

methylenglykol aus der Reaktionsmasse zu isolieren; der alte, über das Pimelinsäurenitril, $\text{CN} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CN}$, und Heptamethyldiamin, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{NH}_2$, führende Weg¹⁾ erscheint also weit zuverlässiger und bequemer, um von den Penta- zu den Heptamethylenverbindungen zu gelangen.

253. Richard Meyer und Siegfried Schuster:
Über pyrogene Umsetzungen von Kohlendioxyd mit Schwefel-
kohlenstoff und Schwefelwasserstoff.

(Eingegangen am 30. Mai 1911.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Einwirkung von Diazobenzolkörpern auf Mercaptane haben Victor Meyer und Otto Stadler²⁾ die merkwürdige Beobachtung gemacht, daß die erhaltenen schwefelhaltigen Öle bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas ein beträchtliches Gasvolumen ergaben, welches einem Stickstoffgehalt bis zu 16% entsprach, während sie sich bei näherer Untersuchung als stickstofffrei erwiesen. Bei genügend langsamer Ausführung der Verbrennung konnte die Gasentwicklung vermieden werden. Das bei den ersten Analysen aufgefangene Gas war kein Stickstoff, sondern Kohlenoxyd.

Zur Erklärung dieser auffallenden Erscheinung wurde angenommen, daß sich bei rascher Verbrennung der schwefelhaltigen Verbindungen vorübergehend Schwefeldioxyd bildet, welches unter den Bedingungen der Operation — bei Anwesenheit glühender Kupferspiralen usw. — das Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd reduziert. Wirklich erhielten die Verfasser kleine Mengen von Kohlenoxyd, als sie Kohlendioxyd gemengt mit Schwefeldioxyd über glühende Kupferspiralen leiteten.

Da uns die Frage durch diese flüchtigen Versuche nicht hinreichend geklärt erschien, so beschlossen wir, eine etwas eingehendere Untersuchung vorzunehmen. Es wurde deshalb Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd gemischt durch eine glühende Röhre geleitet; aber das Ergebnis waren nur Spuren von Kohlenoxyd, gleichgültig, ob die Röhre leer oder mit Kupferoxyd, mit metallischem Kupfer oder dergleichen gefüllt war. Nur in einem Falle konnte eine meßbare, immerhin auch nur sehr geringe Menge von Kohlenoxyd nachgewiesen werden.

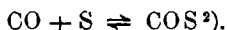
¹⁾ B. 38, 2203 [1905]; 39, 2018 [1906]; 44, 1468 [1911].

²⁾ B. 17, 1576, 2075 [1884]; vergl. auch B. 41, 4569, 4708 [1908].

Demnach mußte die Kohlenoxyd-Bildung bei der Elementaranalyse schwefelhaltiger Verbindungen durch andere Reaktionen bedingt sein. Die nächstliegende Vermutung war, daß bei der Verbrennung vorübergehend Schwefelkohlenstoff gebildet wird, und daß dieser reduzierend auf Kohlendioxyd einwirkt. Deshalb wurde ein Gemisch von Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff-Dampf durch eine glühende Röhre geleitet, und dabei in der Tat beträchtliche Mengen von Kohlenoxyd erhalten, welche übrigens bei wechselnden Versuchsbedingungen innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwankten¹⁾. Gleichzeitig wird Schwefel abgeschieden. Die Reaktion verläuft also im Sinne der Gleichung



Der Vorgang erwies sich als umkehrbar. Wahrscheinlich treten dabei auch geringe Mengen von Kohlenoxysulfid auf infolge der Reaktion



Hierbei konnte man aber nicht stehen bleiben, denn bei der Kohlenoxyd-Bildung im Verbrennungsrohr konnten noch andere Körper, wie Schwefelwasserstoff oder Wasserdampf beteiligt sein. Schwefelwasserstoff zerfällt bei hoher Temperatur in Wasserstoff und Schwefel³⁾; der dabei freiwerdende Wasserstoff konnte dann reduzierend auf Kohlendioxyd wirken und so zur Bildung von Kohlenoxyd Veranlassung geben. In der Tat wurde beim Erhitzen eines Gemisches von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff⁴⁾ reichlich Kohlenoxyd gebildet; zugleich wurde auch hier Wasserstoff und freier Schwefel erhalten. — Ob hierbei die Dissoziation des Schwefelwasserstoffs im Spiel ist, bleibt aber doch zweifelhaft. Wie besondere Versuche zeigten, ist diese Dissoziation innerhalb der von uns angewandten Temperaturen nur sehr gering; wird platinierter Quarz angewandt, so wird sie erheblicher. Auch eine Mischung von Kohlendioxyd und Wasserstoff lieferte nur sehr wenig Kohlenoxyd.

Hiernach ist es wohl am wahrscheinlichsten, eine direkte Umsetzung zwischen Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff zu Kohlen-

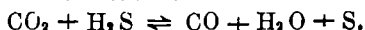
¹⁾ Die Bildung von Kohlenoxyd aus Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff ist schon 1885 von Eilsart angegeben worden, worüber weiter unten Näheres.

²⁾ v. Than, A. Spl. 5, 263 [1867].

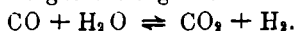
³⁾ Gmelin - Kraut, Anorgan. Chemie, 7. Aufl. [1907], Bd. 1, Abt. I, S. 394. Die Dissoziation ist erst bei 1690° vollständig; über den Grad derselben bei niederen Temperaturen waren die Angaben schwankend.

⁴⁾ Der verwandte Schwefelwasserstoff war frei von elementarem Wasserstoff; vergl. weiter unten.

oxyd, Wasser und Schwefel anzunehmen; dies umsomehr, als sich auch die entgegengesetzte Umsetzung verwirklichen ließ, so daß wir es mit einer umkehrbaren Reaktion zu tun haben:

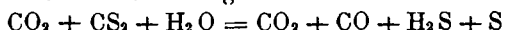


Der bei den Versuchen auftretende Wasserstoff konnte wohl nur durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Wasserdampf entstanden sein, entsprechend dem Wassergas-Gleichgewicht



In der Tat überzeugten wir uns, daß unter unseren Versuchsbedingungen Kohlenoxyd und Wasserdampf unter Bildung von freiem Wasserstoff in Reaktion treten.

Sehr merkwürdige Umsetzungen wurden festgestellt bei der Einwirkung von Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Wasserdampf. Sie lieferte Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd und Schwefel. Man könnte deshalb vermuten, daß die Reaktion nach der Gleichung



verläuft, d. h. daß die Kohlensäure gar nicht daran teilnimmt. Dies trifft jedoch nicht zu, denn als ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff- und Wasserdampf ohne Beimengung von Kohlendioxyd durch ein glühendes Rohr geleitet wurde, bildete sich nicht die geringste Spur von Kohlenoxyd oder freiem Schwefel¹⁾.

Demnach finden bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff-Dampf auf feuchtes Kohlendioxyd in der Hauptsache die beiden folgenden Umsetzungen statt:

1. $\text{CO}_2 + \text{CS}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{S}_2,$
2. $\text{CO} + \text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S};$

daneben untergeordnet:

3. $\text{CO} + \text{S} \rightleftharpoons \text{COS},$
4. $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{S}.$

Infolge der Umkehrbarkeit dieser Reaktionen wird sich, je nach Druck und Temperatur ein Gleichgewicht einstellen, bei welchem sich Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff-, Wasser- und Schwefeldampf, sowie etwas freier Wasserstoff und Kohlenoxysulfid neben einander vorfinden.

Ferner wurden noch die folgenden Gemische auf ihr Verhalten in der Hitze geprüft:

¹⁾ Nach Versuchen von Schlagdenhauffen (J. 1856, 293) und von R. Witzek (J. f. Gasbel, 46, 21 ff.; C. 1903, I, 1052) reagieren Schwefelkohlenstoff und Wasserdampf bei höheren Temperaturen im Sinne der Gleichung $\text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$. Beide haben aber unter Bedingungen gearbeitet, die von den unserigen erheblich abweichen.

Schwefeldioxyd und Schwefelkohlenstoff-Dampf, trocken und in Gegenwart von Wasserdampf;

Kohlendioxyd und Schwefel-Dampf, desgleichen, ohne daß dabei eine Bildung von Kohlenoxyd beobachtet wurde.

Nach diesen Ergebnissen kann es kaum einem Zweifel unterliegen, daß die von V. Meyer und Stadler beobachtete Erscheinung durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff — oder von flüchtigen organischen Schwefelverbindungen — auf Kohlendioxyd hervorgerufen wurde; vielleicht ist auch die Umsetzung von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff daran beteiligt. Auch bei der trocknen Destillation der Steinkohlen können die von uns studierten Reaktionen eine Rolle spielen.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß die Gase und Dämpfe, welche in Reaktion gebracht werden sollten, durch eine in einem Erlenmeyerschen Ofen durch Gasflammen erhitzte Verbrennungsröhre geleitet wurden. Die Röhre war entweder leer oder mit Bimssteinstücken, Kupferdrahtnetz, drahtförmigem Kupferoxyd oder platinierterm Quarz gefüllt.

Die Temperatur wurde geschätzt als Rotglut, schwache oder starke Rotglut. Die Geschwindigkeit des Gasstromes wurde entweder durch die Zahl der Gasblasen geschätzt, oder es wurden die den Apparat durchströmenden Gasvolumen und die Dauer des Versuches gemessen. Zur Einführung von Schwefelkohlenstoff und Wasserdampf ließ man die Gase Waschflaschen durchströmen, welche mit den genannten Flüssigkeiten gefüllt waren, so daß sie sich mit den Dämpfen derselben sättigten. Bei einigen Versuchen wurden diese Flüssigkeiten durch Einstellen der Waschflaschen in Wasserbäder erwärmt. Schwefeldampf wurde eingeführt, indem ein mit Schwefel gefülltes Porzellanschiffchen in die Verbrennungsröhre geschoben wurde.

Das aus der Verbrennungsröhre austretende Gas wurde in einer mit Hahn versehenen Meßröhre oder in einem Schiffschen Azotometer oder auch in einem Liter-Zylinder aufgefangen; je nach den Umständen über wäßriger oder alkoholischer Kalilauge oder über Wasser. Wo es nötig war, wurden zwischen der Verbrennungsröhre und dem Sammelgefäß für die austretenden Gase Apparate zur Absorption einzelner Bestandteile des Gasgemisches eingeschaltet. Die beiden Abbildungen 1 und 2 mögen als Beispiele solcher Versuchsanordnungen dienen.

Über die Ausführung der Analysen sei Folgendes bemerkt.

Kohlendioxyd wurde in der üblichen Weise durch Absorption in Kalilauge bestimmt.

Schwefelkohlenstoff, dessen Dampf infolge seiner hohen Spannung — bei 18° 275 mm — von dem Gasstrom in großer Menge fortgeführt wird, wurde durch alkoholische Kalilauge zurückgehalten. Durch einen besonderen Versuch wurde festgestellt, daß diese Absorption vollständig ist: Luft wurde mit Schwefelkohlenstoff-Dampf gesättigt, mit alkoholischer Kalilauge behandelt und darauf in der Explosionspipette elektrischen Funken ausgesetzt. Nach Einführung wäßriger Kalilauge trat jetzt keine Volumenverminderung ein. Zur Sicherheit wurde für jeden Versuch frische alkoholische Kalilauge verwendet.

Kohlenoxyd wurde durch Absorption mit ammoniakalischem Kupferchlorür bestimmt.

Wasserstoff wurde nach Entfernung etwa vorhandenen Kohlenoxyds in der Explosionspipette mit Luft verbrannt und die Volumenabnahme festgestellt.

Da es sich bei der Ermittlung der Gase nur um ungefähre Vergleichswerte handelte, so konnte auf eine Reduktion der gemessenen Volumina auf 0° und 760 mm verzichtet werden. Die Angaben beziehen sich alle auf die mittlere Temperatur des Arbeitsraumes, der im Keller lag und daher nur geringe Schwankungen zeigte. Auch der Luftdruck konnte annähernd als konstant und normal angesehen werden.

Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd.

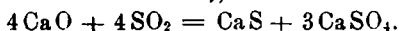
Die beiden Gase wurden zur Beobachtung der Strömungsgeschwindigkeit durch eine etwas Wasser enthaltende Flasche geleitet, darauf durch die geheizte Verbrennungsröhre, weiter durch eine leere Flasche; schließlich wurden sie über wäßriger Kalilauge aufgefangen.

Die Versuche wurden in mannigfaltigster Weise variiert: die Röhre war entweder leer oder mit gebranntem Kalk, mit Kupferdrahtnetz, Kupferoxyd oder mit Kupfer und Kupferoxyd gefüllt. Die beiden Gase wurden entweder in annähernd gleicher Menge oder mit einem Überschuß eines von beiden eingeleitet und die Temperatur der Röhre in der oben angeführten Weise verändert; die Dauer des einzelnen Versuches schwankte zwischen 20 Minuten und 11 Stunden.

Nachdem unverändertes Kohlen- und Schwefeldioxyd, sowie etwa gebildetes Schwefeltrioxyd in der vorgelegten Kalilauge absorbiert waren, konnte ein übrig gebliebenes Gasvolumen nur aus Kohlenoxyd und vielleicht etwas Luft bestehen. Zur Bestimmung des ersteren wurde es in einer Absorptionpipette mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung behandelt. So wurde entweder gar kein oder nur Spuren

von Kohlenoxyd nachgewiesen; nur bei einem Versuch, als das Gemenge der beiden Gase 11 Stdn. lang über glühendes Kupfer und Kupferoxyd geleitet worden war, fanden sich in der Meßröhre 2.7 ccm Kohlenoxyd.

Das Kupfer war oberflächlich etwas geschwärzt. Bei den Versuchen mit Ätzkalk enthielt dieser nach Beendigung der Operation Schwefelcalcium und Calciumsulfat¹⁾, wohl im Sinne der Gleichung



Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff.

Vor längerer Zeit hat A. Eilsart²⁾ ein Gemenge von Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff-Dampf über glühendes Kupfer geleitet, und dabei eine »reichliche Menge von Kohlenoxyd« erhalten. Man könnte vermuten, daß hier das Kupfer dem Schwefelkohlenstoff den Schwefel entzogen hat, worauf sich dann der frei gewordene Kohlenstoff mit dem Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd umsetzte. Unsere Versuche haben aber diese Vermutung nicht bestätigt, da unter sonst günstigen Bedingungen aus Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff stets beträchtliche Mengen von Kohlenoxyd gebildet wurden, gleichgültig, ob die Röhre mit Kupfer beschickt war oder nicht.

Bei den ersten Versuchen wurde ein feuchtes Gasgemenge angewandt. Da aber, wie schon bemerkt, die Anwesenheit von Wasserdampf den Reaktionsverlauf sehr wesentlich verändert — es tritt neben Kohlenoxyd freier Schwefel und Schwefelwasserstoff auf —, so wurde bei den folgenden Versuchen der Wasserdampf vollkommen ausgeschlossen.

Versuchsordnung.

Kohlensäure wurde durch eine mit Schwefelkohlenstoff gefüllte Waschflasche geleitet, wodurch sie sich bei gewöhnlicher oder etwas erhöhter Temperatur mit den Dämpfen der genannten Verbindung belud. Darauf passierte das Gemenge eine Flasche mit konzentrierter Schwefelsäure, durch welche der Schwefelkohlenstoff-Dampf größtenteils unkondensiert hindurchging, und trat dann in die Verbrennungsröhre ein. Zwischen dieser und der Meßröhre war eine leere Flasche zur Aufnahme des durch die Reaktion gebildeten Schwefels eingeschaltet; ferner eine Flasche mit Bleilösung, um die Abwesenheit von Schwefelwasserstoff anzuzeigen, und eine mit titrierter Jodlösung gefüllte, um etwa gebildetes Schwefeldioxyd zurückzuhalten und nach-

¹⁾ Vergl. Gmelin-Kraut, Anorgan. Chem. 7. Aufl. [1907] Bd. 1, Abt. I, 455.

²⁾ Chem. N. 52, 183; J. 1885, 456.

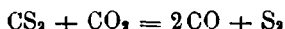
weisen zu lassen. Da der Schwefelkohlenstoff sich sehr schwer kondensiert, so wurde das entweichende Gas schließlich über alkoholischer Kalilauge aufgefangen.

Mehr als 20 Versuche wurden angestellt. Bei einigen war die Röhre leer, bei anderen ganz oder z. T. mit Bimsstein, platinierter Quarz, Kupfer oder Kupferoxyd beschickt. Die Menge der durch den Apparat geleiteten Kohlensäure schwankte zwischen 100 und 1000 ccm; die Dauer des Versuches zwischen 5 Minuten und 5 Stunden. In allen Fällen wurden beträchtliche Mengen von Kohlenoxyd erhalten. Als Beispiele seien die folgenden Protokollnotizen angeführt.

Nr.	Füllung des Rohrs	Temperatur des Rohrs	Dauer des Versuchs	angewandte Gasmenge	desgl.	Kohlenoxyd	desgl. in % des angewandten CO ₂
			Min.	ccm	ccm/Min		
1.	leer	unter Rotglut	85	500	5.9	0.9	0.18
2.	leer	Rotglut	60	500	8.3	33.3	6.7
3.	12 cm Bimsstein	starke Rotglut	60	1000	17	41.3	4.1
4.	75 cm Bimsstein	Rotglut	300	400	1.3	28.5	7.1
5.	75 cm Bimsstein	»	5	600	120	26.8	4.5
6.	12 cm platinierter Quarz	schwache Rotglut	27	200	7.4	5.1	2.55
7.	12 cm platinierter Quarz	starke Rotglut	210	600	2.9	60.8	10.1
8.	12 cm platinierter Quarz	»	20	125	6.3	44.4	35.5
9.	12 cm platinierter Quarz	»	15	100	6.1	40.7	40.7
10.	20 cm Kupfer	»	150	225	1.5	16.8	7.4
11.	10 cm Kupfer	»	155	375	2.4	19.7	5.3
12.	10 cm Kupferoxyd	»	140	650	8.1	17.6	2.7

Wie diese Zahlen erkennen lassen, findet bei genügend hoher Temperatur die Kohlenoxyd-Bildung immer statt, wobei die Anwesenheit von Bimsstein, Kupfer oder Kupferoxyd keinen erheblichen Einfluß ausübt. Dagegen erweist sich platinierter Quarz als ein sehr wirksamer Katalysator. Von Einfluß ist, außer der Reaktionstemperatur, auch die Temperatur des vorgelegten Schwefelkohlenstoffs. Sie war beispielsweise bei Versuch 7: 16—18°; bei Nr. 8: 40—50°; bei Nr. 9: 50°. Dies erklärt sich durch den bei höherer Temperatur vergrößerten Gehalt des Gasgemisches an Schwefelkohlenstoff-Dampf. Durch Rücktitration der vorgelegten Jodlösung nach Beendigung des Versuches wurde festgestellt, daß sich kein Schwefeldioxyd gebildet hatte.

Bei den Versuchen, bei welchen die Röhre mit Kupferdrahtnetz beschickt war, erschien dieses nach Beendigung des Versuches durch Bildung von Schwefelkupfer geschwärzt. Um einen Anhalt darüber zu gewinnen, wieviel Schwefel an Kupfer gebunden worden war, haben wir die Drahtnetze vor und nach dem Versuch gewogen. So wurde beispielsweise bei dem Versuch Nr. 10 eine Gewichtszunahme von 0.2666 g ermittelt. Der Gleichung



entsprechend, kommt auf 1 Atomgewicht = 32.07 g Schwefel, 1 Mol. = 28.00 g Kohlenoxyd. Wäre der ganze, an das Kupfer gebundene Schwefel dieser Reaktion zuzuschreiben, so würde die Gewichtszunahme des Drahtnetzes entsprechen $\frac{0.2666 \cdot 28}{32.07}$ g CO, oder da 100 ccm Kohlenoxyd 0.1251 g wiegen, $\frac{0.2666 \cdot 28 \cdot 100}{32.07 \cdot 0.1251} = 186.1$ ccm Kohlenoxyd von 0° und 760 mm. Nimmt man die Temperatur des Arbeitsraumes zu 20° an, so ergeben sich für diese Temperatur rund 200 ccm Kohlenoxyd; es wurden aber nur 16.8 ccm erhalten. Demnach rührte der größte Teil des durch das Kupfer gebundenen Schwefels nicht von der obigen Umsetzung her, sondern er beruhte auf eine Zerlegung des Schwefelkohlenstoffs durch das Kupfer. In der Tat war eine Abscheidung von Kohle in der Röhre zu beobachten. Doch konnte die Bildung des Kohlenoxyds, wie bereits erwähnt, nicht auf Wechselwirkung von Kohle und Kohlendioxyd beruhen, weil sie sonst bei Abwesenheit des Kupfers ausgeblieben wäre. Vermutlich war die Temperatur für diese Umsetzung nicht hoch genug.

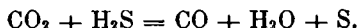
Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff.

Im Jahre 1878 hat H. Köhler¹⁾ die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kohlendioxyd bei höherer Temperatur untersucht. Er leitete ein trocknes Gemisch ungefähr gleicher Volume der beiden Gase durch ein mit Porzellanstücken gefülltes, zu heller Rotglut erhitztes Glasrohr. Dabei wurden Schwefel und Wasser als kondensierbare Reaktionsprodukte nachgewiesen.

»Während der Einwirkung wurde eine Probe der entweichenden Gase, die zuvor durch alkalische Bleilösung geleitet wurden, aufgefangen. Sie brannte beim Entzünden mit bläulichem Licht, und das Verbrennungsprodukt roch schwach nach schwefeliger Säure. Offenbar war das Gas nicht vollständig frei von Schwefelwasserstoff.« Hiernach

¹⁾ B. 11, 205 [1878].

hielt Verfasser das Auftreten von Kohlenoxyd für hinlänglich erwiesen und formulierte die Umsetzung wie folgt:



Da aber Schwefelwasserstoff bei Glühhitze — wie Verfasser selbst anführt — mehr oder weniger weitgehend in Schwefel und Wasserstoff zerfällt; und da Verfasser über die Herkunft des von ihm benutzten Schwefelwasserstoffs keine Angaben macht, so konnte das untersuchte Gas auch ein mit etwas Schwefelwasserstoff gemengter Wasserstoff sein, was durch die angeführte Probe keineswegs ausgeschlossen wird. Außerdem haben wir ja festgestellt, daß schon bei Rotglut Kohlenoxyd und Wasserdampf sich teilweise zu Kohlendioxyd und Wasserstoff umsetzen. Daher haben wir denn auch beim Erhitzen von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff, neben Kohlenoxyd und Schwefel, stets mehr oder weniger beträchtliche Mengen von freiem Wasserstoff erhalten.

Zur Ausführung unserer Versuche mußte der angewandte Schwefelwasserstoff frei von elementarem Wasserstoff sein, was bekanntlich von dem mittels Schwefeleisen hergestellten Gas nicht zutrifft. Wir bereiteten ihn durch Eintropfen von verdünnter Schwefelsäure in konzentrierte Schwefelnatrium-Lösung; ein etwaiger geringer Gehalt an Kohlensäure war für diese Versuche unschädlich.

Ungefähr gleiche Volume der beiden Gase wurden, zur Beurteilung der Strömungsgeschwindigkeit, durch eine mit wenig Wasser gefüllte Flasche geleitet, darauf mit Chlorcalcium getrocknet und in die Verbrennungsröhre eingeführt. Nachdem der gebildete Schwefel sich in einer vorgelegten leeren Flasche abgesetzt hatte, wurden die entweichenden Gase über wäßriger Kalilauge aufgefangen und analysiert.

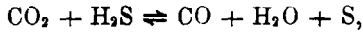
	Füllung des Rohres	Temperatur des Rohres	Angewandtes Gas	Kohlenoxyd	Wasserstoff
				ccm	ccm
1	leer	schw. Rotglut	1400 ccm CO ₂	0.2	0.3
2	»	Rotglut	700 » »	13.0	14.8
3	»	»	1300 » »	27.9	24.0
4	plat. Quarz	»	700 » »	57.8	34.2
5	leer	»	23.8 ccm CO ₂ + H ₂ S	1.2	0.9

Während bei den Versuchen 1—4 das Gasgemenge dauernd langsam die Röhre durchströmte, wurde bei Versuch 5, nachdem die Röhre mit dem Gasgemisch gefüllt war, der Strom unterbrochen und darauf die Erhitzung eine Stunde lang fortgesetzt. 1—4 zeigen deutlich den Einfluß der Temperatur und die katalytische Beschleunigung durch den platinieren Quarz. Versuch 5 läßt erkennen, daß auch bei län-

gerem Verweilen des Gasgemenges in der erhitzten Röhre nur etwa 10% der Kohlensäure zu Kohlenoxyd reduziert wird.

Kohlenoxyd, Wasser- und Schwefel-Dampf.

Die Vermutung, daß die Umsetzung zwischen Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff umkehrbar sei,



wurde zunächst durch einen qualitativen Versuch geprüft und bestätigt gefunden. Kohlenoxyd, mittels Ferrocyankalium und Schwefelsäure entwickelt, und durch Kalilauge von etwa beigemengtem Kohlendioxyd befreit, wurde mit Wasser- und Schwefeldämpfen gemischt durch ein glühendes Rohr geleitet, wobei die Bildung von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff nachgewiesen wurde. Zur genaueren Untersuchung des Vorganges diente der in Figur 1 dargestellte Apparat.

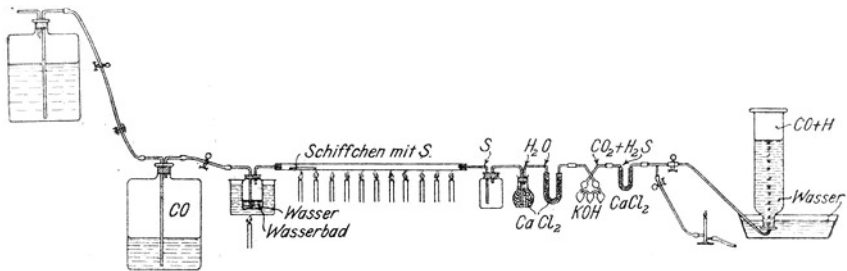


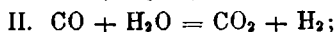
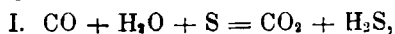
Fig. 1.

In demselben wurde das Kohlenoxyd, mit Wasser- und Schwefeldampf beladen, durch die Verbrennungsröhre geleitet, darauf durchströmte es noch eine leere Flasche, einen mit Chlorcalcium gefüllten Trockenapparat und einen mit Chlorcalciumrohr verbundenen, mit diesem gewogenen Kaliapparat; schließlich wurde es über Wasser aufgefangen. Zwischen den Absorptionsapparaten und dem Ableitungsrohr war noch eine Vorrichtung angebracht, um zu Beginn des Versuches bis zur völligen Verdrängung der Luft das Kohlenoxyd aus dem erhitzten Apparat abzuleiten und durch Verbrennung unschädlich zu machen.

So wurde bei einem Versuch 1 l Kohlenoxyd im Laufe von drei Stunden durch die rotglühende Röhre getrieben, so daß in der Minute etwa 5.5 ccm den Apparat durchströmten. Das Gas wurde bei 70° mit Wasserdampf gesättigt. Am Schluß waren 730 ccm Gas aufgefangen, welches 3.3% Wasserstoff enthielt; der Rest war unverändertes Kohlenoxyd. Der Kaliapparat hatte 0.9408 g an Gewicht zugenommen, infolge der Aufnahme von Kohlendioxyd und Schwefel-

wasserstoff. Nach der Feststellung des Gewichtes wurde die Kalilauge entleert, angesäuert und jodometrisch die Menge des aufgenommenen Schwefelwasserstoffs bestimmt. Sie betrug 0.3825 g. Demnach Kohlensäure $0.9408 - 0.3825 = 0.5583$ g.

Die 730 ccm aufgefangenes Gas enthielten, neben Kohlenoxyd, 3.3 Vol.-Proz. Wasserstoff oder 24.09 ccm von etwa 20°; auf 0° reduziert 23.33 ccm = 0.0021 g. Wie bereits erwähnt, konnte dieser Wasserstoff — jedenfalls der Hauptsache nach — nur durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Wasserdampf entstanden sein; es müssen sich die beiden folgenden Umsetzungen vollzogen haben:



I. als Haupt-, II. als Nebenreaktion.

Die 0.0021 g Wasserstoff entsprechen nach Gleichung II

$$0.0021 \cdot 44/2 = 0.0462 \text{ g CO}_2.$$

Demnach sind durch die Umsetzung I gebildet:

$$0.5583 - 0.0462 = 0.5121 \text{ g CO}_2.$$

Nach Gleichung I berechnet sich hieraus: $0.5121 \cdot 34/44 = 0.3957$ g H_2S ; gef. 0.3825 g H_2S . Somit ergibt sich ein kleiner Fehlbetrag von 0.0132 g oder etwa 3% der berechneten Schwefelwasserstoffmenge. Ein Teil davon wurde wohl durch die kleine Menge Wasser zurückgehalten, die sich in der vorgelegten Flasche mit dem gebildeten Schwefel kondensiert hatte. Aber auch abgesehen hiervon erscheint die Übereinstimmung von Rechnung und Versuch wohl befriedigend.

Die gefundenen 0.5583 g Kohlendioxyd würden, da 100 ccm normal 0.1977 g wiegen, bei 0° ein Volumen von $0.5583 \cdot 100/0.1977 = 282$ ccm einnehmen oder bei 20° 302 ccm. Da 1 Vol. CO_2 aus 1 Vol. CO entsteht, so sind demnach von den angewandten 1000 ccm Kohlenoxyd 302, also etwas weniger als $\frac{1}{3}$ umgesetzt worden. — Zugleich ergibt sich hieraus eine recht befriedigende Übereinstimmung zwischen der Gasmenge vor und nach dem Versuch. Von den aufgefangenen 730 ccm Gas sind 24 ccm Wasserstoff, $730 - 24 = 706$ ccm Kohlenoxyd. Wären die 302 ccm Kohlendioxyd nicht absorbiert, sondern aufgefangen worden, so hätte man erhalten $706 \text{ ccm CO} + 302 \text{ ccm CO}_2 = 1008$ ccm gegenüber den in den Apparat eingeführten 1000 ccm Kohlenoxyd.

Kohlendioxyd, Schwefelkohlenstoff- und Wasserdampf.

Zur Durchführung des Versuches diente der in Fig. II abgebildete Apparat. Kohlensäure wurde durch eine mit Schwefelkohlenstoff, darauf durch eine mit Wasser gefüllte, erwärmte Waschflasche ge-

leitet. Das Gemisch durchströmte dann die rotglühende Verbrennungsröhre, ferner eine leere und eine mit Bleilösung gefüllte Flasche, worauf das resultierende Gas in einem Azotometer über alkoholischer Kalilauge aufgefangen wurde. In der leeren Flasche schied sich reichlich Schwefel ab; die Bleilösung gab eine Fällung von Schwefelblei.

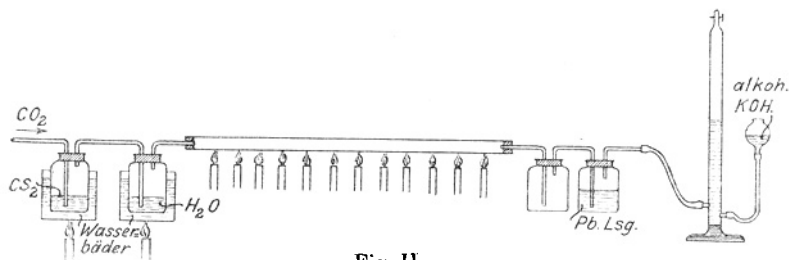


Fig. II.

Bei einem Versuch wurden 450 ccm Kohlendioxyd in 70 Minuten durch den Apparat getrieben. Der Schwefelkohlenstoff war auf 40° , das Wasser auf $80-85^\circ$ erwärmt. Es wurden 24.2 ccm Kohlenoxyd erhalten = 5.4 Vol.-Proz. von dem angewandten Kohlendioxyd. Das in der mit Bleilösung gefüllten Flasche abgeschiedene Schwefelblei wurde in Bleisulfat übergeführt und dieses geyogen. Erhalten 1.1254 g $PbSO_4 = 0.1266$ g $H_2S = 89.0$ ccm H_2S von 20° oder 19.8 Vol.-Proz. des durchgeleiteten Kohlendioxyds.

Kohlenoxyd und Schwefeldampf.

200 ccm Kohlenoxyd wurden mit Schwefeldampf gemischt und im Laufe von 80 Minuten durch die glühende Röhre geleitet. Die Umsetzung



erfolgte dabei hinsichtlich des Kohlenoxyds ganz vollständig, da das entweichende Gas ohne Rückstand in alkoholischer Kalilauge löslich war¹⁾. Dieses bei einer umkehrbaren Reaktion unerwartete Ergebnis erklärt sich wohl aus dem Umstande, daß in dem Gasgemisch ein beträchtlicher Überschuß von Schwefeldampf enthalten war. Diese Vermutung wird durch den folgenden Versuch bestätigt.

Kohlendioxyd, Schwefelkohlenstoff- und Schwefel-Dampf.

1150 ccm Kohlendioxyd wurden bei $16-18^\circ$ mit Schwefelkohlenstoff-Dampf gesättigt und in 95 Minuten durch die mit Schwefel und

¹⁾ Ob dabei etwas Kohlenoxysulfid gebildet wurde, muß dahingestellt bleiben.

12 cm platinierterm Quarz beschickte, zu starker Rotglut erhitzte Glasröhre geleitet. Es wurden 29.9 ccm Kohlenoxyd erhalten, entsprechend 2.6 Vol.-Proz. des eingeführten Kohlendioxyds. Ohne Einführung von elementarem Schwefel wurden dagegen aus Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff unter entsprechenden Bedingungen über 10% des eingeleiteten Kohlendioxyds zu Kohlenoxyd reduziert (vergl. Abschnitt CO_2 und CS_2 , Versuch 7).

Kohlendioxyd und Wasserstoff.

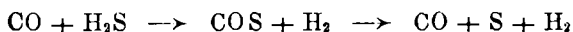
Die beiden Gase wurden in sehr beträchtlicher Menge durch die glühende Röhre geleitet, und in zwei Versuchen 1.2 bzw. 3.2 ccm Kohlenoxyd erhalten.

Kohlenoxyd und Wasserdampf.

Mit Wasserdampf gesättigtes Kohlenoxyd wurde durch die glühende Röhre geleitet, das Endgas aufgefangen, gemessen und der darin enthaltene Wasserstoff bestimmt. Bei leerer Röhre wurden so in 425 ccm Endgas 2.3 ccm Wasserstoff gefunden. Als die Röhre mit Platinquarz gefüllt war, enthielten 213 ccm Endgas 22.4 ccm Wasserstoff.

Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff.

Da es sich um den Nachweis der Umsetzung



handelte, Wasserstoff aber auch bei der Umsetzung von CO_2 und H_2S entsteht (s. o.), so bedurften wir für diesen Versuch eines nicht nur von elementarem Wasserstoff, sondern auch bestimmt von Kohlendioxyd freien Schwefelwasserstoff-Gases. Zu seiner Herstellung wurde eine Lösung von Zinkacetat mit gewöhnlichem Schwefelwasserstoff gefällt und das so gewonnene Schwefelzink mit verdünnter Schwefelsäure (ca. 1 : 3) zersetzt.

Als eine Mischung annähernd gleicher Volume dieses Gases und Kohlenoxyd durch die glühende Röhre geleitet wurde, erhielten wir 86.1 ccm Endgas, welche 4.8 ccm elementaren Wasserstoff enthielten. Bei einem zweiten Versuch war die Röhre mit platinierterm Quarz gefüllt; in 92.4 ccm Endgas wurden diesmal 8.0 ccm Wasserstoff ermittelt.

Dissoziation des Schwefelwasserstoffs.

Schwefelwasserstoff, in der angegebenen Weise mittels Schwefelzink entwickelt, gab beim Durchleiten durch die rotglühende Röhre höchstens Spuren freien Wasserstoffs. Als die Röhre mit platinierterm

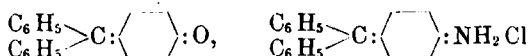
Quarz gefüllt war, wurden in einem Versuch 10.9 ccm, in einem zweiten 22.1 cm Wasserstoff erhalten. Dabei hatte sich Schwefel abgeschieden. Die Menge des angewandten Schwefelwasserstoffs war nicht gemessen worden; es ließ sich aber doch erkennen, daß der Zersetzungsgrad auch bei der Einwirkung des Katalysators nicht sehr hoch war.

Braunschweig, Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.

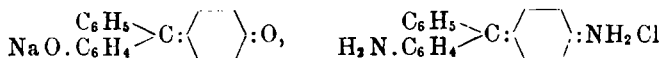
254. Richard Meyer und Otto Fischer: Spektrographische Studien in der Phthalein-Gruppe.

(Eingegangen am 30. Mai 1911.)

Die längst bekannte Tatsache, daß von den hydroxylierten und amidierten Triphenylmethanen nur diejenigen bei der Oxydation wirkliche Farbstoffe liefern, welche mindestens in zwei Benzolkernen je eine Hydroxyl- oder Aminogruppe in *para*-Stellung zum Methan-kohlenstoff enthalten, ist von Adolf Baeyer in seinen umfangreichen Untersuchungen über die Abkömmlinge des Triphenylcarbinols scharf betont worden. Er wies darauf hin, daß Fuchson und Fuchsonimoniumchlorid,



nur orange gefärbt sind und nicht zu den eigentlichen Anilinfarbstoffen gerechnet werden können. Ihre Spektren haben nichts Charakteristisches, während z. B. Benzaurinnatrium und das Döbnersche Violett,



einen schmalen, nach beiden Seiten scharf begrenzten Balken zwischen Gelb und Grün zeigen¹⁾.

Dieser Sachverhalt wurde im allgemeinen so aufgefaßt, daß die chinoide Struktur des Moleküls allein nur eine verhältnismäßig schwache, meist gelbe Färbung bedingt — wie bei Anthrachinon, Acridin usw. — und daß erst durch Hinzutritt einer oder mehrerer auxochromer Amino- oder Hydroxylgruppen eine beträchtliche Vertiefung der Farbe herbeigeführt wird²⁾.

Gegenüber dieser rein empirischen Zusammenfassung der Tatsachen hat Baeyer versucht, für die auffallende Erscheinung eine mechanische Erklärung zu geben³⁾. Bekanntlich hat Hartley den

¹⁾ A. 354, 152 [1907]. ²⁾ Vergl. F. Kehrman, B. 41, 2340 [1908].

³⁾ a. a. O. 163.