

**88. Alfred Stock und Paul Seelig:
Die Zersetzung des Kohlenoxysulfides in der Wärme¹⁾.**

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

(Eingegangen am 11. Februar 1919).

Beim Erhitzen von Kohlenoxysulfid entstehen, wie wir uns überzeugten²⁾, einerseits Kohlenoxyd und Schwefel (im folgenden kurz als »CO-Reaktion« bezeichnet), andererseits Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff (»CO₂-Reaktion«). Da es sich um umkehrbare Reaktionen und um lauter bei den Versuchstemperaturen gasförmige Stoffe handelt, laden die interessanten, auch für manche technischen Prozesse wichtigen Gleichgewichtsverhältnisse zu näherer Untersuchung ein. Aus äußeren Gründen beschränkten wir das Ziel der vorliegenden Arbeit zunächst darauf, zu prüfen, ob die Geschwindigkeiten der verschiedenen hier beteiligten Reaktionen eine einwandfreie experimentelle Ermittlung der Gleichgewichte erlauben.

Die Gleichung lautet für die CO-Reaktion: $2\text{COS} \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{S}_2$ ³⁾ (a), für die CO₂-Reaktion: $2\text{COS} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CS}_2$ (b). Hierbei ist die — in dieser Abhandlung beibehaltene — Annahme gemacht, daß COS an beiden Gleichgewichten unmittelbar beteiligt ist. Es wäre möglich, daß COS nur nach der CO-Reaktion oder nur nach der CO₂-Reaktion zerfällt und daß sich erst sekundär die Gleichgewichtsreaktion $2\text{CO} + \text{S}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CS}_2$ (c) abspielt. Unsere folgenden Untersuchungen beweisen bereits, daß Reaktion a wirklich auftritt. Ob die Bildung von CO₂ und CS₂ auf Reaktion b oder c zurückzuführen ist, muß zunächst dahingestellt bleiben, dürfte sich aber später experimentell entscheiden lassen.

Vorläufige, von Hrn. W. Ottmann ausgeführte Versuche zeigten, daß die erwähnten Reaktionen bei niedrigeren Temperaturen zum Teil nur sehr langsam ablaufen. Wir wählten darum für unsere Untersuchungen so hohe Temperaturen (800° und 950°), daß der Gleichgewichtszustand schneller erreicht werden konnte.

¹⁾ Ausführlichere Angaben, Zahlenwerte u. dergl. werden in der Inaugural-Dissertation von Paul Seelig (Technische Hochschule Zürich, 1919) veröffentlicht werden. An vorbereitenden Versuchen, die größtenteils von CO₂-CS₂-Gemischen ausgingen, hat sich Hr. Walter Ottmann beteiligt.

²⁾ Die bisherigen Literaturangaben über den Zerfall des COS gehen auseinander, wovon später noch zu sprechen sein wird.

³⁾ In dem von uns benutzten Temperaturgebiet besteht der Schwefeldampf überwiegend aus S₂-Molekülen.

Nach einer weiterhin noch ausführlicher zu besprechenden Arbeit von E. Winternitz¹⁾ sollte beim Zerfall des COS in der Wärme auch Schwefeldioxyd in merklicher Menge auftreten. Hr. Winternitz untersuchte u. a. die Gleichgewichtsreaktion $4\text{CO}_2 + \text{S}_2 \rightleftharpoons 4\text{CO} + 2\text{SO}_2$ und gibt an, daß die Menge des dabei entstehenden SO_2 bei 950° etwa 8 Vol.-Proz., bei 1100° etwa 14 Vol.-Proz. des CO_2 ausmache. Demzufolge hätten die bei der COS-Zersetzung entstehenden Gase bei 950° (CO_2 -Gehalt der Gase: 9 Vol.-Proz.) etwa 0.7 %²⁾ SO_2 enthalten müssen. Der CO_2 -Gehalt der Reaktionsgase fällt mit steigender Temperatur, die Bildung von SO_2 aus CO_2 und S_2 nimmt dagegen prozentual zu; das Maximum von SO_2 (etwa 1%) wäre auf Grund der Winternitzschen Angaben und unserer Versuche zu erwarten, wenn COS bei etwa 1000° zerfällt. Die folgenden Versuchsergebnisse widersprachen aber dieser Erwartung:

Je 11 COS wurde im Laufe einer Stunde durch das bei den später beschriebenen Versuchen benutzte, mit Quarzsplittern gefüllte, auf 850° , 950° , 1200° erhitzte Quarzrohr geleitet. Wir kühlten die entweichenden Gase mit flüssiger Luft und untersuchten das Kondensat auf einen etwaigen SO_2 -Gehalt, indem wir es erst bei -80° , schließlich bei Zimmertemperatur allmählich verdampfen ließen und den Geruch der fortgehenden Dämpfe dauernd prüften. In keinem Falle war SO_2 zu riechen. Als wir ebenso verfahren, jedoch dem Reaktionsgase a) 5 ccm SO_2 (entsprechend $\frac{1}{2}$ %) , b) 1 ccm SO_2 ($\frac{1}{10}$ %) beimischten, rochen wir das SO_2 beim Verdampfen des Kondensats, kurz ehe dieses Zimmertemperatur angenommen hatte, bei a) sehr stark, bei b) noch mit aller Deutlichkeit. Unzweifelhaft war die SO_2 -Menge bei den ersten Versuchen, sofern dabei überhaupt SO_2 entstanden war, kleiner als bei Kontrollversuch b), d. h. als 0.1 %. Die Winternitzschen Berechnungen entsprechen also offenbar den Tatsachen nicht, und für die Untersuchung des COS-Zerfalles bei den hier in Frage kommenden Temperaturen ist die SO_2 -Bildung — mindestens praktisch — zu vernachlässigen³⁾.

Lewis und Lacey⁴⁾ glaubten aus Untersuchungen über die Zersetzung von COS bei 260° und 300° schließen zu sollen, daß sich dabei auch gasförmiges Kohlenstoffmonosulfid bilde. Wir haben

1) »Über die Einwirkung von Schwefel auf CO und CO_2 und die SO_2 Dissoziation«, Inaugural-Dissertation Universität Berlin, 1914.

2) % bedeutet auch in dieser Mitteilung stets Vol.-Proz.

3) Übrigens zeigten schon R. Meyer und Schuster (B. 44, 1937 [1911]) durch Zurücktitrieren vorgelegter Jodlösung, daß sich aus CO_2 - und CS_2 -Dampf bei Rotglut kein SO_2 bildet.

4) Am. Soc. 37, 1976 [1915].

niemals das geringste Anzeichen für das Auftreten von CS beim Zerfall des COS entdecken können, wie wir denn überhaupt mit der Mehrzahl der neueren Autoren der Ansicht sind, daß die Existenz eines flüchtigen (monomeren) CS bisher nicht bewiesen ist. Die anderer Meinung waren, haben sich wohl immer durch einen Gehalt der untersuchten Gase an CS₂ oder COS täuschen lassen¹⁾. Neben den Hauptzersetzungsprodukten, Schwefel, CO₂, CS₂ und CO, beobachteten wir von anderen Stoffen beim Zerfall des COS nur gelegentlich winzige Mengen Kohle, welche den kondensierten Schwefel vereinzelt dunkel färbten. Ihr Auftreten war wohl auf Spuren Fettdampf zurückzuführen, die das COS beim Hindurchströmen durch eine gefettete Hähne aufgenommen hatte.

Bei unseren Versuchen gingen wir von reinem COS aus. Es wurde nach der kürzlich gegebenen Vorschrift²⁾ aus Ammoniumthiocarbaminat und Salzsäure dargestellt, durch Waschen mit 30-proz. Natronlauge, Trocknen mit Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd, Kondensieren in flüssiger Luft und fraktioniertes Destillieren im Vakuum bis zur völligen Entfernung des beigemischten CO₂ und bis zur Erzielung einheitlicher Tension gereinigt. Zur Aufbewahrung des reinen Gases über Quecksilber wiente ein Glocken-Gasometer nach Küster³⁾. Dieser bewährte sich außerordentlich, so daß wir ihn für alle Fälle, wo größere Gasmengen über Quecksilber aufgefangen und bei konstantem Druck entnommen werden sollen, aufs wärmste empfehlen können. Das Wesentliche an dem im Verhältnis zum Gasinhalt nur wenig Quecksilber erfordernden Apparat ist die Kompensation der bei der Bewegung der Glocke auftretenden Druckänderungen. Sie wird dadurch erreicht, daß genau die von der einsinkenden Glocke verdrängte Quecksilbermenge durch ein Heberrohr in ein bewegliches Quecksilbergefäß übertritt, welches mit dem der Glocke das Gleichgewicht haltenden Gewicht gegenläufig verbunden ist. Die Druckschwankungen, unter denen sich Füllung und Entleerung des Gasometers vollziehen, betragen nur Bruchteile eines Millimeters, so daß sich das Gas mit gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit entnehmen läßt. Die Gasometerglocke (bei Küster aus Kupferblech) bestand bei uns aus 1½ mm starkem Eisenblech; das doppelwandige, zwischen seinen Wandungen das Quecksilber aufnehmende Unterstück

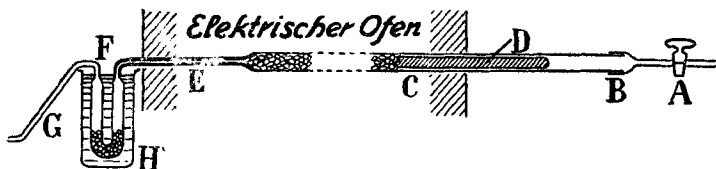
¹⁾ Wie z. B. J. Thomson (Z. a. Ch. 34, 187 [1903]), dessen Irrtum wir selbst experimentell nachgewiesen haben (Stock und Küchler, B. 36, 4336 [1903]).

²⁾ Stock und Kuß, B. 50, 159 [1917].

³⁾ Z. a. Ch. 42, 454 [1904].

(bei Küster ebenfalls Kupfer) aus einem mit den notwendigen Rohrstutzen usw. versehenen Porzellangefäß¹⁾. Auf einige weniger wesentliche Abänderungen, welche wir an der Apparatur anbrachten, soll hier nicht eingegangen werden. Unser Gasometer faßte 12 l Gas, das ihm unter einem Überdruck von etwa 3 cm Quecksilber entnommen wurde.

Die Abbildung zeigt die von uns nach vielen Abänderungen schließlich benutzte Apparatur zur Erhitzung des COS und zum Auf-



fangen der Reaktionsgase. Durch Hahn A trat das aus dem Gasometer kommende COS ein. In das Hahnküken waren zwei feine Rillen eingefeilt²⁾, so daß sich auch sehr kleine Gas-Strömungsgeschwindigkeiten nach Wunsch einstellen ließen. In Kappe B saß, mit Marineleim eingekittet, das 12 mm weite, 75 cm lange Quarzrohr C; es war von dem eingeschobenen, den Rohrquerschnitt möglichst ausfüllenden, 15 cm langen Quarzstab D an mit etwa bohnen großen Quarzsplittern dicht gefüllt. Vorversuche hatten nämlich gezeigt, daß sich der Zerfall des COS durch Vergrößerung der glühenden Quarzoberfläche wesentlich beschleunigen ließ. Durch Quarzstab D, der am Anfang des erhitzten Rohrstückes lag, wurde verhütet, daß ein Teil des aus dem COS in der Wärme entstehenden Schwefels dem COS-Strome entgegen zurückdestillierte und aus dem Reaktionsgleichgewicht ausschied. Am anderen Ende des Rohres C setzte sich die Quarzcapillare E (Länge des wagerechten Teiles: 12 cm) an, deren letztes abwärts gebogenes kurzes Stück in das Quarz-U-Rohr F (1 cm Weite, 7 cm Höhe) überging. An dieses schloß sich noch das 4 mm weite Gasableitungsrohr G an. Weite und Länge der Capillare wurden meist von einer Versuchsreihe zur anderen geändert, um den Einfluß wechselnder Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Gaszusammensetzung und damit die Frage zu prüfen, ob es überhaupt möglich ist, die in der Hitze auftretenden Gasgleichgewichte nach diesem »dynamischen« Verfahren experimentell zu ermitteln. Die außerordentlich große Geschwindigkeit der Reaktion $2\text{CO} + \text{S}_2 = 2\text{COS}$

¹⁾ Von der Berliner Kgl. Porzellan-Manufaktur mit bewundernswerter Genauigkeit angefertigt.

²⁾ Vergl. Wohl, B. 35, 3495 [1902].

machte eine möglichst schnelle Abschreckung der heißen Reaktionsgase notwendig, wenn nicht während der Abkühlung aus dem entstandenen CO und Schwefel COS zurückgebildet werden und dadurch das Analysenergebnis von dem in der Hitze vorhandenen Gleichgewicht sich weit entfernen sollte. Das U-Rohr F nahm die Hauptmenge des bei der Reaktion entstandenen Schwefels auf. Es war in seinem unteren Teile mit linsengroßen Stückchen porösen Porzellans beschickt und tauchte während der Versuche in das mit flüssigem Paraffin von 130° bis zum Rande gefüllte Quarzbecherglas H völlig ein. So wurde das heiße, die Capillare durchströmende Gas möglichst plötzlich abgekühlt, der Schwefel in flüssiger Form an den Wandungen des U-Rohres und auf den heißen Porzellanstücken abgeschieden und dadurch eine gründliche Waschung des Gases mit flüssigem Schwefel erzielt. Hierdurch gelang es, sehr störender Schwierigkeiten Herr zu werden, die bei anderen Versuchsanordnungen durch unvollständige Kondensation des Schwefels, Bildung von Schwefel-Flugstaub, Verstopfung der Capillare E und des Gasableitungsrohres G aufgetreten waren. Im U-Rohr spielten sich bei dessen niedriger Temperatur keine Nachreaktionen zwischen Reaktionsgas und Schwefel mehr ab. Auf die quantitative Bestimmung des abgeschiedenen Schwefels wurde verzichtet, weil sie die Hintereinander-Ausführung mehrerer Versuche bei wechselnden Gasströmungsgeschwindigkeiten erschwert hätte und weil sich die Schwefelmenge aus der gefundenen CO-Menge auf Grund der Reaktionsgleichung $2\text{COS} = 2\text{CO} + \text{S}_2$ ergab. Zur Heizung diente ein 60 cm langer elektrischer Widerstandsofen, der von der Mitte des Quarzstabes D bis mindestens zur Mitte der Capillare E reichte. Seine seitlichen Öffnungen waren mit Asbest abgedichtet. Die Temperatur wurde mit dem Thermoelement gemessen.

Das Ende von G tauchte in eine Quecksilberwanne. Die austretenden, aus CO_2 , COS, CO und CS_2 -Dampf bestehenden Gase wurden, nachdem sie zunächst bei konstant gehaltener Strömungsgeschwindigkeit hinreichend lange in die Luft gelassen worden waren, über Quecksilber in geteilten Rohren aufgefangen und nach der in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen Vorschrift (Verfahren II) analysiert. Jede Analyse wurde dreifach ausgeführt.

Durch Messen der minütlich aufgefangenen (auf 0°, 760 mm reduzierten) Gasvolumina bestimmten wir die »Strömungsgeschwindigkeit« für den betreffenden Versuch; aus dieser berechneten wir unter Berücksichtigung des (um das Volumen der Quarzfüllung verminderten) Volumens des erhitzten Rohrteiles und der Versuchstemperatur die »Erhitzungsdauer«, d. h. die Zeit, welche ein Gasteilchen für

seinen Weg durch das heiße Rohr brauchte, und weiterhin auf Grund des Volumens der Capillare E (von der Stelle an gerechnet, wo etwa die Temperatur unter die Maximaltemperatur des Ofens herabsank) die »Abkühlungsdauer«, d. i. die Zeit, in der ein Gasteilchen durch den Teil der Capillare hindurchging, in welchem sich die Abkühlung auf 130° vollzog. Die »Abkühlungsdauer« entspricht nicht genau der Zeit, in welcher die Abkühlung des heißen Gases tatsächlich erfolgt; sie kann vielmehr nur einen ungefähren Anhalt für die Verschiedenheit der Abkhlungsverhltnisse bei den einzelnen Versuchsanordnungen geben. Die wirkliche Abkühlungsgeschwindigkeit ist schwer zu beurteilen, weil dabei u. a. die durch die Reibung an den Rohrwänden bedingte ungleichmäßige Strömungsgeschwindigkeit der verschiedenen Gasteile, sowie die von Versuch zu Versuch wechselnde, weil von der Gasströmung abhängige Temperatur der Capillare eine Rolle spielen. — hnliches gilt auch für die »Erhitzungsdauer«. Sollte diese den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen, so müßte sich der Gasstrom in allen seinen Teilen mit gleicher Geschwindigkeit durch das heiße Rohr bewegen. Wegen der Quarzsplitterfllung konnte diese Voraussetzung aber nicht annähernd erfüllt sein. Wenn wir auch darauf sahen, daß sich in der Rohrfllung keine »Gassen« bildeten, so bestanden doch zweifellos im Rohrrinnern Wege geringen Strömungswiderstandes, die das Gas bevorzugte, und andererseits Bezirke, in welchen der Gasstrom fast ganz stockte. Da sich auch diese Verhältnisse mit der Gas-Strömungsgeschwindigkeit änderten und da die Lagerung der Quarzsplitter im Rohr von einer Versuchsreihe zur anderen wechselte, weil die Apparatur zwischendurch im Luftstrom ausgeglüht wurde, so konnte man von vornherein eine nur mangelhafte »Reproduzierbarkeit« der Versuche unter (scheinbar) gleichen äußeren Bedingungen erwarten.

Nach der Gleichung $2\text{COS} = \text{CO}_2 + \text{CS}_2$ msen bei der Zersetzung des COS stets gleiche Volumina CO_2 - und CS_2 -Dampf entstehen. Dem entsprach auch der analytische Befund innerhalb der Versuchsfehler genau bei kleineren CS_2 -Konzentrationen. Wuchsen diese aber an (gegen 15%), so ergaben sich bei der Analyse manchmal gewisse, immerhin nicht über wenige Prozente hinausgehende Fehlbeträge an CS_2 . Dies war darauf zurückzuführen, daß der in den letzten kalten Teilen der Apparatur äußerst feinverteilt niedergeschlagene Schwefel CS_2 zurckhielt¹⁾. — Der Berechnung der Gleichgewichte legten wir daher die für CO_2 gefundenen, ohnehin analy-

¹⁾ Bei hohen CS_2 -Konzentrationen bildeten sich gelegentlich Tröpfchen einer Lösung von Schwefel in CS_2 .

tisch genauer zu bestimmenden Werte zugrunde und setzten die CS_2 -Konzentration der CO_2 -Konzentration gleich.

Unter Übergehung mehrerer — übrigens mit den folgenden im allgemeinen durchaus übereinstimmender — Versuchsreihen, welche u. a. die Reproduzierbarkeit der Versuche und den Einfluß der Temperatur des aus dem Ofen herausragenden Capillarstückes betrafen, seien nachstehend drei Versuchsreihen bei 800° und eine bei 950° beschrieben.

1. Versuchsreihe. Ofentemperatur 800° . Capillare 2.5 mm weit, 12 cm lang. Volumen des im Ofen liegenden Rohrstückes 62 ccm, der Quarzsplitter 19 ccm, des »Erhitzungsraumes« 43 ccm. 43 ccm Gas von 800° und 795 mm (dem mittleren Versuchsdruck) entsprechen 12.2 ccm von 17° und 760 mm. Mit letzterem Volumen wurde die »Erhitzungsdauer« berechnet¹⁾.

Strömungsgeschwindigkeit (ccm/Min.):	160	80	$23\frac{1}{2}$	12	$2\frac{1}{2}$
Erhitzungsdauer (Sekunden):	$4\frac{1}{2}$	$9\frac{1}{2}$	31	61	300
Abkühlungsdauer (Sekunden):	0.15	0.3	1.1	2.1	10.5
CO_2 in %:	$2\frac{1}{2}$	3	$6\frac{1}{2}$	11	$15\frac{1}{2}$
CS_2 » » :	$1\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$	$5\frac{1}{2}$	$9\frac{1}{2}$	13
COS » » :	67	68	$67\frac{1}{2}$	63	$58\frac{1}{2}$
CO » » :	29	$25\frac{1}{2}$	$20\frac{1}{2}$	$16\frac{1}{2}$	13
CO-Dissoziationsgrad (%):	30	$24\frac{1}{2}$	21	21	18
CO_2 - » » (»):	9	$10\frac{1}{2}$	$22\frac{1}{2}$	34	46

Der »CO-Dissoziationsgrad« bezieht sich auf das Gleichgewicht $2CO \rightleftharpoons 2CO + S_2$. Er berechnet sich aus dem Verhältnis »gef. CO: (gef. COS + gef. CO)« und gibt an, wieviel Prozente COS in CO und Schwefel zerfallen sind.

Der » CO_2 -Dissoziationsgrad« betrifft das Gleichgewicht $2COS \rightleftharpoons CO_2 + CS_2$. Er berechnet sich aus dem Verhältnis » $2 \times$ gef. CO_2 : (COS-Konzentration bei 800° + $2 \times$ gef. CO_2)«²⁾. Die COS-Konzentration bei 800° ist, wie weiter unten eingehender zu besprechen ist, keineswegs gleich den obigen analytisch gefundenen COS-Volumenprozenten, da wegen der großen Geschwindigkeit der Reaktion $2CO + S_2 = 2COS$ beim Abkühlen des Gases in der Capillare Änderung der Gaszusammensetzung und Rückbildung von COS eintreten. Aus den späteren Darlegungen ist zu ersehen, daß man den wahren CO-Dissoziationsgrad für COS bei 800° zu etwa 47 % annehmen

¹⁾ Auf die Berücksichtigung der durch die Reaktion $2COS = 2CO + S_2$ bedingten Volumenvergrößerung des Gases wurde verzichtet, da die »Erhitzungsdauer«, wie oben ausgeführt wurde, nur relativen Vergleichswert hat.

²⁾ Eigentlich $(CO_2 + CS_2): (COS + CO_2 + CS_2)$. Die CS_2 -Konzentration ist gleich der CO_2 -Konzentration (s. o.).

kann¹⁾. Unter dieser Voraussetzung berechnet sich der »CO₂-Dissoziationsgrad« beispielsweise für die ersten obigen Versuchsdaten (160 ccm Strömungsgeschwindigkeit) folgendermaßen: Gefundene CO₂-Konzentration: 2½ %/o. Summe der Konzentrationen von CO₂ und CS₂: 5 %/o. Summe der Konzentrationen von COS und CO: 95 %/o. Hiervon waren bei 800° 47 %/o als CO, 53 %/o, d. s. 50½ Vol.-Proz. als COS vorhanden. »CO₂-Dissoziationsgrad« also: 5 : (50½ + 5) = 9 %/o.

2. Versuchsreihe. Temperatur 800°. Anordnung wie bei 1; jedoch aus dem Ofen herausragendes Stück der Capillare auf Rotglut erhitzt, daher größere (in den Zahlen für die »Abkühlungsdauer« nicht zum Ausdruck kommende) Gas-Abkühlungsgeschwindigkeit als bei 1.

Strömungsgeschwindigkeit (ccm/Min.):	235	72	17½	10	4½
Erhitzungsdauer (Sekunden):	3	10	42	73	169
Abkühlungsdauer (Sekunden):	0.1	0.3	1.3	2.2	5
CO ₂ in %/o:	4	5½	9½	13	15
CS ₂ » » :	3	2½(?)	8	12	13½
COS » » :	60½	65	60½	56½	55½
CO » » :	32½	26½	22	18½	16
CO-Dissoziationsgrad (%/o):	35	29	26½	24½	22½
CO ₂ - » » (»):	14	18½	30	39½	44

Die vergrößerte Abkühlungsgeschwindigkeit bewirkt eine Erhöhung des CO-Dissoziationsgrades.

3. Versuchsreihe. Temperatur 800°. Anordnung wie bei 1; jedoch engere Capillare (1 mm weit, 10 cm lang). Es ragten von der Capillare nur 2 cm aus dem Ofen heraus. Das Becherglas mit flüssigem Paraffin war dem Ofen möglichst genähert (wie es die Abbildung zeigt), so daß die Abkühlung der Gase von Ofentemperatur auf die Badtemperatur 130° möglichst rasch erfolgte.

Strömungsgeschwindigkeit (ccm/Min.):	90	47	17½	11½	6½
Erhitzungsdauer (Sekunden):	7	13	34	54	97
Abkühlungsdauer (Sekunden):	0.02	0.04	0.1	0.15	0.25
CO ₂ in %/o:	6	8	11½	12½	14½
CS ₂ » » :	5½	8	10½	11½	11½
COS » » :	48	47	47	47	48½
CO » » :	40	37½	31½	29	26½
CO-Dissoziationsgrad (%/o):	45½	44½	40	38	35½
CO ₂ - » » (»):	20½	26	35½	38½	42

¹⁾ Von dem Einfluß, den Druckänderungen auf das Gleichgewicht $2\text{COS} \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{S}_2$ ausüben, sei bei diesen — nur vorläufigen — Berechnungen abgesehen.

Man beobachtet ein erneutes beträchtliches Ansteigen des CO-Dissoziationsgrades infolge der weiter beschleunigten Abkühlung der Gase.

Überblickt man die Zahlen der drei Versuchsreihen, so muß man schließen, daß die Reaktion $2\text{COS} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CS}_2$ in beiden Richtungen nur langsam verläuft (die gefundenen CO_2 - und CS_2 -Werte steigen mit der »Erhitzungsdauer« allmählich an, sind aber von der »Abkühlungsdauer« unabhängig), daß dagegen die Geschwindigkeit der Reaktion $2\text{COS} \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{S}_2$ außerordentlich groß ist (starkes Sinken der gefundenen CO-Werte bei Verlängerung der »Abkühlungsdauer«; Unabhängigkeit von der »Erhitzungsdauer«). Aus der Tatsache, daß der CO-Dissoziationsgrad durch die größere oder geringere Menge des vorhandenen CO_2 und CS_2 nicht beeinflusst wird, folgt, daß CO und Schwefel — mindestens weit überwiegend — unmittelbar aus COS, nicht aber sekundär aus CO_2 und CS_2 entstehen, der oben schon erwähnte Beweis für die Realität der Reaktion $2\text{COS} = 2\text{CO} + \text{S}_2$.

Um den Gleichgewichtszustand für die CO_2 -Reaktion zu erreichen, ist also minutenlanges Erhitzen des Gases notwendig. Doch macht es den Eindruck, daß die in den obigen Versuchsreihen bei den längsten Erhitzungsdauern beobachteten CO_2 -Dissoziationsgrade dem wahren Gleichgewicht nahe kommen. Wir fanden ähnliche — und zwar praktisch sich nicht mehr ändernde — Werte bei hier nicht wiedergegebenen Versuchsreihen für Erhitzungsdauern bis zu 370 Sekunden. Der höchste von uns beobachtete CO_2 -Dissoziationsgrad war $48\frac{1}{2}\%$.

Weniger sicher liegen die Dinge bei der CO-Reaktion. Möglicherweise wird bei weiterer Herabsetzung der Abkühlungsdauer der experimentell festzustellende CO-Dissoziationsgrad noch größer werden. Immerhin deuten die in Versuchsreihe 3 für den CO-Dissoziationsgrad bei den kürzesten Abkühlungsdauern gefundenen Zahlen, 40% , $44\frac{1}{2}\%$, $45\frac{1}{2}\%$, darauf hin, daß der höchste Wert vom tatsächlichen Dissoziationsgrad nur noch wenig entfernt ist. Man kann den letzteren auf Grund zeichnerischer Extrapolation mit einiger Wahrscheinlichkeit zu 47% annehmen. Diese Zahl wurde auch oben bei der Berechnung des » CO_2 -Dissoziationsgrades« benutzt.

Nimmt man als CO_2 -Dissoziationsgrad $48\frac{1}{2}\%$, als CO-Dissoziationsgrad $45\frac{1}{2}\%$ an, die höchsten (als Minimalzahlen anzusehenden) von uns beobachteten Werte, so berechnet sich der Dissoziationsgrad für den Gesamtzerfall des COS bei 800° zu 64% . Somit blieben also vom COS, wenn es bis zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes unter Atmosphärendruck auf 800° erhitzt wird, nur 36% unzersetzt.

Die folgende 4. Versuchsreihe wurde bei 950° durchgeführt, um einen unmittelbaren Vergleich mit den von Winternitz bei derselben Temperatur vorgenommenen Versuchen zu haben. Anordnung im übrigen wie bei 3.

Strömungsgeschwindigkeit (ccm/Min.):	302	181	83	27	12	7
Erhitzungsdauer (Sekunden):	2	3	6½	20	45	79
Abkühlungsdauer (Sekunden):	0.006	0.01	0.02	0.06	0.15	0.25
CO ₂ in %:	4	5	6½	7½	8½	9
CS ₂ » %:	4	4	6½	7	8½	8
COS » %:	26½	30	32½	36	38	40½
CO » %:	65½	61	54½	49½	45	43
CO-Dissoziationsgrad (%):	71	67	62½	57½	54	51½
CO ₂ -Dissoziationsgrad (%):	23	25½	34	36½	41½	41½

Auch hier entsprechen augenscheinlich die bei den längsten Erhitzungsdauern gefundenen Werte für den CO₂-Dissoziationsgrad, 43%, annähernd dem wirklichen Gleichgewicht. Der CO-Dissoziationsgrad steigt aber auch bei der äußersten Verkleinerung der Abkühlungsdauer noch stark an, so daß der höchste beobachtete Wert, 71%, sicherlich noch nicht die Grenze darstellt. Der Gang der Zahlen mit sinkender Abkühlungsdauer macht es wahrscheinlich, daß der tatsächliche CO-Dissoziationsgrad noch wesentlich höher ist als 71%, und erweckt Zweifel, ob es überhaupt möglich sein wird, ihn nach diesem dynamischen Verfahren zuverlässig zu ermitteln²⁾.

Aus den beobachteten Grenzzahlen für die CO- und CO₂-Reaktion berechnet sich der Dissoziationsgrad für den Gesamtzerfall des COS bei 950° unter Atmosphärendruck zu 76%, was wie die Ausgangszahlen als Minimalwert zu betrachten ist.

Daß es sich bei den untersuchten Vorgängen um wahre Gleichgewichte handelt, welche von beiden Reaktionsseiten her erreicht werden können, zeigten von Hrn. W. Ottmann ausgeführte vorläufige Versuche, bei denen durch Erhitzen von CO₂-CS₂-Mischungen einerseits, CO-Schwefeldampf-Mischungen andererseits merklich die gleichen Reaktionsprodukte³⁾ erhalten wurden wie aus COS.

Die vorliegenden Gleichgewichtsreaktionen und ihre verschiedenen Geschwindigkeiten bestimmen auch den Verlauf der unvollständigen Verbrennung von Schwefelkohlenstoff. Zwei diesbezügliche, auch von Hrn. Ottmann angestellte Versuche seien beiläufig erwähnt. Als ein Gemisch von Schwefelkohlenstoffdampf (2 Moleküle)

¹⁾ Berechnet unter Zugrundelegung des CO-Dissoziationsgrades 71%.

²⁾ Ähnliches gilt vielleicht für die 800°-Versuche.

³⁾ CO₂-Gehalt der Reaktionsgase: bei 800° etwa 14%, bei 950° etwa 8%.

mit Sauerstoff (1 Molekül) durch den elektrischen Funken zur Explosion gebracht wurde, bildete sich neben Schwefel ein Gas von der Zusammensetzung: 5% CO_2 (etwas SO_2 -haltig), 6% CS_2 -Dampf, 23% COS , 66% CO ; beim Brennen von Sauerstoff in überschüssigem Schwefelkohlenstoffdampf (bei der Siedetemperatur des CS_2) bestanden die Verbrennungsgase (nach Abzug des CS_2 -Gehaltes) aus 21% $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$, 7% COS , 72% CO .

Nach unseren oben beschriebenen vorläufigen Versuchen verspricht eine eingehende und genaue Bearbeitung¹⁾ der beim COS -Zerfall auftretenden interessanten Gleichgewichte Erfolg. Die Ermittlung des CO_2 -Gleichgewichts kann, bei Benutzung hinreichend großer Reaktionsräume und Erhitzungszeiten, keine Schwierigkeiten machen. Das CO -Gleichgewicht wird vielleicht bei weiterer Verkürzung der »Abkühlungsdauer« (mittels noch engerer Capillaren) dynamisch ebenfalls zuverlässig festzustellen sein. Es muß aber auch, wenigstens in den Temperaturgebieten, in denen die Schwefelmoleküle praktisch vollständig zweiatomig sind, »statisch«, durch Messung der beim Zerfall des COS im geschlossenen Gefäß auftretenden Druckerhöhung (z. B. mittels des Quarzmanometers), untersucht werden können. Während die Reaktion $2\text{COS} = \text{CO}_2 + \text{CS}_2$ ohne Druckänderung verläuft, ist die Umsetzung $2\text{COS} = 2\text{CO} + \text{S}_2$ mit einer erheblichen Drucksteigerung verknüpft, deren Messung den Grad der Umsetzung mit großer Genauigkeit²⁾ bestimmen lassen muß. Weitere Aufgaben der ausführlichen Untersuchung sind z. B.: Feststellung der einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten, wobei nicht nur von COS , sondern auch von $\text{CO}_2 + \text{CS}_2$ und $\text{CO} + \text{S}$ auszugeben sein wird; Einfluß von Katalysatoren³⁾; Prüfung der Gleichgewichtsverschiebung bei Überschuß an einzelnen Reaktionsprodukten (CO_2 , CO , Schwefel), wodurch Gewißheit darüber zu erlangen ist, ob CO_2 und CS_2 unmittelbar aus COS oder erst auf dem Umwege über CO und Schwefel entstehen; Ausdehnung der Versuche auf ein möglichst weites Temperaturgebiet.

Es sei nun noch auf einige frühere Arbeiten über den hier behandelten Gegenstand möglichst kurz eingegangen.

¹⁾ Wir hoffen, sie demnächst selbst vornehmen zu können. Sollte sie von anderer Seite geplant werden, so bitte ich um Benachrichtigung.

Stock.

²⁾ Die Druckzunahme berechnet sich für 950° (etwa 60% CO und 30% S_2 -Dampf) auf 30%.

³⁾ Der nach den Arbeiten von R. Meyer und Schuster über die pyrogenen Umsetzungen von CO_2 und CS_2 zu erwarten ist.

Eine ältere Mitteilung von Eiloart¹⁾ über die Reaktion zwischen CO_2 und CS_2 bei Rotglut brachte nichts Wesentliches und Quantitatives.

R. Meyer und Schuster beschäftigten sich in ihrer schon erwähnten Abhandlung²⁾ u. a. mit derselben Reaktion und kamen zu dem Schlusse: »Die Reaktion verläuft im Sinne der Gleichung $\text{CO}_2 + \text{CS}_2 = 2\text{CO} + \text{S}_2$. Der Vorgang erwies sich als umkehrbar. Wahrscheinlich treten dabei auch geringe Mengen von Kohlenoxysulfid auf infolge der Reaktion $\text{CO} + \text{S} \rightleftharpoons \text{COS}$.«

Lewis und Lacey³⁾ untersuchten neuerdings das Gleichgewicht zwischen COS , CO und S bei ziemlich niedrigen Temperaturen, 302° und 260° . Sie erwärmten CO mit überschüssigem Schwefel im zugeschmolzenen Gefäß tagelang auf die angegebenen Temperaturen, ließen das Gefäß im Luftstrom erkalten und analysierten den Gasinhalt nach umständlichen und wenig vertrauenswürdigen Verfahren, aus deren Ergebnis sie auch auf die Anwesenheit von gasförmigem, nach der Gleichung $\text{CS}_2 = \text{CS} + \text{S}$ entstandenem CS schlossen. Letzteres halten wir für eine unbegründete und irrtümliche Annahme; die Existenz eines flüchtigen CS , das übrigens auch Lewis und Lacey nicht isoliert oder näher charakterisiert haben, ist bisher, wie wir schon oben betonten, niemals bewiesen oder auch nur wahrscheinlich gemacht worden. Im übrigen stellten Lewis und Lacey die beiden Reaktionsgleichungen $\text{CO} + \text{S} = \text{COS}$ und $2\text{COS} = \text{CO}_2 + \text{CS}_2$ auf. Aus ihren sehr unvollständigen Analysen (CO_2 und CS_2 wurden überhaupt nicht bestimmt) berechneten die Verfasser die Gleichgewichtskonstante $[\text{COS}]/[\text{CO}]$ für 302° zu 201, für 260° zu 435, das Verhältnis $[\text{CO}_2][\text{CS}_2]/[\text{COS}]^2$ für 302° zu 0.009, für 260° zu 0.016. Sie meinen, die Reaktion $2\text{COS} = \text{CO}_2 + \text{CS}_2$ scheine bei ihren Versuchstemperaturen viel schneller zu verlaufen als die Reaktion $\text{CO} + \text{S} = \text{COS}$, was nach unseren Untersuchungen recht unwahrscheinlich ist. Die Arbeit von Lewis und Lacey bietet keine Gewähr dafür, daß die Gasgleichgewichte beim Abkühlen der Reaktionsgefäße erhalten blieben. Wir bezweifeln, daß die angegebenen Zahlen einer sorgfältigeren experimentellen Prüfung standhalten werden⁴⁾.

Endlich kommen wir noch einmal auf die auch schon angeführte (vor der Mitteilung von Lewis und Lacey erschienene) Arbeit von Winternitz zurück. Dieser bestimmte die Dissoziation des COS

¹⁾ Chem. N. 52, 183 [1885].

²⁾ B. 44, 1931 [1911].

³⁾ Am. Soc. 37, 1976 [1915]; ebenfalls schon oben genannt.

⁴⁾ Sie stehen auch in vollem Widerspruch zu den von uns bei $300-400^\circ$ angestellten, unten wiedergegebenen Versuchen.

bei 950° und 1170°. Mit den gefundenen Werten berechnete er die Wärmetönung der COS-Bildung, um dann die Nernstsche Näherungsformel auf die COS-Dissoziation anzuwenden. Ebenfalls unter Zugrundelegung der COS-Dissoziationswerte untersuchte er weiterhin das Gleichgewicht $4 \text{CO}_2 + \text{S}_2 \rightleftharpoons 4 \text{CO} + 2 \text{SO}_2$ und verwertete die dabei erhaltenen Resultate thermodynamisch. Schließlich berechnete er mit den gefundenen Zahlen die Dissoziation des SO_2 .

Die Winternitzschen Untersuchungen sind in verschiedener Hinsicht anfechtbar. Hr. Winternitz gründete seine Berechnungen nur auf wenige von vielen Versuchen, deren Mehrzahl er verwarf¹⁾. COS, sein Ausgangsmaterial, stellte er dar, indem er CO bei 300° durch und über Schwefel leitete und das entweichende, überschüssigen Schwefel enthaltende Gas nachträglich noch in einem mit Porzellanstückchen gefüllten Rohr auf 400° erhitze. Er schreibt hierüber (S. 12), die Analyse habe gezeigt, daß »bei nicht allzu großen Strömungsgeschwindigkeiten [40 ccm und darüber^{2)] praktisch das gesamte CO sich in Kohlenoxysulfid verwandelt hatte«, und (S. 13): »Es war nämlich durch Vorversuche bei 1000° mit Hilfe der Reaktionsisochore festgestellt, daß bei 400° die COS-Dissoziation noch zu vernachlässigen ist«. Dem ist nun in Wirklichkeit nicht so!}

Wir haben die Winternitzschen Versuche über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Schwefel bei 300—400° unter genauer Einhaltung aller von Hrn. Winternitz vorgeschriebenen Versuchsbedingungen (Gefäßform, -größe usw.) wiederholt und bekamen dabei Gase folgender Zusammensetzung:

Strömungsgeschwindigkeit (ccm/Min.):	23	3.1	2
Erhitzungsdauer im 300°-Gefäß (Minuten):	2	14	23 ^{1/2}
» » 400° » » :	0.8	6 ^{1/2}	11
CO ₂ in %:	10	19	24
CS ₂ » % ³⁾ :	10	19	24
COS » %:	26 ^{1/2}	47 ^{1/2}	51
CO » %:	53 ^{1/2}	14 ^{1/2}	praktisch 0

¹⁾ So sagt er z. B. (S. 26), daß »man überhaupt nur mitunter brauchbare Resultate mit einer bestimmten Birne (d. i. das benutzte Reaktionsgefäß) bekommt und sie meist schon nach wenigen Versuchen unbrauchbar wird, indem sich Spuren eines Katalysators in der Birne festsetzen, die auch mit aller Sorgfalt nicht zu entfernen sind«.

²⁾ Die Angabe bezieht sich auf eine Minute.

³⁾ Gleich dem Gehalt des Gases an CO₂ gesetzt. Bei der hohen CS₂-Konzentration waren erhebliche Mengen CS₂ von dem in der Apparatur kondensierten Schwefel in Form einer Schwefel-CS₂-Lösung zurückgehalten worden, so daß die analytisch ermittelten CS₂-Werte zu niedrig ausfielen. Die Anwesenheit großer CS₂-Mengen im Reaktionsgas ließ sich durch Kondensation augenfällig feststellen.

CO verschwand also praktisch erst bei Strömungsgeschwindigkeiten (2 ccm/Minute), die weit unter der von Hrn. Winternitz angegebenen Grenze (40 ccm/Minute) und auch unter den bei seinen Versuchen über die COS-Dissoziation wirklich benutzten Strömungsgeschwindigkeiten lagen. Er hat daher offenbar die Mehrzahl seiner Versuche nicht, wie er glaubte, mit reinem COS, sondern mit einer COS-CO-Mischung angestellt, wodurch natürlich die Reaktionsgleichgewichte beeinflusst werden mußten¹⁾.

Diese Einwendungen treten aber in den Hintergrund gegenüber einem anderen Umstand. Es ist Hrn. Winternitz entgangen, daß beim Zerfall des COS neben CO und Schwefel auch noch, und zwar bei den Versuchstemperaturen in nicht geringerem Maße, CO₂ und CS₂ entstehen. Bei allen seinen Berechnungen und Analysen setzte er voraus, daß die COS-Dissoziation nur nach der Gleichung $2 \text{COS} = 2 \text{CO} + \text{S}_2$ erfolge. Da er COS analytisch bestimmte, indem er es in alkoholischer Kalilauge absorbierte und deren Gewichtsvermehrung feststellte, und da diese Lauge auch CO₂ und CS₂-Dampf (diesen mindestens größtenteils) absorbierte, sind seine Analysen falsch.

Die Winternitzschen Werte für die COS-Dissoziation stimmen denn auch mit den unsrigen durchaus nicht überein. Dissoziationsgrad für 950° nach Winternitz: 62%, nach unseren Versuchen (Gesamtdissoziation; Minimalwert): 76%; für 800° nach Winternitz: 53%²⁾, nach unseren Versuchen: 64%. Auch die von uns gefundene, ebenfalls als Minimalwert zu betrachtende Zahl für den CO-Dissoziationsgrad bei 950°, 71%, übersteigt bereits den Winternitzschen Wert bedeutend.

Mit den schwachen experimentellen Grundlagen der Winternitzschen Arbeit brechen natürlich alle darauf gebauten Berechnungen zusammen.

¹⁾ Der — von Hrn. Winternitz übersehene — hohe Gehalt des »COS« an CO₂ und CS₂ störte wohl nicht, weil nach unseren Versuchen ein häßliches Gemisch von CO₂ und CS₂-Dampf in der Hitze zu denselben Gleichgewichten führt wie COS.

²⁾ Aus den Winternitzschen Zahlen berechnet. Aus der Nernstschen Näherungsformel $\log K_p = -\frac{Q}{4,571 T} + 1,75 \log T + \Sigma c$ ($Q = 46\,000$; $\Sigma c = 3$) ergibt sich für 800° $\log K_p$ zu $-1,08$, K_p zu $0,083$ und der Dissoziationsgrad x aus der Formel $K_p = \frac{x^3}{2 \left(1 + \frac{x}{2}\right) (1 - x^2)}$ zu $0,53$.