

730. Alfred Stock und Hans Küchler: Ueber J. Thomsen's vermeintliche Darstellung des Kohlensulfides, CS.

[Aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 1. December 1903.)

Kürzlich veröffentlichte Hr. Julius Thomsen eine »Methode zur Darstellung des bisher hypothetischen Kohlenmonosulfides CS¹⁾. Sein Verfahren besteht darin, dass er mit Schwefelkohlenstoffdampf gesättigten Stickstoff über schwach glühendes Kupfer leitet. Der Apparat, dessen er sich dazu bedient, wird — von allem Unwesentlichen abgesehen — aus zwei Quecksilber enthaltenden Glasgefässen, A und B, gebildet, welche durch ein mit Kupferdraht gefülltes Rohr verbunden sind. Hr. Thomsen begann seinen Versuch damit, dass er zuerst das an beiden Seiten mit Dreiweghähnen versehene Rohr mit Stickstoff füllte und zum Glühen erhitze. Dann wurde in A ein bestimmtes Volumen Stickstoff abgemessen, mit Schwefelkohlenstoff in Berührung gebracht und über das glühende Kupfer nach B geleitet. Das Volumen, welches sich durch die Sättigung mit Schwefelkohlenstoffdampf in A stark vermehrt hatte, war nun in Folge der Zersetzung des Schwefelkohlenstoffes durch das heisse Kupfer wieder kleiner geworden und wurde in B abgelesen. Darauf wurde das Gas schnell wieder von B nach A zurückgeleitet, sättigte sich hier wieder mit Schwefelkohlenstoff und wurde nun wieder von A nach B übergeführt. Hier wurde von neuem abgelesen und alles mehrfach wiederholt. Hr. Thomsen fand nun, dass das in B abgelesene Gasvolumen stetig stieg. Bei einem seiner Versuche, bei welchem er mit 20 ccm Stickstoff in A begonnen hatte, las er nach etwa siebenmaligem Ueberleiten des Gases in B 105 ccm ab; eine weitere Ausdehnung liess sich nicht erzielen. Hr. Thomsen schloss aus seinen Versuchen Folgendes:

»Erstens, dass mit Stickstoff gemischter Kohlendisulfiddampf durch glühendes Kupfer in der Art zersetzt wird, dass sich ein gasförmiger Körper bildet, und zweitens, dass das Volumen dieses Gases bis auf das Vierfache desjenigen des Stickstoffes steigen kann. Die Gegenwart von Stickstoff verhindert demnach die völlige Zersetzung des gebildeten Gases durch glühendes Kupfer; jedoch erstreckt die schützende Wirkung des Stickstoffes sich nicht weiter, als bis das Volumen des gebildeten Gases etwa das Vierfache desjenigen des Stickstoffes erreicht hat.

Die in diesen Versuchen reagirenden Körper sind N₂, Cu und CS₂; der Stickstoff mag wohl hier völlig indifferent sein, und aus Cu

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 34, 187 [1903].

und CS_2 kann, neben Cu_2S und C , schwerlich ein anderes intermediäres Zersetzungsproduct als CS entstehen; das in den Versuchen gebildete gasförmige Product ist demnach zweifellos Kohlenmonosulfid.«

Hr. Thomsen hat das Kohlensulfid nicht isolirt, sondern »seinen Schluss durch eine Bestimmung des zur Verbrennung des gebildeten Gases nöthigen Volumens Sauerstoff zu bestätigen« versucht. Er liess dazu sein Gas zu Sauerstoff treten, der über wässrigem Alkali abgesperrt war, und bewirkte die Oxydation durch elektrische Funken. Das Volumen des untersuchten Gases vermindert sich übrigens etwas bei Berührung mit der Kalilauge; »wahrscheinlich eine geringe Menge Koblendisulfid« bemerkt Hr. Thomsen hierzu. Die bei der Oxydation verbrauchte Sauerstoffmenge stimmt — nach Anbringung von Correctionen (z. B. »wird bei der Verbrennung von CS eine geringe Menge SO_3 gebildet«) — einigermassen auf die, welche Hr. Thomsen unter der Voraussetzung berechnet hatte, dass das gebildete Gas CS sei.

Wir haben nun in der Absicht, das früher schon so oft gesuchte und sicherlich sehr interessante Kohlensulfid rein darzustellen und näher zu untersuchen, die Versuche des Hrn. Thomsen wiederholt. Trotzdem wir aber in jeder Beziehung genau wie Hr. Thomsen verfahren¹⁾, gelang es uns nicht, auf diesem Wege CS darzustellen oder auch nur einen Anhaltspunkt dafür zu finden, dass seine Bildung so möglich sei.

Allerdings beobachteten wir genau wie Hr. Thomsen eine bis zu einer gewissen Grenze steigende Volumzunahme des Gases im Behälter B. Dieselbe wird aber nicht durch CS , sondern durch Schwefelkohlenstoffdampf veranlasst.

Dem entgegen der Annahme des Hrn. Thomsen ist die Zersetzung des Schwefelkohlenstoffes unter den Versuchsbedingungen durchaus nicht quantitativ, und sie wird immer geringer, je öfter man bereits Schwefelkohlenstoffdampf über das Kupfer geleitet hat und je mehr das Letztere von Sulfür und Kohle eingehüllt ist. Die Volumvermehrung lässt sich einfach aus der Tension des Schwefelkohlenstoffdampfes bei der Temperatur des Behälters A berechnen. Sie ist stark, weil sich die Gefässe A und B unmittelbar neben einem geheizten Verbrennungsofen befinden.

Dass aber Hr. Thomsen trotzdem bei seinem Oxydationsversuch, den er übrigens nur ein Mal angestellt zu haben scheint, einen ungefähr auf CS stimmenden Werth erhalten konnte, erklärt sich folgendermassen.

¹⁾ Hr. Thomsen hatte die Liebenswürdigkeit, uns brieflich seine loc. cit. gemachten Angaben noch zu ergänzen.

Erstens hat er bei seinen Ablesungen das Volumen des Stickstoffes nicht berücksichtigt, der sich zu Beginn des Versuches in dem den Kupferdraht enthaltenden Rohre befindet. Dieser Stickstoff wird natürlich auch zum Theil durch Schwefelkohlenstoffdampf verdrängt und gelangt in den Behälter B und in Folge dessen mit zur Ablesung.

Zweitens aber bilden sich bei dem Versuche fast stets wechselnde Mengen Kohlendioxyd, die daher rühren, dass der verwendete Kupferdraht auch bei sorgfältigstem Arbeiten fast nie völlig oxydfrei ist. Verfährt man bei seiner Reduction, die wir wie Hr. Thomsen durch Abschrecken mit Alkohol vornahmen, nicht sehr sorgfältig und glüht nicht längere Zeit in völlig gereinigtem Stickstoff¹⁾ aus, so sind die gebildeten Mengen Kohlensäure sehr erheblich. In einem unserer Versuche, bei dem wir allerdings viel feineres Kupferdrahtnetz verwendeten als sonst, erhielten wir etwa 80 ccm Kohlensäure; trotzdem sahen die Kupferspiralen äusserlich völlig roth und blank aus, enthielten aber eben im Innern noch oxydirte Theile.

Auf diesen Gehalt an Kohlendioxyd ist auch wohl zweifellos die Verminderung des Gasvolumens zurückzuführen, welche Hr. Thomsen bei Einwirkung von wässrigem Alkali beobachtete. Denn ein Versuch hätte ihm gezeigt, dass Schwefelkohlenstoffdampf von Kalilauge erst bei tagelanger Berührung — und dann auch nur theilweise — absorhirt wird.

Das Gas, welches Hr. Thomsen unter den Händen hatte, bestand also nach unserer Ueberzeugung aus Schwefelkohlenstoffdampf und Stickstoff, und zwar Letzterem in grösserer Menge als Hr. Thomsen annahm. Vielleicht enthielt es noch Kohlensäure. So erklärt sich der einigermassen auf CS stimmende Sauerstoffverbrauch bei der Oxydation.

Nun noch einige Worte über unsere Versuche.

Leitet man mit Schwefelkohlenstoffdampf gesättigten Stickstoff über glühendes Kupfer, so genügt auch eine dreimal längere Kupferschicht als die, welche Hr. Thomsen und wir sonst anwandten (30 cm), noch nicht, um allen Schwefelkohlenstoff zu zersetzen. Durch Condensation mit flüssiger Luft erhielten wir aus dem entweichenden Gase noch grosse Mengen unveränderten Schwefelkohlenstoffes zurück.

Dass das bei genauer Wiederholung des Thomsen'schen Versuches in B erhaltene Gas Schwefelkohlenstoff enthält, ist leicht nachzuweisen. Fällt die Temperatur im Arbeitsraum oder vermindert man durch Erhöhung des Quecksilberdruckes das Volumen des abgesperrten Gases, so schlägt sich Schwefelkohlenstoff als Thau nieder. Den Rest kann man condensiren, indem man das Gas durch ein mit

¹⁾ Der Stickstoff muss über glühenden Eisendraht geleitet werden.

flüssiger Luft gekühltes Röhrchen leitet. Ausser festem Schwefelkohlenstoff erhält man dabei die etwa vorhandene Kohlensäure gleichfalls in fester Form. Lässt man das Röhrchen dann Zimmertemperatur annehmen, so entweicht die Kohlensäure, und es hinterbleibt flüssiger Schwefelkohlenstoff. Dass das Gas wirklich nur Kohlensäure ist, zeigt seine Absorption durch Barytwasser. Mit Sauerstoff gemengt und längere Zeit der Einwirkung elektrischer Funken ausgesetzt, giebt es keine Volumenänderung. Schweflige Säure ist danach in dem erhaltenen Gase nicht nachzuweisen. Die zurückbleibende Flüssigkeit riecht wie reiner Schwefelkohlenstoff und siedet in einem Wasserbade von 50° völlig fort. Der durch die flüssige Luft nicht condensirte Stickstoff führt kein schwefelhaltiges Gas fort; denn er giebt, mit überschüssigem Sauerstoff über glühenden Platinasbest geleitet, mit Baryumchloridlösung nicht die geringste Trübung.

Wir möchten noch erwähnen, dass wir uns bei der Wiederholung der Thomsen'schen Versuche zum Heizen des mit Kupfer gefüllten Rohres eines elektrischen Widerstandsofens bedienten, der eine genaue Regelung der Temperatur gestattete. Wir wechselten die Letztere von 400—900°. Stets war der Erfolg der gleiche.

Es ist also wohl sicher, dass nach der Thomsen'schen Methode kein Kohlenulfid CS zu erhalten ist.

Wir sind übrigens mit anderweitigen Versuchen zur CS-Darstellung beschäftigt, bei denen wir statt von Schwefelkohlenstoff von COS u. a. ausgehen¹⁾.

731. F. Krafft: Ueber Reindarstellung hochmolekularer Säureester durch Vacuumdestillation.

(Eingegangen am 14. December 1903.)

Die nachstehenden Beobachtungen sind ein erster Versuch auf dem bisher schwer zugänglichen, den Fetten nahe stehenden Gebiet der hochmolekularen Ester des Glykols und Glycerins, aus welchem sich ergibt, dass man auch hier bei Benutzung der Destillation im Vacuum des Kathodenlichts und der hierbei unter gegebenen Bedingungen erhältlichen scharfen Siedepunkte hinsichtlich der Reinigung und Charakterisirung der Substanzen wesentlich weiter kommen kann, als mit den bisherigen Arbeitsmethoden. Die einschlägigen Versuche

¹⁾ Aus kurzen Notizen in der Chemiker-Zeitung (1903, 319 und 437) ersehen wir, dass Hr. C. v. Than schon vor längerer Zeit CS aus Bleithioformiat erhalten haben will. Doch stehen nähere Mittheilungen darüber noch aus.