß wegen der geringen Menge der angewendeten Kohle die Einwirkung bei der Reduktion im Sinne der Gleichung:

stehen geblieben ist.

Bei der analogen Reduktion von Wasserdampf durch glühende Kohle²⁾ und der direkten Oxydation von Kohlenstoff durch freien Sauerstoff³⁾ sind Anzeichen gefunden, daß auch hier zunächst die höchste Oxydationsstufe erreicht wird:

und

Erst der überschüssige Kohlenstoff reduziert bei höherer Temperatur in steigendem Maße Kohlendioxyd zu Kohlenmonoxyd, so daß sich das Gleichgewicht:

einstellt. Somit ist es nicht verwunderlich, wenn Lipsius⁴⁾ bei den hohen Temperaturen des elektrischen Flammboogens aus Kohle und Schwefeldioxyd nur Kohlenmonoxyd und Schwefel erhalten hat.

Wenn also der primäre Vorgang zu Schwefel und Kohlendioxyd führt, so wäre zu untersuchen, wie sich weiterhin das System: Schwefeldampf, Kohlendioxyd und fester Kohlenstoff verhält.

¹⁾ Chem. News 1885, II, 52, 183.

²⁾ Farup, Z. f. anorg. Chem. 50, 276 (1906).

³⁾ Haber, Thermodynamik techn. Gasreaktionen 1905, S. 157.

⁴⁾ Lipsius, Ber. 23, 1637 (1890).

Wie schon Berthelot¹⁾ zeigte, ist die Umsetzung von Kohlenstoff mit Schwefel zu Schwefelkohlenstoff niemals vollständig. Er ließ nämlich in zwei konzentrischen Röhren, deren äußere mit Holzkohle beschickt war, Schwefeldampf auf die Kohle einwirken, und gleichzeitig durch die innere leere Röhre Schwefelkohlenstoffdampf strömen, und fand dabei, daß bei der gleichen Temperatur, bei der sich Schwefelkohlenstoff bildet, auch wieder Zerfall eintritt. Es stellt sich also bei der Bildung von Schwefelkohlenstoff aus Schwefel und Kohlenstoff immer ein Gleichgewicht ein:

Auch Stein²⁾ machte dieselbe Beobachtung. Damit steht im Einklang, daß bei der technischen Darstellung von Schwefelkohlenstoff³⁾ selbst bei der günstigsten Temperatur von 800 bis 900° nur eine Ausbeute von höchstens 90% zu erzielen ist, während ungefähr 10% des angewandten Schwefels ungebunden bleiben.

Aus der Verbrennungswärme haben Favre und Silbermann⁴⁾, Berthelot⁵⁾ und besonders Thomsen⁶⁾ geschlossen, daß Schwefelkohlenstoff eine endotherme Verbindung sei. Nach Thomsens Untersuchungen beträgt die negative Wärmetönung, auf amorphen Kohlenstoff und auf rhombischen Schwefel bezogen, 26010 cal. Doch weist er schon selbst darauf hin⁷⁾, daß die negative Bildungswärme des Schwefelkohlenstoffs auf die Überführung des festen Schwefels in den gasförmigen Zustand zurückzuführen ist. So hat denn auch Koref⁸⁾ ein völlig von Thomsens Befund abweichendes Ergebnis erhalten, als er auf anderem Wege die Wärmetönung der Schwefelkohlenstoffbildung bestimmte. Er untersuchte experimentell den Dissoziationsgrad des Gleichgewichtes:

¹⁾ Compt. rend. 67, 1251 (1869).

²⁾ Dies. Journ. 106, 316 (1869).

³⁾ Vgl. Enzykl. der techn. Chem. 10, 185 (1922).

⁴⁾ Ann. chim. phys. 34, 450.

⁵⁾ Ann. chim. phys. [6] 22, 183.

⁶⁾ Ber. 16, 2616 (1883); Th. U. II, 411.

⁷⁾ Th. U. II, 378.

⁸⁾ Z. f. anorg. Chem. 66, 73 ff. (1910).

bei Temperaturen zwischen 800° und 1000° und errechnete aus den so erhaltenen Konstanten mit Hilfe der Gleichung der Reaktionsisochore einen positiven Wert von 12500 cal für die Bildungswärme des Schwefelkohlenstoffs. Es sind aber ganz verschiedene Grundlagen, auf die Thomsens und Korefs Berechnung sich beziehen. Thomsen hat aus den Verbrennungsprodukten — Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd — den thermischen Gehalt des Schwefelkohlenstoffs berechnet. Die thermischen Daten der schwefelhaltigen Verbrennungsprodukte sind jedoch von der Oxydation des festen Schwefels abgeleitet. Thomsen hat also eine Reaktion:

berechnet, während Koref aus dem Dissoziationsgrad des Gleichgewichtes:

seinen Zahlenwert gewonnen hat. So ist es denn offenbar kein Widerspruch mit Korefs Befund einer positiven Wärmetönung, wenn Schwefelkohlenstoffdampf bei gewöhnlicher Temperatur durch Initialzündung unter Zerfall in Kohlenstoff und festen Schwefel explodiert²⁾, also die Eigenschaft einer endothermen Verbindung (analog C_2H_2) aufweist. Hierbei findet die Umkehrung des von Thomsen berechneten Vorganges:

statt, da die Existenz des zweiatomigen Schwefelmoleküls nur auf Temperaturen über 800° beschränkt ist.

In unserem System ist der durch die Reduktion frei werdende Schwefel auch in Gasform, also der Hauptmenge nach als Molekül S_2 anzunehmen; demnach wäre bei der Einwirkung des frei gewordenen Schwefels auf den überschüssigen Kohlenstoff auf positive Wärmetönung zu rechnen.

Außer mit Kohlenstoff kommt jedoch der freie Schwefel auch mit Kohlendioxyd, das den Sauerstoffgehalt des reduzierten Schwefeldioxyds trägt, in Berührung. Nach Berthelots

¹⁾ Bei den in Betracht kommenden Temperaturen über 800° liegt nach Deville und Troost [Ann. chim. phys. 58, 257 (1860)] das zweiatomige Molekül S_2 vor.

²⁾ Thorpe, Journ. Chem. Soc. 55, 220 (1889).

Angaben¹⁾ findet auch hier bei Glühhitze Reaktion statt nach der Gleichung:

Ferner zeigten Meyer und Schuster²⁾, daß Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff beim Durchleiten durch glühende Röhren aufeinander einwirken:

Bei der für die Schwefelkohlenstoffbildung günstigsten Temperatur von über 800° können jedoch diese Reaktionen nur eine untergeordnete Rolle spielen. Denn Kohlendioxyd ist bei dieser Temperatur durch die überschüssige Kohle schon weitgehend zu Kohlenmonoxyd reduziert. Nach Boudouard³⁾ ist in dem System: $CO_2 + C \rightleftharpoons 2 CO$ bei 800° das Gleichgewicht bis auf 94% zugunsten des Kohlenmonoxyds verschoben. Allerdings stellt sich das Gleichgewicht langsam ein; doch zeigte sich bei Anwendung von Holzkohle, die auch für eine Darstellung von Schwefelkohlenstoff am geeignetsten wäre, die größte Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung. Da nach Korefs Dissoziationsbestimmungen⁴⁾ auch die Einstellung des Schwefelkohlenstoffgleichgewichtes langsam erfolgt, würde sich zur Verwirklichung der gedachten Schwefelkohlenstoffdarstellung aus Schwefeldioxyd die Anwendung eines langsamen Gasstromes empfehlen. Ferner ist die Geschwindigkeit der Kohlendioxydreduktion bei 925° so groß, daß Boudouard bei dieser Temperatur die Bestimmung des Gleichgewichtes mit strömendem Kohlendioxyd vornehmen konnte, während er bei tieferen Temperaturen im stationären System arbeitete. Es ist also bei einer Temperatur zwischen 800° und 900° doch auf beträchtliche Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung zu rechnen, so daß auch im strömenden System bei Temperaturen über 800° die Reduktion sich dem von Boudouard aus dem stationären System abgeleiteten Betrage annähern wird.

Die Reduktion von Kohlendioxyd zu Kohlenmonoxyd ist ein endothermer Prozeß; er verbraucht 38750 cal.

¹⁾ Compt. rend. 96, 298 (1886).

²⁾ Ber. 44, 1831 (1911).

³⁾ Ann. chim. phys. [7] 24, 5 (1901).

⁴⁾ Z. f. anorg. Chem. 66, 73 (1910).

Schwefeldampf und Kohlenmonoxyd treten aber leicht zu Kohlenoxysulfid zusammen.¹⁾ Die Reaktion ist jedoch — ebenso wie die Bildung von Schwefelkohlenstoff — nicht vollständig; auch Kohlenoxysulfid dissoziiert. Es handelt sich also auch hier um ein Gleichgewicht:

Aus Bestimmungen der Verbrennungswärme hat Thomsen²⁾ die Wärmetönung der Kohlenoxysulfidbildung aus Kohlenmonoxyd und festem Schwefel als positiv mit 8030 cal berechnet, gibt jedoch ferner an, daß „bei Temperaturen, wo der Schwefel als Dampf zugegen ist, die Wärmetönung einen Wert von 12040 cal erreicht“. Woher Thomsen diesen Wert ableitet, ist nicht ersichtlich. Bestimmungen des Dissoziationsgrades von Kohlenoxysulfid sind nicht bekannt. Es ist aber anzunehmen, daß sich aus ihnen eine höhere Bildungswärme errechnen ließe, da Korefs Bestimmungen des Dissoziationsgrades vom Schwefelkohlenstoff einen bei weitem höheren Wert ergeben haben, als sich aus den Verbrennungswärmen errechnet. Sicherlich ist die Wärmetönung der Kohlenoxysulfidbildung (aus Kohlenoxyd und Schwefeldampf) größer als die der Schwefelkohlenstoffbildung, also größer als der von Thomson gefundene Wert von 8030 cal (bzw. 12040 cal), da nach Koref bereits Schwefelkohlenstoff eine Wärmetönung von 12500 cal (auf Schwefeldampf bezogen) hat.

Der bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle frei werdende Schwefel wird also hauptsächlich in zweifacher Weise weiter in Reaktion treten.

Beide Reaktionen sind unvollständig; es bleibt also immer ein gewisser Teil des Schwefels ungebunden; sie führen nur zu einem Gleichgewicht. Beide Produkte: Schwefelkohlenstoff sowie Kohlenoxysulfid dissoziieren mit steigender Temperatur mehr und mehr bis zum völligen Zerfall. Da sie aber in unserem System gleichzeitig zugegen sind, wird das Fort-

¹⁾ v. Thann, Ann. Chem. Suppl. 5.

²⁾ Ber. 16.₂ 1618 (1883).

schreiten der Dissoziation langsamer erfolgen, als die jedes Stoffes für sich, weil sowohl durch Spaltung von Schwefelkohlenstoff, als auch von Kohlenoxysulfid das gleiche Dissoziationsprodukt: Schwefeldampf S_2 gebildet wird.

Die Bildung von Kohlenoxysulfid in unserem System ist jedoch offenbar begünstigt. Während Schwefelkohlenstoff aus Schwefeldampf und festem Kohlenstoff entsteht, der zwar im Überschuß zugegen ist, muß doch die Bildung von Kohlenoxysulfid im Vorteil sein, weil sie als Reaktion zweier gasförmiger Stoffe stattfindet. Außerdem ist — weitgehende Reduktion von Kohlendioxyd vorausgesetzt — auch Kohlenmonoxyd in großen relativen Mengen vorhanden; entstehen doch dann aus 1 Mol Schwefeldioxyd 2 Mol Kohlenmonoxyd. Es kommen also auf 1 Mol Schwefeldampf (S_2) 4 Mol Kohlenmonoxyd. Mithin würde schon die Hälfte des Kohlenmonoxyds genügen, um den gesamten frei gewordenen Schwefel für die Bildung von Kohlenoxysulfid zu verbrauchen, wenn diese Reaktion allein stattfände. Auch bei nicht vollständiger Reduktion von Kohlendioxyd ist also eine im Verhältnis zum Schwefeldampf überwiegende Menge Kohlenmonoxyd zugegen. Das Auftreten von Schwefelkohlenstoff ist aber trotzdem möglich, da ja die Bildung von Kohlenoxysulfid nie vollständig ist, also immer Schwefel ungebunden bleibt, der dann für Schwefelkohlenstoff verfügbar ist. Schreitet zudem die Dissoziation von Kohlenoxysulfid mit steigender Temperatur weiter fort, so kann sich mehr Schwefelkohlenstoff bilden — unter der Voraussetzung, daß die Dissoziation von Schwefelkohlenstoff langsamer zunimmt, als die von Kohlenoxysulfid, da dessen Bildungswärme größer ist als die von Schwefelkohlenstoff, für die Thomsen sogar negative Werte angibt — bis auch dessen Dissoziation merklich einsetzt. Schließlich ist zu bedenken, daß beim Eintritt des Schwefeldioxydstromes in die glühende Kohleschicht zunächst kein Kohlenmonoxyd zugegen ist, also der Schwefel schon mit Kohle zu Schwefelkohlenstoff zusammentreten kann, während erst die Reduktion zu Kohlenmonoxyd einsetzt. Doch stört hierbei die Gegenwart von Kohlendioxyd, das weder gegen Schwefeldampf, noch gegen Schwefelkohlenstoff indifferent ist, aber offenbar nicht so lebhaft wie das ungesättigte Kohlenmonoxyd auf Schwefeldampf einwirkt.

Es kommen also bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle folgende Reaktionen zur Geltung:

Eine Beurteilung des Vorherrschens der einen oder der anderen Reaktion, die voneinander teils abhängig, teils unabhängig sind, ist möglich.

Der primäre Vorgang (Gleichung I): die Reaktion zwischen Kohlenstoff und Schwefeldioxyd wird oberhalb einer gewissen Temperatur vollständig sein, da (der Voraussetzung gemäß) Kohlenstoff im Überschuß vorhanden ist; auch würde daran entsprechend Gleichung IV nachgeliefertes Schwefeldioxyd nichts ändern können. Dagegen ist die Schwefelkohlenstoffbildung, die Gleichung II wiedergibt, unvollkommen: bei mäßiger Temperatur verläuft sie zu träge; außerdem sorgt der Einfluß der Gleichung VI dafür, daß bereits entstandener Schwefelkohlenstoff durch Kohlendioxyd in freien Schwefel und Kohlenmonoxyd verwandelt wird, die unter sich weiter zu Kohlenoxysulfid (nach Gleichung V) zusammentreten werden. Mit steigender Temperatur wird zwar die Reaktionsgeschwindigkeit zunehmen, aber auch die Dissoziation des Schwefelkohlenstoffs mehr und mehr sich geltend machen. Die durch Gleichung II dargestellte Reaktion kann also nur zu einem Optimum der Schwefelkohlenstoffbildung führen.

Das Gleichgewicht III wird trotz des Überschusses an Kohlenstoff erst bei höheren Temperaturen vollständig sein. Kohlendioxyd ist (nach Boudouard) bei 650° noch zu 61 Vol.-Proz. vorhanden, bei 800° jedoch nur noch zu 7%. Infolge der Zunahme des Kohlenmonoxyds im Gasgemisch würde somit die Gleichung V immer größeren Einfluß gewinnen, wenn nicht gleichzeitig mit steigender Temperatur der Zerfall des Kohlenoxysulfids merklicher würde. Aber das Auftreten von Kohlenoxysulfid ist auch bei mäßiger Temperatur sicherlich

bereits sehr beträchtlich, da es ja nach IV und VI ebenfalls entsteht.

Gleichung VII stellt schließlich den Reaktionsverlauf bei hohen Temperaturen dar; nur freier Schwefel und Kohlenmonoxyd sind die Endprodukte der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle.

Durch folgendes Schema seien die gegenseitige Beeinflussung der Reaktionen und die Gebiete ihres Vorherrschens angedeutet.

Zu welchem Ergebnis, insbesondere zu welcher Verteilung des aus dem reduzierten Schwefeldioxyd stammenden Schwefels: auf Schwefelkohlenstoff, auf Kohlenoxysulfid oder auf ungebundenen Schwefel, wirklich die bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auftretenden Reaktionen führen, konnte nur das Experiment lehren.

Vorversuche.

Um nachzuweisen, ob überhaupt die Bildung von Schwefelkohlenstoff erfolgt, wurde ein Schwefeldioxydstrom durch eine Schicht entwässerter glühender Holzkohle geleitet. Die Temperatur wurde im Gasofen von beginnender Rotglut bis zur höchst erreichbaren Glühhitze variiert, die jedoch noch nicht den Schmelzpunkt des Hartglases erreichte. Das ausströmende Gasgemisch wurde in einem Liebigschen Kühler vorgekühlt, wobei sich freier Schwefel absetzte, und trat dann in eine Kolonne waschflaschenartig hergerichteter Reagenzgläser ein, die mit Eis-Kochsalzmischung auf ungefähr -20° gekühlt

waren, so daß zwar Schwefelkohlenstoff, aber nicht Kohlenoxysulfid, das bei $-47,5^{\circ}$ siedet, kondensiert werden konnte. Obwohl die Kohle längere Zeit im lebhaften Stickstoffstrom entwässert worden war, bis keine Spur von Kondenswasser an dem kalten Ende der Röhre mehr zu beobachten war, trat unmittelbar nach dem Einleiten des Schwefeldioxyds wieder Wasserabscheidung auf. Das Reaktionsgas hatte deutlich Schwefelwasserstoffgeruch. Die Holzkohle mußte also trotz des Ausglühens im Stickstoffstrom noch beträchtliche Mengen von wasserstoffhaltigen Substanzen enthalten, die mit dem Schwefeldioxyd oder mit den durch seine Reduktion entstehenden Produkten teils Wasser, teils Schwefelwasserstoff gebildet hatten; auch wurde freier Wasserstoff im Endgas gefunden. Schwefelkohlenstoff war nicht nachzuweisen. Daher wurde bei den nächsten Versuchen im Chlorstrom geglühte Holzkohle verwendet und für völlige Trockenheit des Stickstoffs, der zum Ausspülen des Rohres vor der Reaktion diente, und des Schwefeldioxyds gesorgt. So gelang es denn, Schwefelkohlenstoff bei Anwendung mäßiger Strömungsgeschwindigkeit und lebhafter Rotglut zu erhalten. Nach der Kondensation des freien Schwefels und des Schwefelkohlenstoffs war das Restgas geruchlos und brennbar; beim Annähern eines brennenden Spanes entzündete es sich und brannte mit blauer Flamme, wobei sich Schwefel als Ring in der Nähe der Ausströmungsöffnung absetzte, mit Luft gemischt explodierte das Gas kräftig: Zeichen für die Anwesenheit von Kohlenoxysulfid. Bei lebhafterer Strömungsgeschwindigkeit fanden sich auch bei höherer Temperatur fast ausschließlich Kohlendioxyd und Schwefel, entsprechend Bilvarts¹⁾ Befund. Für eine exakte Verfolgung des Reaktionsverlaufes konnte jedoch die Kondensation nicht genügen, es mußte daher zunächst eine Methode gesucht werden, die sämtliche Reaktionsprodukte quantitativ zu bestimmen gestattet.

Analytisches.

Wenn man Schwefeldioxyd auf glühende Kohle einwirken läßt, ist ein Gasgemisch als Reaktionsprodukt zu erwarten, das aus Schwefeldämpfen, Kohlenoxysulfid, Schwefelkohlen-

¹⁾ Chem. News 1885, II, 52, 183.

stoffdämpfen, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd besteht. Schwefeldämpfe sind daraus leicht durch Kondensation oder Filtration zu entfernen und durch Wägung zu bestimmen. Jedoch machte es erhebliche Schwierigkeiten, eine exakte Methode zur Trennung der vier anderen Bestandteile zu finden, um die Zusammensetzung des entstehenden Gasgemisches zu ermitteln. Der nächstliegende Weg: die volumetrische Gasanalyse konnte nicht zum Ziele führen. Kohlenoxysulfid reagiert¹⁾ mit Wasser, als Absperrflüssigkeit wäre also nur Quecksilber in Betracht gekommen, dessen Beschaffung in solchen Mengen aber nicht möglich war. Außerdem wäre eine teilweise Kondensation der Schwefelkohlenstoffdämpfe zu befürchten gewesen. Diese Schwierigkeiten hätten sich vielleicht dadurch vermeiden lassen, daß zwischen Gasometer und Reaktionsrohr unmittelbar hinter dem Ofen von Zeit zu Zeit eine Probe des Gasgemisches entnommen wäre, um sie über Quecksilber aufzufangen. Aber auch dann mußte eine rein gasanalytische Methode versagen, weil es an spezifischen Absorptionsmitteln für die Trennung von Kohlenoxysulfid, Schwefelkohlenstoff und Kohlendioxyd fehlt. Denn wäßrige Kalilauge, das übliche Absorptionsmittel für Kohlendioxyd, reagiert auch mit Kohlenoxysulfid und zwar unter Bildung von Kaliumcarbonat und Kaliumsulfid²⁾; andererseits ist sie auch gegen Schwefelkohlenstoff nicht indifferent, sondern gibt damit Kaliumcarbonat und Kaliumdithiocarbonat.³⁾ Alkoholische Kalilauge, die unter der bekannten Xanthognatreaktion⁴⁾ Schwefelkohlenstoff absorbiert, führt auch nicht zu einer Trennung von Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxysulfid, weil dieses in analoger Weise unter Bildung von aethyl-thiokohlensaurem Kalium absorbiert wird.⁵⁾

Berthelot hat auf die verschiedenen Einwirkungsgeschwindigkeiten der eben angeführten Reagenzien eine Trennung aufzubauen versucht. Er hat Kohlendioxyd durch

¹⁾ Than, Jahresber. 1867, 155.

²⁾ Treadwell, Quant. Analyse 1917, 652.

³⁾ $3\text{CS}_2 + 6\text{KOH} = \text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{K}_2\text{CS}_3$ Berzelius, nach Beilstein I₂, 879.

⁴⁾ Zeise, Berz. Jahresber. 3, 80 (1824).

⁵⁾ Klason, dies. Journ. 36, 64 (1887).

verdünnte und Kohlenoxysulfid durch konzentrierte wäßrige Kalilauge, danach Schwefelkohlenstoff durch konzentrierte alkoholische Kalilauge und schließlich Kohlenmonoxyd durch Kupferchlorürlösung absorbiert. Jedoch bezeichnet er selbst diese Methode als sehr wenig zuverlässig.¹⁾ Die Menge des frei gewordenen Schwefels hat er nicht bestimmt.

Die Methode ist neuerdings von A. Stock und Mitarbeitern feiner ausgearbeitet worden²⁾; man bedarf jedoch zur Vollen-
dung einer Analyse eines Zeitraumes von 3 Tagen; wir ziehen aus diesem Grunde und auch wegen der größeren Genauigkeit der CS₂-Bestimmung das unten beschriebene Verfahren vor.

Auch gegen Ammoniak verhalten sich Kohlenoxysulfid und Schwefelkohlenstoff so ähnlich, daß keine Trennung damit zu erreichen ist: Kohlenoxysulfid ergibt thiocarbamidsaures Ammon³⁾, Schwefelkohlenstoff dithiocarbamidsaures Ammon.⁴⁾

Silbernitrat oder essigsäures Blei in neutraler oder saurer Lösung geben mit Kohlenoxysulfid ebenso wie mit Schwefelkohlenstoff Schwefelsilber und Schwefelblei; desgleichen fällt, wie der Versuch ergab, Kohlenoxysulfid aus einer alkoholischen, mit einigen Prozent Anilin versetzten, auf 60° erwärmten Silbernitratlösung, die Schmitz-Dumont⁵⁾ als gutes Absorptionsmittel für Schwefelkohlenstoffdämpfe aus Gasen angibt, ebenso Schwefelsilber aus wie Schwefelkohlenstoff. Es stellte sich dabei ferner heraus, daß Kohlenoxysulfid von diesem Reagens mit großer Begierde absorbiert wird, so daß auch für Kohlenoxysulfid allein ein gutes Absorptionsmittel gegeben wäre.

Auch andere in der Literatur angegebene Mittel, Schwefelkohlenstoff aus Gasgemischen zu entfernen, wurden auf ihre Brauchbarkeit für die quantitative Bestimmung untersucht: wie Kautschukschnitzel, Baeyer-Kohle⁶⁾ und Alkalizellulose⁷⁾, jedoch ohne befriedigenden Erfolg. Nur ein Reagens bildete mit dem einen der beiden so ähnlichen Gase eine gut definierte Verbindung, ohne mit dem anderen zu reagieren. Es ist Tri-

¹⁾ Ann. chim. phys. 30, 554 (1883). ²⁾ Ber. 52, 672 (1919).

³⁾ $\text{COS} + 2\text{NH}_3 = \text{O} : \text{C}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4$.

⁴⁾ $\text{CS}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{S} : \text{C} \begin{smallmatrix} \text{SNH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, Zeise, Berz. Jahresber. 4, 96 (1825).

⁵⁾ Chem.-Ztg. 1897, I, 510. ⁶⁾ D.R.P. Nr. 290556 u. 310092.

⁷⁾ Chem. Zentralbl. 1913, II, 1003.

äthylphosphin, das mit Schwefelkohlenstoff ein Additionsprodukt¹⁾ ergibt, ohne Kohlenoxysulfid zu binden.²⁾ Da uns dieses Reagens nicht in so großen Mengen zur Verfügung stand, um eine Absorptionspipette zu füllen, und da sich bei der Addition ein kristallisierter, gut wägbarer Körper abscheidet, wurde auf eine rein gasanalytische Methode verzichtet und eine gewichtsmäßige Bestimmung von Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxysulfid und Kohlendioxyd durchgeführt.

Zuvor wurde der Schwefeldampf zur Kondensation gebracht; das Gas wurde dann durch eine Lösung von Triäthylphosphin im fünffachen Volumen absoluten Äther geleitet. In lebhafter, durch die Verdünnung gemäßigter Reaktion bildet sich das schön rote kristallisierte Additionsprodukt.³⁾ Schon geringe Spuren färben die ätherische Lösung rosa, ehe noch die Abscheidung der Kristalle erfolgt. Zur Bestimmung wurden die roten Kristalle von überschüssigem Triäthylphosphin getrennt, im Goochtiigel mit Wasser gewaschen und scharf abgesaugt, bis der durchdringende Geruch des freien Phosphins verschwunden ist, und im Vakuumexsiccator getrocknet.

Das Gas besteht nunmehr nur noch aus Kohlenoxysulfid, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd, deren Trennung keine weiteren Schwierigkeiten macht; kommt es doch nur darauf an, Kohlenoxysulfid und Kohlendioxyd zu scheiden; dieses Ziel wäre leicht durch das oben erwähnte Absorptionsmittel für Kohlenoxysulfid erreicht: anilinhaltige alkoholische Silbernitratlösung bei 60°. Jedoch bot eine Angabe von Treadwell⁴⁾ eine vorteilhaftere Methode, weil sie gleichzeitig Kohlendioxyd zu absorbieren und zu bestimmen gestattet, ein wesentlicher Vorzug im Sinne der Vereinfachung der Apparatur. Diese Methode beruht auf der bereits erwähnten Einwirkung von Kohlenoxysulfid auf konzentriertes Ammoniak; es bildet sich thiocarbamidsaures Ammon. Dem konzentrierten Ammoniak ist jedoch Calciumchloridlösung zugesetzt; es wird

¹⁾ A. W. Hofmann, Ber. 13, 1732 (1880); Ann. Chem. Suppl. 1, 26 (1861).

²⁾ A. W. Hofmann, Ber. 2, 73 (1869).

³⁾ $(C_6H_5)_3P-CS$, Hantzsch, Ber. 40, 1513 (1907).

⁴⁾ Treadwell, Quant. Analyse 1917, 654.

also auch Kohlendioxyd unter Bildung von Calciumcarbonat (oder zunächst carbamidsaurem Ammon) absorbiert. Versetzt man nun nach Beendigung des Versuchs die Absorptionsflüssigkeit mit einer neutralen Wasserstoffsuperoxydlösung, erwärmt und hält einige Zeit auf Siedetemperatur, so wird das thiocarbamidsaure Ammon zu Ammoniumsulfat und Ammoniumcarbonat oxydiert; da Ca^{++} -Ionen zugegen sind, fällt Calciumcarbonat aus, ebenso wie aus dem durch Siedehitze zersetzten carbamidsauren Ammon. Der Niederschlag wird abfiltriert mit ausgekochtem (CO_2 -freien) Wasser gründlich gewaschen, in gemessener Menge $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure gelöst und mit $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge, unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator zurücktitriert.

Da 1 ccm $\frac{1}{2}$ -n. HCl 0,022 g Kohlendioxyd entsprechen, ergibt die Multiplikation der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter HCl mit 0,022 das Kohlendioxyd in Gramm. Das Kohlendioxyd stammt aber sowohl aus der Oxydation von Kohlenoxysulfid, als auch aus dem freien Kohlendioxyd; zur Berechnung des freien Kohlendioxyds muß daher von dieser Zahl die dem Kohlenoxysulfid äquivalente Menge abgezogen werden (siehe unten).

Das Filtrat enthält Calcium- und Ammoniumsulfat. Nach Einengen zum Vertreiben des überschüssigen Ammoniaks und Ansäuern mit Salzsäure wird SO_4 in bekannter Weise als Bariumsulfat gefällt und gewogen.

Der Schwefelgehalt aus COS ergibt sich dann durch Multiplikation mit dem Faktor 0,1374; denn

$$\text{BaSO}_4 : \text{S} = 233,49 : 32,06 = 0,1374.$$

Daraus folgt für COS:

$$\text{COS} : \text{S} = 60,06 : 32,06,$$

oder auf BaSO_4 bezogen:

$$\text{COS} = \frac{0,1374 \cdot 60}{32} = 0,2576 \text{ BaSO}_4.$$

Also die gefundene Anzahl Gramm Bariumsulfat mit 0,2576 multipliziert, ergibt die Menge Kohlenoxysulfid in Gramm.

Da bei der Oxydation des thiocarbamidsauren Ammons durch Wasserstoffsuperoxyd eine dem Kohlenoxysulfid äquivalente Menge Kohlendioxyd entsteht, gilt die Proportion:

$$\text{COS} : \text{CO}_2 = 60 : 44.$$

Daraus folgt:

$$\text{CO}_2 = \frac{44}{60} \cdot \text{COS}.$$

Da aber

$$\text{COS} = 0,2576 \text{ BaSO}_4$$

war, ergibt sich

$$\text{CO}_2 = \frac{44 \cdot 0,2576}{60} \cdot \text{BaSO}_4,$$

oder

$$\text{CO}_2 = 0,1889 \text{ BaSO}_4.$$

Diese Menge Kohlendioxyd wird, wie oben erwähnt, von dem durch Titration gefundenen Werte abgezogen, um das freie Kohlendioxyd zu finden.

Die Bestimmung des Prozentgehaltes an Kohlenmonoxyd im Endgas, das nur noch aus diesem Gase und aus dem vom Nachspülen stammenden Stickstoff besteht und über Wasser aufgefangen wurde, wird in bekannter Weise mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung ausgeführt. Da das Volumen des Endgases bekannt ist, ergibt die Berechnung leicht das Volumen und unter Berücksichtigung der jeweiligen Temperatur und des Druckes das Gewicht des Kohlenmonoxyds.

Um die Vollständigkeit der Absorption zu prüfen, wurde zunächst die Bestimmung einer bekannten Menge Schwefelkohlenstoff, mit der ein Stickstoffstrom beladen war, ausgeführt. Dazu wurde trockner, sauerstofffreier Stickstoff in mäßiger Geschwindigkeit durch eine tarierte Menge Schwefelkohlenstoff geleitet und in zwei Absorptionsgefäßen von der auf Seite 227 beschriebenen Form mit ätherischer Triäthylphosphinlösung gewaschen. Augenblicklich bildeten sich in der Zuleitungsröhre rote Kristalle, die sie nach kurzer Zeit verstopften. Daher wurde bei dem nächsten Versuch die Absorptionsflüssigkeit mit einigen Kubikzentimetern Wasser unterschichtet; schon bei Beginn des Einleitens stellte sich lebhaftere Rotfärbung ein, und es setzten sich bald rote Kristalle ab, die sich nach und nach zusammenklumpten, während sich die Gefäßwände mit einem feinen Netzwerk bedeckten. Erst nachdem im ersten Gefäß fast die ganze Flüssigkeit, deren Menge infolge des Abdunstens des Äthers abgenommen hatte, verschwunden war, trat auch im zweiten Gefäß Rötung und schließlich Kristallausscheidung ein, ein Zeichen, daß schon

ein Gefäß genügt, um bei der angewandten Strömungsgeschwindigkeit, die die gleiche war wie bei den eigentlichen Versuchen, einen Gasstrom quantitativ von Schwefelkohlenstoffdämpfen zu befreien. Die Niederschläge wurden dann im Goochtiiegel gesammelt, im Vakuumexsiccator getrocknet und gewogen. So wurden unter wechselnden Bedingungen vier Bestimmungen ausgeführt; bei zwei Bestimmungen hatte das Gefäß mit Schwefelkohlenstoff Zimmertemperatur, jedoch war die Dauer des Durchleitens, mithin also auch die absolute Menge des Schwefelkohlenstoffs, verschieden. So wurde gefunden:

Gewichtsverlust des tarierten Schwefelkohlenstoffgefäßes:

1. 0,2418 g 2. 1,2047 g,

Gewicht des Additionsproduktes:

1. 0,6081 g 2. 3,1662 g;

daraus ergibt die Multiplikation mit dem Faktor 0,391:

1. 0,2378 g 2. 1,2380 g,

also

1. 1,8% zu wenig 2. 2,6% zu viel.

Sodann wurde die Konzentration geändert, indem das Schwefelkohlenstoffgefäß einmal bei einer Temperatur von 5°, das andere Mal bei 30° vom Stickstoff durchströmt wurde. So wurde gefunden:

Gewichtsabnahme: 1. 0,1042 g und 2. 0,9432 g,

Additionsprodukt: 1. 0,2734 g „ 2. 2,4447 g,

gleich CS₂ 1. 0,1069 g 2. 0,9559 g.

Statt des Stickstoffs wurde dann ein Gemisch von Kohlenoxysulfid, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd, durch eine Waschflasche mit Schwefelkohlenstoff strömend, mit seinen Dämpfen beladen. Das Gasgemisch wurde hergestellt, indem Oxalsäure mit Schwefelsäure zersetzt und der freiwerdende Strom von Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd zusammen mit Schwefeldämpfen durch ein rotglühendes Rohr geleitet wurde. Nach v. Thann¹⁾ entsteht aus Kohlenmonoxyd und Schwefel unter diesen Bedingungen Kohlenoxysulfid; jedoch bleibt ein Teil des Kohlenmonoxyds und des Schwefels ungebunden. Letzterer

¹⁾ Ann. Chem. Suppl. 5, 236; Jahresber. 1867, 155.

wurde durch Filtration im Glasrollrohr zurückgehalten. (Durch einen besonderen Versuch ergab sich, daß kein Schwefelkohlenstoff gebildet wird). Die Bestimmungen zeigen, daß die Absorption des Schwefelkohlenstoffs durch die Anwesenheit von Kohlenoxysulfid, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd nicht beeinträchtigt wird; statt

	0,8572 g	und	1,0781 g
wurden	0,8694 g	„	1,0932 g
wiedergefunden.			

Um die ammoniakalische Calciumchloridlösung auf ihren Wert als Absorptionsmittel für Kohlenoxysulfid zu prüfen, wurde eine Mischung von Kohlenoxysulfid, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd durch zwei Waschflaschen mit je 60 ccm einer Mischung von 2-n. CaCl_2 und konzentriertem Ammoniak zu gleichen Teilen geleitet; dahinter war eine Wasserflasche mit einer auf 60° erwärmten Alkohol-Anilin-Silbernitratlösung (nach Schmitz-Dumont¹⁾) geschaltet. Bei ungenügender Absorption in den beiden ersten Waschflaschen müßte in der dritten sofort ein Niederschlag von Silbersulfid auftreten. Als nun ein ziemlich lebhafter Gasstrom des Mischgases eingeleitet wurde, zeigte der Unterschied in der Häufigkeit der aufsteigenden Gasblasen an, daß bereits im ersten Gefäß starke Absorption stattfindet, desgleichen, als ein Gasgemenge, das nur aus Kohlenmonoxyd und Kohlenoxysulfid bestand, angewandt wurde. Zunächst bleibt die Flüssigkeit klar und farblos; dagegen bildet sich ein Nebel über der Flüssigkeit der ersten Waschflasche, der jedoch nach einiger Zeit verschwindet, indem gleichzeitig eisblumenähnliche Krystalle von einzelnen Zentren an den Gefäßwänden anschließen; nach einiger Zeit zerfließen sie wieder und die Flüssigkeit trübt sich mehr und mehr und scheidet schließlich einen starken Niederschlag aus. Die zweite Waschflasche ist bisher völlig klar geblieben; erst nachdem eine beträchtliche Gasmenge durchgeleitet ist, beginnt auch hier Nebel- und Niederschlagsbildung; erst dann, wenn sich auch in der zweiten Waschflasche ein beträchtlicher Bodenkörper abgesetzt hat, zeigt sich in der dritten ein Silbersulfidniederschlag.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1897, I, 510.

Bei der Verarbeitung der Absorptionsflüssigkeit wurde beobachtet, daß beim Zugeben der ersten Wasserstoffsuperoxydtröpfchen zu der klar abgesetzten Flüssigkeit nach Verstreichen einer deutlich wahrnehmbaren Zeit eine intensive Gelbfärbung auftritt; gleichzeitig macht sich Erwärmung der Flüssigkeit bemerkbar; doch die Gelbfärbung verschwindet bald wieder, indem gleichzeitig Wolken vom Calciumcarbonat die Flüssigkeit trüben. Auf weitere Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd tritt wiederum vorübergehend Gelbfärbung auf, bis schließlich keine Änderung mehr erfolgt. Offenbar bilden sich bei der Oxydation des thiocarbamidsauren Ammons farbige Zwischenprodukte, die leicht zerfallen. Wenn also keine neue Gelbfärbung auf Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd eintritt, ist auf Vollständigkeit der Oxydation zu schließen. Daher wurde bei der Ausführung der eigentlichen Bestimmungen so lange Wasserstoffsuperoxyd zugefügt, bis keine Gelbfärbung mehr auftritt. Bei Abwesenheit von Kohlenoxysulfid, also auch bei Abwesenheit von thiocarbamidsaurem Ammon bleibt die Gelbfärbung aus, dagegen fällt sofort ein weißer Niederschlag aus, wenn man zu einer ammoniakalischen Calciumchloridlösung Wasserstoffsuperoxyd zugibt. Der Niederschlag setzt sich langsam am Boden ab; doch bleibt die Flüssigkeit trübe. Nach kurzem Stehen steigen Gasblasen, die sich als Sauerstoff erweisen, auf und der Bodenkörper zersetzt sich mehr und mehr. Beim Kochen löst sich der Niederschlag allmählich wieder auf. Auf dem Filter verwandelt er sich unter geringer Gelbfärbung in eine schwammige Masse. Es handelt sich um die Beobachtung, die bereits Schöne¹⁾ gemacht hat, daß bei Gegenwart von Ammoniak Wasserstoffsuperoxyd auf Calciumchlorid einwirkt unter Bildung eines Dioxydhydrates von der Formel:

Nun spricht aber die oben erwähnte Beobachtung, daß bei Gegenwart von Ammoniumthiocarbamid unmittelbar nach Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd keine Einwirkung erfolgt, während bei seiner Abwesenheit sofort die Fällung des Calciumdioxydhydrates eintritt, dafür, daß Wasserstoffsuperoxyd zur Oxydation verbraucht wird, ohne auf Calciumchlorid einzu-

¹⁾ Ann. Chem. 192, 281 (1878).

wirken. Daher wurde bei den Bestimmungen die Regel befolgt, nur so lange Wasserstoffsuperoxyd tropfenweise zuzugeben, bis keine Gelbfärbung mehr auftritt. Da außerdem das Calciumdioxhydhydrat in der Siedehitze zerfällt, ist nicht zu befürchten, daß es den Calciumcarbonatniederschlag verunreinigen und Fehler bei der Titration desselben herbeiführen könnte.

Nach dem Abfiltrieren des Carbonatniederschlages zeigt das eingeeengte Filtrat schwache Gelbfärbung, die jedoch beim Ansäuern mit Salzsäure unter Gasentwicklung verschwindet; dabei ist der Geruch nach Stickoxyden wahrzunehmen. Offenbar hatte Wasserstoffsuperoxyd auf Ammoniak unter Bildung von Ammonitrit¹⁾ eingewirkt.

Die Darstellung von Triäthylphosphin, dem Reagens auf Schwefelkohlenstoff, wurde nach den Angaben von A. W. Hofmann²⁾ ausgeführt: Auf den Boden eines Bombenrohres wurden 20 g Phosphoniumjodid geschüttet und ein Reagenzrohr mit 17 g absolutem Alkohol darauf gestellt. Das zugeschmolzene Bombenrohr wurde in horizontaler Lage 8 Stunden auf 180° erhitzt. Das weiße Krystallgemisch von Triäthylphosphoniumjodid und Tetraäthylphosphoniumjodid wurde in Wasser gelöst, Triäthylphosphin durch Kalilauge zur Abscheidung gebracht und im Scheidetrichter getrennt. Die Ausbeute betrug 6,8 g Triäthylphosphin.

Apparatur.

Die Erhitzung des Reaktionsgefäßes wurde in einem elektrischen Röhrenofen (Fig. 1) mit Nickeldrahtwicklung vorgenommen. Der elektrische Ofen mußte mit einfachen Mitteln selbst hergestellt werden. Auf ein 45 cm langes, 3,2 cm im Lichten messendes Rohr aus dünnem Schwarzblech wurde zunächst angefeuchtetes Asbestpapier als Isolationsmittel aufgepreßt und nach dem Trocknen auf dem Gasofen gut ausgeglüht, um die Leimsubstanzen des käuflichen Asbestpapierees zu zerstören, bei deren Gegenwart der Nickeldraht nach kurzem Gebrauch durchbrannte. Auf die ausgeglühte Asbestschicht

¹⁾ Weith u. Weber, Ber. 7, 1745 (1874).

²⁾ Ber. 4, 207 (1871).

wurde 0,7 mm starker Nickeldraht, 2 cm vom Rand des Blechrohres entfernt beginnend, aufgewickelt; die Windungen waren an den freien Enden etwas dichter gehalten, um den Wärmeverlust durch Ableitung zu vermindern. Die fertige Wickelung wurde dann mit mehreren Lagen ausgegühten Asbestpapieres bepackt. Als Wärmeschutz diente ein hohlzylindrischer Mantel, der außen von einem Schwarzblechrohr von 15 cm Weite und innen von einem 4,5 cm weiten Schamotterrohr gebildet wurde. Ringförmige Scheiben von starker Asbestpappe hielten das innere Rohr in konzentrischer Lage. Der von diesen Scheiben und den beiden Rohren gebildete Hohlraum war mit Kieselgur ausgefüllt und wurde durch Um-

Fig. 1.

schlagen der Ränder des äußeren Blechrohres fest verschlossen. In das Schamotterrohr wurde dann der Heizkörper, durch Asbestscheiben gehalten, konzentrisch gelagert. Der Zwischenraum war zuvor mit Schamottmehl ausgefüllt. Es war so erreicht, daß man bei notwendig werdender Auswechselung den Heizkörper leicht aus dem geschlossen bleibenden Isoliermantel herausnehmen konnte. Bis zu einer Temperatur von 800° genügte das Schwarzblechrohr als Heizkörper; für höhere Temperaturen wurde es gegen ein Rohr aus Maquardmasse ausgetauscht. Es konnte so mit dem Strom der Lichtleitung eine Temperatur bis annähernd 1100° erreicht werden. Durch Veränderung eines vorgeschalteten Widerstandes ließ sich die Temperatur regulieren; sie wurde mit dem Thermolement gemessen, das im Zwischenraum zwischen Heizrohr und Reaktionsrohr Platz genug hatte, wenn die Platin-Rhodiumdrähte durch dünne Porzellanröhrchen voneinander isoliert waren. Ihre Lötstelle schützte eine Asbesthülle vor der Berührung

mit dem eisernen Heizrohr. Der Thermostrom wurde mit einem Mikrovoltmeter gemessen. Zur Eichung dienten der Kochpunkt des Wassers, der Schmelzpunkt des Bleies (327°) und der Schmelzpunkt des Antimons (623°). Nach diesen drei Fixpunkten wurde die fast gradlinige Kurve konstruiert.

Als Reaktionsgefäß dienten bis zu einer Temperatur von 700° Röhren aus schwer schmelzbarem Glase, 2,5—2,7 cm im Lichten weit und 55—60 cm lang, die an der einen Seite zu einer Röhre von 0,6 cm Weite auf 8 cm ausgezogen waren, um durch ein Gummiverbindungsstück leicht den Anschluß an die Absorptionsgefäße herstellen zu können. Bei Temperaturen über 700° wurden innen und außen glasierte Porzellanrohre von gleichen Abmessungen benutzt. Den Abschluß und den Übergang zu den Absorptionsgefäßen bildete ein in das Porzellanrohr eingepaßtes Glasrohr, das ebenfalls zu einer verjüngten Röhre ausgezogen war. Es wurde mit einer Mischung von Asbestpulver, Sand und Wasserglas eingekittet. Wenn vorsichtig getrocknet war, verhärtete der Kitt ohne Rißbildung und gewährleistete auch in der Wärme eine zuverlässige Abdichtung. Die andere Seite der Rohre ragte 10—15 cm aus dem Heizrohr heraus und konnte daher mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen werden.

Die Holzkohle, die zur Füllung der Rohre benutzt wurde, mußte zuvor einer sorgfältigen Reinigung unterzogen werden. Es wurde Buchenholzkohle verwendet. Erbsengroße Stücke wurden durch Absieben vom Staub befreit, in einem Glasrohr auf dem Gasofen entwässert, wobei noch beträchtliche Mengen teeriger Substanzen abdestillierten. Dann wurde bei heller Rotglut 5 Stunden ein lebhafter Chlorstrom durchgeleitet, bis keine Chlorwasserstoffnebel mehr zu beobachten waren. Die glühende Kohle wurde aus dem Rohr herausgestoßen und in Wasser abgeschreckt, weil das Vertreiben des Chlors mit Stickstoff auch bei langem Ausspülen und hoher Temperatur nur unvollkommen gelingt, dann mehrmals bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs ausgewaschen, im Dampftrockenschrank getrocknet und schließlich 2 Stunden im Stickstoffstrom geglüht und dann erkalten gelassen.

Das Reaktionsrohr wurde mit ungefähr 15 g der gereinigten Holzkohle beschickt. Die 20 cm lange Schicht wurde

beiderseitig durch eingeklemmte größere Holzkohlestücke zusammengehalten. Ihre Lage im Rohr war so bemessen, daß sie in ihrer ganzen Länge im Raum gleichmäßiger Temperatur lag. Die Lötstelle des Thermoelementes kam im Zwischenraum zwischen Heiz- und Reaktionsrohr über der Mitte der Schicht zu liegen. Die freibleibenden Teile des Rohres wurden durch porzellanene Röhrentiegel von 2,2 cm Dicke (wie man sie zu metallographischen Schmelzen benutzt) verengt, so daß nur ein geringer Raum für den Gasstrom übrig blieb. Dadurch sollte die Strömungsgeschwindigkeit erhöht werden, an der Einleitungsseite, um ein Zurücksublimentieren des freiwerdenden Schwefels zu verhindern, und an der Ausströmungsseite, um das Reaktionsgasgemisch schnell aus der heißen Zone abzuführen.

Das Schwefeldioxyd wurde einer Bombe entnommen; aus dem Reduzierventil gelangte es durch einen Strömungsmesser (s. u.) und durch ein Trockenrohr mit Phosphorpentoxyd in eine gegabelte Röhre, deren eine Seite mit dem Reaktionsrohr, deren andere mit der Außenluft in Verbindung stand. Der Stickstoff, der vor dem Einleiten des Schwefeldioxydes die Luft aus Reaktionsrohr und Absorptionsgefäßen verdrängen und nach der Reaktion die Gasreste im Rohr vollständig in die Absorptionsgefäße bringen sollte, entstammte auch einer Bombe. Er wurde in einen 15 Liter fassenden Gasometer übergefüllt. Nachdem der Stickstoff durch zwei Waschflaschen mit alkalischer Pyrogallollösung durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure und schließlich durch einen Chlorcalciumturm von Sauerstoffspuren und Feuchtigkeit befreit war, gelangte er ebenfalls durch ein Gabelrohr ins Reaktionsrohr (Fig. 2). Die Anordnung ist aus der Skizze ersichtlich: Die Schlauchklemmen *a* oder *d* wurden geöffnet, wenn die Luft aus den Zwischengefäßen verdrängt werden sollte; dagegen wurden nur *b* oder *c* geöffnet, je nachdem, ob Stickstoff oder Schwefeldioxyd ins Rohr einströmen sollte.

Fig. 2.

Das aus dem Reaktionsrohr ausströmende Gasgemisch gelangte zunächst in ein 3 cm weites und 15 cm langes Glasrohr von der Form der sogen. Chlorcalciumrohre. Es war mit Glaswolle angefüllt. Die Weite des Rohres unterstützte durch die Verlangsamung des Gasstromes die Kondensation und Filtration der Schwefeldämpfe. Die Hauptmenge des Schwefels setzte sich bereits in der kugligen Erweiterung ab; geringe Mengen in Tropfenform zuweilen auch schon im verjüngten Teile des Reaktionsrohres. Bei Beendigung des Versuches wurde durch vorsichtiges Erwärmen dieser Anteil zum Sublimieren gebracht und durch den Stickstoffstrom ebenfalls ins Kondensationsrohr getrieben. Zur Bestimmung wurde der Schwefel mit Schwefelkohlenstoff herausgelöst und nach dessen Abdestillieren gewogen. Die verjüngte Röhre des „Chlorcalciumrohres“ war bis auf 2 cm verkürzt und, Glas an Glas stoßend, durch ein Gummiverbindungsstück mit dem Reaktionsrohr verbunden. Die andere Seite verschloß ein außen paraffinierter Korkstopfen. Durch seine Bohrung führte eine rechtwinklig gebogene Glasröhre auf den Boden des nächsten, für die Absorption von Schwefelkohlenstoff durch Triäthylphosphin bestimmten Gefäßes, das aus einem großen Reagenzglas angefertigt war. Am Boden desselben war eine Röhre mit Glashahn angeblasen, so daß dieses Gefäß einen kleinen Scheidetrichter darstellte. Die Trennung des unterschichteten Wassers von der unverbrauchten ätherischen Triäthylphosphinlösung und dieser vom Niederschlag des Additionsproduktes wurde dadurch sehr erleichtert und konnte ebenso wie das Auswaschen des Niederschlags ohne Öffnen des Stopfens vorgenommen werden, ein angenehmer Vorteil, weil dadurch die Verbreitung des höchst lästigen Triäthylphosphingeruches wesentlich eingeschränkt wurde. Außerdem war das Reagenzglas 5 cm über dem Boden mit einer leichten Einschnürung — siehe Skizze — versehen, so daß auf eine Strecke von 3 cm eine Verengung auf das ungefähr halbe Lumen erzeugt war. Dadurch sollte erreicht werden, daß trotz sparsamer Anwendung eine möglichst hohe Schicht der Triäthylphosphinlösung von den Gasblasen durchstrichen werden mußte. Die Triäthylphosphinlösung (5 Teile Äther auf 1 Teil Phosphin) wurde mit 10—15 cm Wasser unterschichtet, weil bei un-

mittelbarer Berührung schwefelkohlenstoffhaltiger Gase die Krystalle des Additionsproduktes die Einleitungsröhre verstopfen. Die Absorption von Kohlenoxysulfid konnte bei der geringen Menge Wasser — da die Löslichkeit höchstens 1:1 ist¹⁾, — vernachlässigt werden. Auch in Triäthylphosphin ist die Löslichkeit von Kohlenoxysulfid sehr gering²⁾, ebenfalls 1:1. Durch den außen paraffinierten Korkstopfen führte das Ableitungsröhr auf den Boden eines gleich hergerichteten und gefüllten Gefäßes. Dann gelangte der Gasstrom in ein als Waschflasche ausgebildetes großes Reagenzröhr mit konzentrierter Kochsalzlösung, die zur Kondensation des mitgerissenen Phosphindampfes und Äthers durch Kältemischung auf ungefähr -15° gehalten wurde. Da Triäthylphosphindampf Gummi angreift, indem er ihn weich, klebrig und unelastisch macht, waren die Glasröhren dieser Gefäße aneinandergeschmolzen. Weiter folgten dann zwei gewöhnliche Waschflaschen für die Absorption von Kohlenoxysulfid und Kohlendioxyd durch ammoniakalische Calciumchloridlösung. Sie waren mit je 60 ccm einer Mischung von konzentriertem Ammoniak und doppeltnormaler Calciumchloridlösung zu gleichen Teilen beschickt. Das übrig bleibende Gas konnte nur noch aus Kohlenmonoxyd und Stickstoff bestehen. Es gelangte in eine 10 Liter fassende, mit Wasser angefüllte Flasche durch den Hals und verdrängte durch einen Überlauf das gleiche Volumen Wasser. Der Überlauf bestand in einer hakenförmig gebogenen Glasröhre, die, durch einen Schlauch beweglich verbunden, durch den unteren Tubus mit dem Flascheninhalt kommunizierte. Die Ausflußöffnung wurde während des Versuches durch Senken der Röhre immer einige Zentimeter unter dem Niveau der Sperrflüssigkeit in der Flasche gehalten. Der dadurch erzeugte Unterdruck sollte dem Gasstrom den Durchgang durch die vielen Absorptionsgefäße erleichtern. Die abgelaufene Wassermenge wurde im Meßzylinder aufgefangen. Nach Beendigung eines Versuches wurde die Einleitungsröhre verschlossen und der Überlauf in das abgelaufene Wasser ge-

¹⁾ Nach Winkler ist der Absorptionskoeffizient bei 20° sogar nur = 0,561. Landelt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, III. Aufl.

²⁾ A. W. Hofmann, Ber. 2, 73 (1869).

taucht. Beim Umschütteln absorbierte die Sperrflüssigkeit die Reste des aus den beiden letzten Absorptionsgefäßen mitgerissenen Ammoniaks und ein entsprechendes Volumen Wasser wurde durch den Überlauf zurückgesogen. Erst dann erfolgte die Ablesung am Meßzylinder zur Volumenbestimmung des Endgases.

Da die Geschwindigkeit des Schwefeldioxydstromes von Einfluß auf den Reaktionsverlauf ist, mußte eine zuverlässige Methode angewandt werden, um ein gleichmäßiges und von Versuch zu Versuch gleichbleibendes Strömen einhalten zu können. Der Strömungsmesser von Riesenfeld¹⁾ bot hierzu ein gutes, leicht herzustellendes Mittel. Eine U-förmig gebogene Glasröhre ist unterhalb der umgebogenen kurzen Schenkel durch eine Capillare verbunden, so daß einem durchgeleiteten Gasstrom zwei Wege: der eine durch das weite U-Rohr, der andere durch die Capillare zur Verfügung stehen. Wenn der erstere aber durch eine Flüssigkeit versperrt ist, kann das Gas noch durch die enge Capillare strömen, deren Widerstand eine Druckdifferenz hervorruft. Dadurch wird der Spiegel der Absperrflüssigkeit im Schenkel auf der Einströmungsseite herabgedrückt, und im anderen Schenkel um den gleichen Betrag gehoben, der ein Maß für die Strömungsgeschwindigkeit ist. In der folgenden Versuchsreihe wurde eine Strömungsgeschwindigkeit eingehalten, die ungefähr 4 Liter in der Stunde entsprach. Es war die langsamste Geschwindigkeit, die in der angewandten Apparatur ohne Stockungen und Schwankungen zum Durchströmen gebracht werden konnte.

Quantitative Bestimmungen.

Unter möglichst genauer Einhaltung derselben Bedingungen: gleiche Strömungsgeschwindigkeit, gleiche Schichtlänge und ungefähr gleiche Menge der Kohlefüllung wurden in der beschriebenen Apparatur Schwefeldioxyd und glühende Kohle zur Umsetzung gebracht und die Reaktionsprodukte bestimmt. Die Temperatur wurde von Versuch zu Versuch verändert und bei 750° beginnend in 50°-Staffelung bis annähernd 1100° gesteigert. Um vergleichbare Werte zu er-

¹⁾ Chem.-Ztg. 1918, 510.

halten, wurde der Schwefelgehalt des Schwefelkohlenstoffs und Kohlenoxysulfids, sowie der freie Schwefel in Prozente des gesamten, aus SO_2 stammenden Schwefels umgerechnet. Auch hinsichtlich des gedachten praktischen Zweckes ist diese Betrachtungsweise die geeignetste. Unterhalb 750° war das Schwefeldioxyd bei der angewandten Strömungsgeschwindigkeit und Schichtlänge noch nicht vollständig reduziert; Schwefelkohlenstoff war fast nicht — erst bei 700° traten die ersten Spuren auf —, dagegen Kohlenoxysulfid, freier Schwefel, Kohlenmonoxyd und größere Mengen von Kohlendioxyd nachzuweisen.

Die Ergebnisse sind in den folgenden Übersichten zusammengestellt:

750° .

- I. Gefunden: $\text{BaSO}_4 = 9,5482 \text{ g}$; CS_2 -Additionsprodukt = $0,9635 \text{ g}$; freier Schwefel = $0,6184 \text{ g}$; Verbrauch an $\text{n}/2\text{-HCl}$ für Gesamtkohlendioxyd = 120 ccm ; Endgasvolumen = 3050 ccm , davon $45,85 \%$ Kohlenmonoxyd.

Daraus berechnet sich: Schwefel in COS . . = $58,35 \%$
 „ „ CS_2 . . = $14,14 \%$
 freier Schwefel . . = $27,51 \%$
 CO_2 = $0,8861 \text{ g}$
 CO = $1,7486 \text{ g}$

- II. Gefunden: $\text{BaSO}_4 = 8,8320 \text{ g}$; CS_2 -Additionsprodukt = $0,7962 \text{ g}$; freier Schwefel = $0,5710 \text{ g}$; Verbrauch an $\text{n}/2\text{-HCl}$ für Gesamtkohlendioxyd = $115,08 \text{ ccm}$; Endgasvolumen = 3200 ccm , davon $42,37 \%$ Kohlenmonoxyd.

Daraus berechnet sich: Schwefel in COS . . = $59,26 \%$
 „ „ CS_2 . . = $12,83 \%$
 freier Schwefel . . = $27,89 \%$
 CO_2 = $0,8574 \text{ g}$
 CO = $1,695 \text{ g}$

Im Mittel von I. und II. verteilt sich der Schwefel:

auf COS = $58,8 \%$
 „ S = $27,7 \%$
 „ CS_2 = $13,5 \%$

800° .

- I. Gefunden: $\text{BaSO}_4 = 9,5916 \text{ g}$, CS_2 -Additionsprodukt = $2,1635 \text{ g}$; freier Schwefel = $0,3556 \text{ g}$; Verbrauch an $\text{n}/2\text{-HCl}$ für Gesamtkohlendioxyd = $109,26 \text{ ccm}$; Endgasvolumen = 5850 ccm , davon $32,4 \%$ Kohlenmonoxyd.

Daraus berechnet sich: Schwefel in COS . . = 55,20 %
 „ „ CS₂ . . = 29,89 „
 freier Schwefel . . = 14,89 „
 CO₂ = 0,5923 g
 CO = 2,3690 g

- II. Gefunden: BaSO₄ = 10,0540 g; CS₂-Additionsprodukt = 2,0911 g;
 freier Schwefel = 0,3606 g; Verbrauch an n/2-HCl für Gesamtkohlendioxyd = 115,44 ccm; Endgasvolumen = 5380 ccm, davon 35,1 % Kohlenmonoxyd.

Daraus berechnet sich: Schwefel in COS . . = 56,80 %
 „ „ CS₂ . . = 28,37 „
 freier Schwefel . . = 14,83 „
 CO₂ = 0,6402 g
 CO = 2,3607 g

Aus I. und II. ergibt sich als Mittel:

auf COS = 56,0 %
 „ CS₂ = 29,03 „
 freier S = 14,86 „ .

850°.

- I. Gefunden: BaSO₄ = 8,4150 g; CS₂-Additionsprodukt = 2,1197 g;
 freier Schwefel = 0,2017 g; Verbrauch an n/2-HCl für Gesamtkohlendioxyd = 87,84 ccm; Endgasvolumen = 4840 ccm, davon 35,5 % CO.

Daraus berechnet sich: Schwefel in COS . . = 56,20 %
 „ „ CS₂ . . = 34,0 „
 freier Schwefel . . = 9,86 „
 CO₂ = 0,3396 g
 CO = 2,1490 g

- II. Gefunden: BaSO₄ = 8,6470 g; CS₂-Additionsprodukt = 2,2879 g;
 freier Schwefel = 0,2016 g; Verbrauch an n/2-HCl für Gesamtkohlendioxyd = 94,4 ccm; Endgasvolumen = 5453 ccm, davon 32,2 % CO.

Daraus berechnet sich: Schwefel in COS . . = 55,4 %
 „ „ CS₂ . . = 35,2 „
 freier Schwefel . . = 9,4 „
 CO₂ = 0,4408 g
 CO = 2,1989 g

Als Mittel ergibt sich für die Verteilung des Schwefels:

auf COS = 55,8 %
 „ CS₂ = 34,8 „
 freier S = 9,6 „ .

900°.

- I. Gefunden: $\text{BaSO}_4 = 7,7740 \text{ g}$; CS_2 -Additionsprodukt = $2,2526 \text{ g}$; freier Schwefel = $0,3631 \text{ g}$; Verbrauch an $n/2\text{-HCl}$ für Gesamtkohlendioxyd = $85,34 \text{ ccm}$; Endgasvolumen = 6070 ccm , davon $31,8 \%$ Kohlenmonoxyd.

Daraus berechnet sich: Schwefel in COS . . = $49,12 \%$
 „ „ CS_2 . . = $34,18 \%$
 freier Schwefel . . = $16,7 \%$
 CO_2 = $0,5090 \text{ g}$
 CO = $2,4130 \text{ g}$

- II. Gefunden: $\text{BaSO}_4 = 10,0190 \text{ g}$; CS_2 -Additionsprodukt = $2,9870 \text{ g}$; freier Schwefel = $0,4657 \text{ g}$; Verbrauch an $n/2\text{-HCl}$ für Gesamtkohlendioxyd = $109,7 \text{ ccm}$; Endgasvolumen = 5500 ccm , davon $45,6 \%$ Kohlenmonoxyd.

Daraus berechnet sich: Schwefel in COS . . = $48,68 \%$
 „ „ CS_2 . . = $34,85 \%$
 freier Schwefel . . = $16,47 \%$
 CO_2 = $0,5269 \text{ g}$
 CO = $3,1352 \text{ g}$

Als Mittel ergibt sich für die Verteilung des Schwefels:

auf COS = $48,9 \%$
 „ CS_2 = $34,5 \%$
 freier S = $16,6 \%$

950°.

- I. Gefunden: $\text{BaSO}_4 = 8,8875 \text{ g}$; CS_2 -Additionsprodukt = $2,5023 \text{ g}$; freier Schwefel = $0,8109 \text{ g}$; Verbrauch an $n/2\text{-HCl}$ für Gesamtkohlendioxyd = $97,04 \text{ ccm}$; Endgasvolumen = 6500 ccm , davon $42,3 \%$ Kohlenmonoxyd.

Daraus berechnet sich: Schwefel in COS . . = $42,73 \%$
 „ „ CS_2 . . = $28,89 \%$
 freier Schwefel . . = $28,48 \%$
 CO_2 = $0,5571 \text{ g}$
 CO = $3,4140 \text{ g}$

- II. Gefunden: $\text{BaSO}_4 = 8,4418 \text{ g}$; CS_2 -Additionsprodukt = $2,2722 \text{ g}$; freier Schwefel = $0,7481 \text{ g}$; Verbrauch an $n/2\text{-HCl}$ für Gesamtkohlendioxyd = $88,80 \text{ ccm}$; Endgasvolumen = 6400 ccm , davon $40,33 \%$ Kohlenmonoxyd.

Daraus berechnet sich: Schwefel in COS . . = $43,64 \%$
 „ „ CS_2 . . = $28,24 \%$
 freier Schwefel . . = $28,15 \%$
 CO_2 = $0,3587 \text{ g}$
 CO = $3,218 \text{ g}$

Im Mittel ergibt sich für die Verteilung des Schwefels:

auf COS	= 43,2 %
„ CS ₂	= 28,5 „
freier S ₂	= 28,3 „ .

1000°.

- I. Gefunden: BaSO₄ = 6,5076 g; CS₂-Additionsprodukt = 1,7604 g; freier Schwefel = 1,1088 g; Verbrauch an n/2-HCl für Gesamtkohlendioxyd = 72,1 ccm; Endgasvolumen = 5800 ccm, davon 45,43 % Kohlenmonoxyd.

Daraus berechnet sich: Schwefel in COS . .	= 34,68 %
„ „ CS ₂ . .	= 22,48 „
freier Schwefel . .	= 42,92 „
CO ₂	= 0,3570 g
CO	= 3,2918 g

- II. Gefunden: BaSO₄ = 5,9855 g; CS₂-Additionsprodukt = 1,6164 g; freier Schwefel = 1,0825 g; Verbrauch an n/2-HCl für Gesamtkohlendioxyd = 66,75 ccm; Endgasvolumen nicht bestimmt.

Daraus berechnet sich: Schwefel in COS . .	= 33,73 %
„ „ CS ₂ . .	= 21,87 „
freier Schwefel . .	= 44,40 „ .

Als Mittel ergibt sich für die Verteilung des Schwefels:

auf COS	= 34,2 %
„ CS ₂	= 22,2 „
freier S	= 43,6 „ .

Bei 1050° konnten keine genauen Werte mehr erhalten werden, da die großen Mengen des freien Schwefels das Kondensationsrohr bald verstopften und es sich auch zeigte, daß Schwefel im Reaktionsrohr gegen den Strom sublimiert war und sich so der Bestimmung entzog. Doch konnte festgestellt werden, daß die Verminderung der relativen Mengen von Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxysulfid weiter vorangeschritten war. Bei weiterer Steigerung der Temperatur, die in der behelfsmäßigen Apparatur nur durch Anwendung von engeren Heiz- und Reaktionsrohren möglich war und bis zu annähernd 1100° führte, blieb dann der Schwefelkohlenstoff ganz aus, während nur noch geringe Mengen von Kohlenoxysulfid nachzuweisen waren. Die Reaktion verläuft bei dieser Temperatur also fast vollständig im Sinne der Gleichung:

Nachstehendes Diagramm enthält die zu Kurven vereinigten Werte in Prozenten des Gesamtschwefels.

Die Kurve des Schwefelkohlenstoffs steigt, bis 700° beginnend, zu einem Maximum von annähernd 35% zwischen 850° und 900° und fällt dann wieder, um noch vor 1100° zu verschwinden. Die Kohlenoxysulfidkurve fällt im ganzen untersuchten Temperaturbereich gleichmäßig ab, während die Schwefelkurve ein ausgeprägtes Minimum zeigt, das ungefähr bei derselben Temperatur liegt, wie das Maximum der Schwefelkohlenstoffbildung. Da bei 700° nur Spuren von

Fig. 3.

Schwefelkohlenstoff gefunden werden und man aus der Stetigkeit der Kohlenoxysulfidkurve zu folgern berechtigt sein dürfte, daß sie sich auch bei 700° in annähernd gleicher Höhe wie bei 750°, also auf annähernd 60% hält, ist offenbar bei 700° freier Schwefel bis zu 40% am Schwefelgehalt des reduzierten Schwefeldioxyds beteiligt. Der schnelle Anstieg der Schwefelkohlenstoffkurve von 700–850° ist wohl so zu erklären, daß einerseits die Reaktionsgeschwindigkeit anfangs gering ist und andererseits bei niederen Temperaturen die Gegenwart beträchtlicher Kohlendioxydmengen ihren Einfluß im Sinne der Reaktionen:

und

geltend macht, mit steigender Temperatur aber die Reaktionsgeschwindigkeit der Schwefelkohlenstoffbildung zu- und das Auftreten von Kohlendioxyd abnimmt. Diese beiden Auswirkungen der steigenden Temperatur von 700—850° machen sich in dem Ansteigen der Schwefelkohlenstoffkurve und der Depression der Schwefelkurve geltend. Jenseits des Optimums setzt die Dissoziation ein. Die Schwefelkohlenstoffbildung erreicht also bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle ein Maximum von nur 35 % des im Schwefeldioxyd enthaltenen Schwefels, während Kohlenoxysulfid mit 56 % und freier Schwefel mit 9 % den übrigen Schwefelgehalt ausmachen. Eine Erhöhung der Schwefelkohlenstoffausbeute durch größere Strömungsgeschwindigkeit ist nicht zu erwarten. Wenn auch im schnelleren Strome die Reduktion von Kohlendioxyd verringert und somit weniger Kohlenmonoxyd zur Bildung von Kohlenoxysulfid zugegen sein würde, muß doch das Auftreten von Schwefelkohlenstoff noch geringer als bei langsamer Strömung sein, weil seine Bildung träge verläuft und außerdem die größeren Mengen von Kohlendioxyd im Sinne der Gleichungen:

und

wiederum auf Verringerung von Schwefelkohlenstoff und Vermehrung von Kohlenoxysulfid hinwirken. So ergaben denn auch Versuche mit einer größeren Strömungsgeschwindigkeit, die ungefähr 6 Liter in der Stunde betrug, keine Besserung der Schwefelkohlenstoffausbeute.

Der Grund für die geringe Ausbeute an Schwefelkohlenstoff ist eben der Sauerstoff, der in fast gleichem Gewicht wie der Schwefel im Schwefeldioxyd enthalten ist. Wird er gar noch durch freien Sauerstoff vermehrt oder wird durch Feuchtigkeit noch mehr Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd (und noch dazu Schwefelwasserstoff) gebildet, so muß das Auftreten von Schwefelkohlenstoff auch bei langsamer Strömung und Anwendung der günstigsten Temperatur von 850—900° noch geringfügiger werden, wenn nicht ganz ausbleiben. Als daher

unter sonst gleichen Bedingungen, wie sie in der durchgeführten Versuchsreihe innegehalten wurden, an Stelle des reinen Schwefeldioxyds Gemische mit Luft zur Einwirkung auf glühende Holzkohle gebracht wurden, nahm Schwefelkohlenstoff zugunsten von Kohlenoxysulfid ab.

Ein den Pyritgasen nachgebildetes Gasgemisch von der Zusammensetzung: $\text{SO}_2 = 3,5\%$, $\text{O}_2 = 10\%$, $\text{N}_2 = 81,5\%$, ergab unter denselben Bedingungen überhaupt keinen Schwefelkohlenstoff. Neben geringen Mengen von freiem Schwefel erschien nur Kohlenoxysulfid.

Zusammenfassung.

Es wurde Schwefeldioxyd in der Glühhitze zur Einwirkung auf Holzkohle gebracht und die schon von Berthelot gefundene Bildung von Schwefelkohlenstoff unter Anwendung einer exakten Analysenmethode durch das ganze in Betracht kommende Temperaturgebiet messend verfolgt.

Bei 700° treten nur Spuren auf; von 750° an sind jedoch immer erheblichere Mengen nachweisbar neben Kohlenoxysulfid, Kohlendioxyd, Schwefeldampf, und vorläufig geringen Mengen Kohlenmonoxyd. Bei 850 – 900° erreicht die Bildung von Schwefelkohlenstoff ein Maximum. Der Schwefel des Schwefeldioxyds verteilt sich bei dieser Temperatur zu 35% auf Schwefelkohlenstoff, zu 55% auf Kohlenoxysulfid und zu 10% auf freien Schwefel, während Kohlenmonoxyd und in geringem Maße Kohlendioxyd den Rest des Gasgemisches ausmachen. Oberhalb 900° nimmt die Beteiligung sowohl des Schwefelkohlenstoffs wie des Kohlenoxysulfids am Gesamtschwefel zugunsten des freien Schwefels ab. Der Sauerstoffgehalt des Schwefeldioxyds erscheint — außer als Bestandteil des Kohlenoxysulfids — fast ganz in dem gebildeten Kohlenmonoxyd. Über 1100° ist kein Schwefelkohlenstoff mehr nachzuweisen, auch Kohlenoxysulfid findet sich nur noch in geringen Mengen; freier Schwefel und Kohlenmonoxyd sind bei dieser Temperatur die Produkte der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle.

Wenn schon unter Einhaltung der günstigsten Bedingungen: langsame Strömung, sorgfältig gereinigte Holzkohle,

strenge Fernhaltung von Feuchtigkeit und freiem Sauerstoff — ein so geringer Teil des Schwefels im Schwefeldioxyd in Schwefelkohlenstoff überzuführen ist, während über die Hälfte in Kohlenoxysulfid übergeht, ist an eine technische Verwertung nicht zu denken. Denn Kohlenoxysulfid ist nicht nur wegen seiner Eigenschaft mit Luft gemischt leicht und heftig zu explodieren, seiner Zersetzlichkeit durch Wasser und seines tiefen Kondensationspunktes schwer zu handhaben, sondern auch wertlos, da zurzeit für dieses Gas keine Verwendungsmöglichkeit bekannt ist.