

23. Alfred Stock und Ernst Kuß: Zur Kenntnis des Kohlenoxysulfides COS.

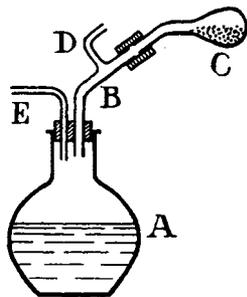
[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 11. November 1916.)

Die folgende Ergänzung der Literaturangaben über COS entstammt einer gelegentlichen Darstellung dieses gasförmigen interessanten Zwischengliedes zwischen Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff.

COS läßt sich leicht und rein durch Zersetzen des käuflichen thiocarbaminsauren Ammoniums mittels Säure darstellen. Das Salz ist nicht ganz einheitlich und zersetzt sich auch etwas beim Aufbewahren. COS wird durch Wasser unter Bildung von CO_2 und H_2S langsam angegriffen. Daher verläuft die Darstellung nicht glatt nach der theoretischen Gleichung $\text{NH}_4\text{CO.SNH}_2 + 2\text{HCl} = \text{COS} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$, sondern unter gleichzeitiger Entstehung von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff, die aber aus dem Rohgas leicht durch Alkali entfernt werden können; COS selbst ist gegen Alkali beständiger. Bei diesem Darstellungsverfahren bekommt man das COS ganz frei von Schwefelkohlenstoff, der als unangenehme, nur umständlich zu beseitigende Verunreinigung bei der bisher meist benutzten Gewinnung des Gases aus Rhodanid und Säure entsteht.

Wir kondensierten das COS vor der weiteren Verarbeitung mit flüssiger Luft. Für die Darstellung diente der hier skizzierte Apparat. Der kurz-halsige 750 ccm-Kolben A enthielt 500 ccm 10-prozentige Salzsäure; das mit dem 12 mm weiten Einwerfrohr B durch einen Gummischlauch verbundene Kölbchen C 20 g Ammonium-thiocarbaminat. Durch das Seitenrohr D wurde während des Versuches ein mäßig starker, trockner Wasserstoffstrom in den Apparat geleitet. Das durch Rohr E entweichende Gas ging durch eine gewöhnliche Waschflasche mit 50 ccm und zwei Zehnkugelrohre mit je 40 ccm 33-prozentiger Natronlauge, durch ein mit Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd-Glaswolle beschicktes U-Rohr und schließlich durch das in flüssiger Luft stehende geräumige Kondensations-U-Rohr. Unter allmählichem Drehen und Hochrichten des Kölbchens C wurde das Salz langsam, minütlich etwa 1 g, in die Säure geschüttet, wobei sich das Gas schnell und gleichmäßig ohne Temperaturerhöhung entwickelte. Die vorgelegte Natronlauge färbte sich nach und nach gelb. Der Wasserstoffstrom sorgte für gleichmäßige Gasgeschwindigkeit im Apparat, so daß sich die Zersetzung des COS durch die Natronlauge in mäßigen Grenzen hielt, verhinderte zugleich das Feuchtwerden des unteren Endes von Rohr B und das Anbacken des einfallenden Salzes an dieser Stelle



und trieb schließlich nach Beendigung der Reaktion das noch in der Apparatur befindliche Gas in das Kondensationsrohr.

Das kondensierte COS wurde durch fraktionierte Destillation im Vakuum unter Messung der Tensionen der einzelnen Fraktionen¹⁾ untersucht. Es enthielt als alleinige Verunreinigung nur eine sehr geringe Menge CO₂, die sich mit der ersten, verhältnismäßig kleinen Fraktion entfernen ließ. Diese erste Fraktion (128 ccm Gas²⁾) hatte bei -66° 388 mm (Quecksilber von Zimmertemperatur) Tension, während die Tension von reinem COS bei dieser Temperatur 345 mm beträgt. Die flüchtigere Beimengung erwies sich bei der qualitativen Prüfung mit Barytwasser als CO₂; H₂S war nicht vorhanden (Probe mit Kupfersulfatlösung). Aus dem Werte der Tension bei -66° ergab sich durch Vergleichung mit den Tensionen von CO₂-COS-Gemischen bekannter Zusammensetzung, daß der CO₂-Gehalt der ersten Fraktion unter 1 Vol.-Proz. lag. Alle folgenden Fraktionen, bis zum letzten Substanztröpfchen, besaßen genau die Tension des reinen COS. Ausbeute an COS: 2976 ccm Gas = 8.0 g = 62½ % der nach der oben angeführten Reaktionsgleichung berechneten Menge (12.8 g). Wäre das in der ersten Fraktion gefundene Kohlendioxyd (Volumen: etwa 1 ccm) nicht entfernt worden, sondern in der Gesamtmenge des COS verteilt geblieben, so hätte es nur eine Verunreinigung von 0.03 Vol.-Proz. ausgemacht. Auch ohne Kondensation in flüssiger Luft und ohne Fraktionierung des Kondensates liefert also die hier beschriebene Darstellungsmethode ein COS von großer Reinheit.

Wird das Rohgas weniger sorgfältig mit Lauge gewaschen, so steigt der CO₂-Gehalt. Ein Präparat, welches nicht durch Zehnkugellohre, sondern nur durch zwei gewöhnliche Waschflaschen mit 33-prozentiger Lauge gegangen war, ergab bei einmaligem Fraktionieren

Fraktion	1	2	3
Volumen als Gas . . .	146	395	2150 ccm
CO ₂ -Gehalt	12	3	0 Vol.-Proz.

Die Zahlen zeigen, daß sich das COS auch von einer stärkeren CO₂-Beimengung durch fraktionierte Destillation im Vakuum ziemlich gut befreien läßt, obwohl die Siedepunkte von CO₂ und COS nur 28° aus einander liegen.

Als Waschflüssigkeit muß man starke Lauge verwenden, weil verdünntere Alkalilösungen COS viel schneller zersetzen (s. u.). Natronlauge verdient den Vorzug vor Kalilauge, da COS mit jener langsamer reagiert.

¹⁾ Vergl. B. 47, 154 [1914]; die Apparaturen waren die bei unseren Untersuchungen über Bor- und Siliciumwasserstoffe verwendeten.

²⁾ Alle Gasvolumina sind auf 0°, 760 mm und Trockenheit reduziert.

Eine durch Verpuffen des Gases mit überschüssigem Sauerstoff, Bestimmung der Volumen-Abnahme und Absorbieren des entstandenen CO_2 , SO_2 und SO_3 mittels Kalilauge vorgenommene Analyse gab auf die Formel COS stimmende Zahlen.

Reines trocknes COS ist vollständig geruchlos; in Berührung mit Feuchtigkeit nimmt es nach einiger Zeit Schwefelwasserstoff-Geruch an.

Dichte bei -87° : 1.24¹⁾.

Schmelzpunkt: -138.2° ²⁾. CO_2 schmilzt bei -56.4° , CS_2 bei -112.1° . Der auffallend hohe Schmelzpunkt des CO_2 ist vielleicht auf eine Polymerisation zurückzuführen, welche Kohlendioxyd, ähnlich wie so viele andere Oxyde, in der Kälte erfährt.

Tensionen: bei							
	-133°	-123°	-116°	-113°	-111°	-106°	
	1 mm	3.5 mm	7.5 mm	9 mm	12 mm	19 mm	
	-98.5°	-91°	-86°	-81.5°	-79°	-75°	-70°
	37 mm	68 mm	100 mm	140 mm	164 mm	21 cm	28 cm
	-62°	-58°	-54°	-52°	-51°	-50.2°	
	42.5 cm	51.5 cm	63.5 cm	69 cm	73 cm	76 cm ³⁾	

Der Siedepunkt bei 760 mm, -50.2° , ist etwas niedriger, als er bisher angenommen wurde (-47.5°). CO_2 siedet bei -78° , CS_2 bei $+46^\circ$; auch hier sollte man für CO_2 einen niedrigeren Wert erwarten.

Löslichkeit: 1 Tl. Wasser löst bei 20° 0.54 Vol.-Tl. COS ⁴⁾, 1 Tl. Alkohol bei 22° 8, 1 Tl. Toluol bei 22° 15 Vol.-Tl. COS . Noch etwas größer ist die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff. In konzentrierter Kochsalzlösung ist COS praktisch unlöslich.

Bei Ausschluß von Feuchtigkeit hält sich COS auch in der Sonne bei Zimmertemperatur unverändert; nach Wochen ließ sich noch keinerlei Zersetzung bemerken. Bei Gegenwart von Wasserdampf oder wenig Wasser reagiert das Gas langsam unter Bildung von CO_2 und H_2S : im zerstreuten Tageslicht waren nach drei Tagen erst Spuren, im Sonnenlicht auch nur kleine Mengen

1) Volumen der untersuchten Probe als Flüssigkeit: 1.322 ccm, als Gas: 613.3 ccm; Flüssigkeitsdichte unter der Annahme berechnet, daß die Gasdichte bei Zimmertemperatur der Theorie entspricht.

2) Nach dem in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen Verfahren bestimmt.

3) Quecksilber von Zimmertemperatur.

4) Fast genau entsprechend den Messungen Cl. Winklers, der 0.56 Teile COS fand.

Schwefelwasserstoff nachzuweisen. Nach den Untersuchungen Buchböcks¹⁾ zerfällt COS in wäßriger Lösung bedeutend schneller. Der Unterschied ist vielleicht dadurch zu erklären, daß es, wie auch Buchböck annahm, eigentlich die in wäßriger Lösung entstehende Thiokohlensäure, H_2CSO_2 , ist, welche sich in CO_2 und H_2S spaltet²⁾.

Mit Barytwasser gibt COS im ersten Augenblick keine erkennbare Reaktion (Unterschied von CO_2 ; qualitative Probe auf CO_2 -Gehalt des COS), nach einigen Sekunden eine Trübung; bei längerem Schütteln erfolgt vollständige Absorption des Gases.

Kupfersulfatlösung reagiert mit reinem COS zunächst nicht merklich (Probe auf Abwesenheit von H_2S). Erst nach Stunden erscheint eine Trübung von Kupfersulfid, die sich allmählich zu einem Niederschlag verdichtet.

Bemerkenswert ist das Verhalten von COS gegenüber Alkalilösungen. Das Gas wird von letzteren mehr oder minder schnell absorbiert, zunächst wohl unter Entstehung von Thiocarbonat, dessen anfangs farblose Lösung sich allmählich unter Gelbfärbung zersetzt. Die primäre Bildung von Thiokohlensäure aus COS und Wasser scheint eine langsam verlaufende Reaktion zu sein. Diese Annahme kann die auffallende Tatsache verständlich machen, daß COS von starken Laugen, in denen man ja eine kleinere Konzentration der freien H_2O -Moleküle anzunehmen hat, viel langsamer aufgenommen wird als von verdünnten. Kalilauge absorbiert wesentlich schneller als äquivalente Natronlauge.

Bei den folgenden Versuchen wurde das COS mit gleichen Mengen (5 ccm) der verschiedenen Laugen in gleichartigen 50 ccm-Meßrohren über Quecksilber bei 20° unter Schütteln in Reaktion gebracht. Die Absorptionsgeschwindigkeit erreichte ihren Höchstwert schon bei mäßigem Bewegen des Rohres und ließ sich auch durch sehr verstärktes Schütteln nicht weiter vergrößern. Wiederholung eines Versuches führte immer zu denselben Ergebnissen. Einige charakteristische Beobachtungen seien angeführt:

8-prozentige (2-n.) Natronlauge absorbierte das COS in wenigen Minuten vollständig. 33-prozentige und 50-prozentige Natronlaugen absorbierten minütlich nur etwa 2% des vorhandenen COS, 33-prozentige Kalilauge nicht weniger als 33%, eine dieser Kalilauge äquivalente (23-prozentige) Natronlauge dagegen wieder nur 8%.

¹⁾ Ph. Ch. 23, 123 [1897].

²⁾ Immerhin ist die Abweichung zwischen Buchböcks Angaben und unseren Beobachtungen so groß, daß eine Prüfung der Ursachen erwünscht wäre.

Wie gleichmäßig die Absorption des Gases durch die Lauge erfolgte, zeigen die nachstehenden Zahlen eines mit 33-prozentiger Natronlauge ausgeführten Versuches: COS-Anfangsvolumen: 26.0 ccm;

nach	1	2	3	4	5	6	7	8 Min
abgelesenes Volumen auf Trockenheit red.	25.9 ¹⁾	25.5	25.0	24.5	24.1	23.5	23.1	22.8 ccm
Volumen . . .	25.6	25.2	24.7	24.3	23.9	23.3	22.9	22.4 ccm
minütliche Volumenabnahme . . .	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4	0.6	0.4	0.5 ccm

Auf diese gleichmäßige Absorption des COS durch 33-prozentige Natronlauge läßt sich ein sehr einfaches Verfahren zur Analyse einer Mischung von COS mit CO₂ (oder mit jedem anderen durch Natronlauge schnell absorbierbaren Gas) gründen, wie an einem Beispiel gezeigt werden soll. Wir brachten 28.0 ccm eines zu analysierenden COS-CO₂-Gemisches (Fraktion I von der oben an zweiter Stelle besprochenen Darstellung des COS) wie vorher mit 33-prozentiger Natronlauge zusammen und lasen jede Minute das Volumen des noch vorhandenen Gases ab:

nach	1	2	3	4	5	6	7	8 Min.
abgelesenes Volumen auf Trockenheit red.	24.2	23.6	23.1	22.6	22.0	21.4	20.9	20.4 ccm
Volumen . . .	24.0	23.4	22.9	22.4	21.8	21.2	20.7	20.2 ccm
minütliche Volumenabnahme . . .	4.0	0.6	0.5	0.5	0.6	0.6	0.5	0.5 ccm

In der ersten Minute wurde alles CO₂, das mit Natronlauge ja außerordentlich schnell reagiert, neben etwas COS absorbiert. Die Volumenablesungen von der 2. Minute an zeigten, daß während der Beobachtungszeit an COS minütlich im Durchschnitt 0.55 ccm absorbiert wurden. Da vorausgesetzt werden kann, daß auch in der 1. Minute 0.55 ccm COS verschwanden, ergibt sich das Volumen des absorbierten CO₂ zu $4.0 - 0.55 = 3.45$ ccm und damit der CO₂-Gehalt des analysierten Gases zu 12.3 Vol.-Proz. Bei einer Wiederholung der Bestimmung fanden wir 12.1 Vol.-Proz. CO₂.

Die Zuverlässigkeit der Methode zeigte sich bei Analysen, zu denen wir aus reinem COS und CO₂ hergestellte Mischungen bekannter Zusammensetzung benutzten.

Ein derartiges gasanalytisches Verfahren läßt sich immer anwenden, wenn ein Gas zwei Bestandteile A und B enthält, von denen B viel langsamer als A durch dasselbe Absorptionsmittel aufgenommen wird, so daß man aus dem nach Verschwinden von A regelmäßig gewordenen Absorptionsgang die zu Anfang absorbierte Menge von A berechnen kann. Übrigens stören weitere Gasbestandteile nicht,

¹⁾ Die Abnahme des abgelesenen Volumens gegenüber dem ursprünglichen Volumen des (trocknen) COS ist in der ersten Minute nur klein (0.1 ccm), weil sich das Gas zunächst mit Wasserdampf sättigt.

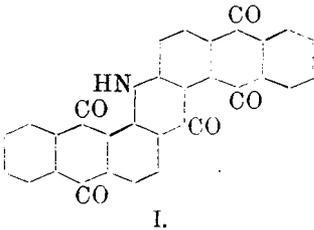
falls sie sich dem Absorptionsmittel gegenüber indifferent verhalten und sich darin nicht lösen. Man hat dann nur die Volumenablesungen so lange fortzusetzen, bis auch B ganz absorbiert ist. In unserem Falle könnte man beispielsweise auch Mischungen von COS, CO₂ und Luft durch eine Behandlung mit Natronlauge ohne Schwierigkeit analysieren.

24. Alfred Schaarschmidt: Über eine neue Methode zur Darstellung cyclischer Ketone¹⁾.

[Aus dem Technisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule zu Berlin.]
(Eingegangen am 3. November 1916.)

In den Monatsh. f. Chem. (35, 755 [1914]) ist vor einiger Zeit eine Arbeit von Alfred Eckert und Ottokar Halla erschienen, in der u. a.

1, 2, 5, 6 - Diphthalyl-acridon nebenstehender Formel (I) beschrieben wird. Die beiden Verfasser kondensieren 1 Mol. 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure mit 1 Mol. 2-Chlor-anthrachinon bei Gegenwart von Natriumacetat und ca. 20% Kupferchlorür (bezogen auf die angewandte Menge Amino-anthrachinon-carbonsäure) in Nitrobenzol und erhalten dabei einen Körper, dem sie obige Formel I zuschreiben. Sie kennzeichnen das Produkt wie folgt: »Die reine Substanz krystallisiert in



¹⁾ In einer vor kurzem in den Berichten (B. 49, 735 [1916]) veröffentlichten Arbeit von F. Ullmann und N. Bincer über die 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure findet sich bei der Vorschrift über die Darstellung des 1-Chlor-2-cyan-anthrachinons unter Fußnote 3 folgende Anmerkung des Hrn. F. Ullmann:

»In einer inzwischen erschienenen Arbeit: »Über eine neue Methode zur Darstellung cyclischer Ketone« (A. 405, 103 [1914]) hat Schaarschmidt eine Anzahl Anthrachinon-acridone meist unter Benutzung der von mir angegebenen Methoden hergestellt und dabei vergeblich versucht, das 1-Chlor-anthrachinon-2-nitril in reinem Zustand zu erhalten. Ullmann.«

Diese Ausführungen sind durchaus unrichtig und veranlassen mich zu folgenden Feststellungen:

Meine Versuche in der angezogenen Arbeit führten u. a. zu dem Nachweis, daß man 1-Cyan-2-brom-anthrachinon außerordentlich rasch und quantitativ mit Amino-anthrachinonen umsetzen kann durch einfaches Erhitzen beider Komponenten mit einem säurebindenden Mittel