

### 135. Alfred Stock, Wolfhart Siecke und Erich Pohland: Die Zersetzung des Kohlenoxysulfides in der Wärme (II.)<sup>1)</sup>.

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

(Eingegangen am 18. März 1924.)

Der wesentliche Inhalt des früher veröffentlichten ersten Teiles unserer nunmehr abgeschlossenen Untersuchung war:

COS zerfällt beim Erwärmen nach den beiden umkehrbaren Reaktionen:  
 $\text{COS} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{S}$  (CO-Reaktion) und  $2\text{COS} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CS}_2$  (CO<sub>2</sub>-Reaktion).

Wir untersuchten damals die Gleichgewichte bei 800° und 950°, indem wir (aus Ammonium-thiocarbaminat und Salzsäure dargestelltes) COS ein mit Quarzsplintern gefülltes, erhitztes Quarzrohr durchströmen ließen. Die Reaktionsgase gingen weiter durch eine enge Capillare, deren Weite von Versuch zu Versuch wechselte, kühlten sich dabei mehr oder minder schnell ab, wurden in einer Vorlage vom Schwefel befreit und nach einem einfachen Verfahren analysiert (nacheinander CO<sub>2</sub> mit 30-proz. Natronlauge, COS mit 5-proz. Natronlauge, CS<sub>2</sub>-Dampf mit 30-proz. Kalilauge absorbiert<sup>2)</sup>). Die CS<sub>2</sub>-Bestimmung litt unter einer gewissen Unsicherheit; wir setzten deshalb das Volumen des CS<sub>2</sub>-Dampfes meist dem genauer zu bestimmenden CO<sub>2</sub>-Volumen gleich, da nach der zweiten obigen Gleichung CO<sub>2</sub> und CS<sub>2</sub> in äquimolekularen Mengen entstehen. Dabei wurde darüber hinweggesehen, daß sich CO<sub>2</sub> auch durch die Nebenreaktion  $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$  bilden konnte. Allerdings sollte sich dieses Gleichgewicht nach den Literaturangaben nur bei Anwesenheit besonderer Katalysatoren (z. B. Eisen) einigermaßen schnell einstellen; im übrigen liegt es bei hohen Temperaturen so stark auf der CO-Seite (vergl. Abschnitt 4), daß seine Vernachlässigung bei 800° und 950° keine beträchtlichen Fehler befürchten ließ<sup>3)</sup>.

Wie die Vergleichung der Ergebnisse bei wechselnden Strömungs- und Abkühlungsgeschwindigkeiten zeigte, wurde das CO<sub>2</sub>-Gleichgewicht trotz der hohen Temperatur sehr langsam erreicht (bei 800° erst bei Strömungsgeschwindigkeiten von weniger als 10 ccm Gas je Minute). Dementsprechend änderte es sich bei der Abkühlung der Gase in der Capillare nicht merklich. Dagegen war die Geschwindigkeit der CO-Reaktion in beiden Richtungen überaus groß; auch bei schnellster Abschreckung (unter  $\frac{1}{100}$  Sek.) verschob sich das Verhältnis COS/CO im Reaktionsgas. Unter diesen Umständen ließ sich das der hohen Temperatur zukommende Gleichgewicht nicht unmittelbar beobachten, sondern nur durch Extrapolation aus den bei steigenden Abkühlungsgeschwindigkeiten erhaltenen Werten einigermaßen schätzen (bei 950° weniger sicher als bei 800°).

Es ergab sich der »CO-Dissoziationsgrad«<sup>4)</sup> für 800° zu etwa 47%, der CO<sub>2</sub>-Dissoziationsgrad zu 48—49%. Bei dieser Temperatur waren also ungefähr gleiche Anteile des COS (zusammen etwa 65%) nach der CO- und nach der CO<sub>2</sub>-Reaktion zerfallen. Bei 950° enthielt das Gasgemisch (vom Schwefel abgesehen; also:  $\text{COS} + \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{CS}_2$ ) je 9% CO<sub>2</sub> und CS<sub>2</sub>. Der höchste, bei 0.006 Sek. Abkühlungsdauer gemessene CO-Dissoziations-

<sup>1)</sup> I.: Stock und Seelig, B. 52, 681 [1919].

<sup>2)</sup> Stock und Seelig, B. 52, 672 [1919].

<sup>3)</sup> Wir beobachteten (l. c., S. 683) nur gelegentlich geringe C-Abscheidung.

<sup>4)</sup> das prozentische Verhältnis  $\text{CO} : (\text{CO} + \text{COS})$  im Gleichgewicht, d. h. der prozentische Zerfall des COS nach der CO-Reaktion.

grad war 71 %. Wir schrieben damals: »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 ermitteln«. Weil der CO-Dissoziationsgrad und damit auch die Menge des im Gleichgewicht vorhandenen COS nicht genau bekannt waren, ließ sich natürlich auch der 950° entsprechende CO<sub>2</sub>-Dissoziationsgrad nicht sicher berechnen.

Die damaligen Beobachtungen bewiesen, daß CO und Schwefel unmittelbar aus COS entstanden. Ob das gleiche auch für CO<sub>2</sub> und CS<sub>2</sub> galt oder ob diese sich erst auf dem Umwege über die beiden Reaktionen  $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$  und  $\text{C} + 2\text{S} \rightarrow \text{CS}_2$  bildeten, ließ sich nicht sicher entscheiden.

Unsere neuen Versuche beschäftigten sich hauptsächlich mit der CO<sub>2</sub>-Reaktion bei Temperaturen bis zu 600°. Sie ergaben, daß auch CO<sub>2</sub> + CS<sub>2</sub> unmittelbar mit COS im Gleichgewicht stehen. Wir kamen zu einer annähernden Berechnung beider Gleichgewichte, der CO<sub>2</sub>- und der CO-Reaktion, und damit zu einem hinreichenden Überblick über den gesamten Verlauf der COS-Zersetzung bei verschiedenen Temperaturen. Weiterhin untersuchten wir mehrere merkwürdige katalytische Erscheinungen und den Einfluß einiger Nebenreaktionen auf den COS-Zerfall.

### 1. Darstellung und Reinigung des COS.

Ammonium-thiocarbaminat war nicht mehr zu kaufen. Wir stellten das COS daher aus Ammoniumrhodanid und Schwefelsäure dar<sup>5)</sup>. Eine kalte Mischung von 1000 g konz. Schwefelsäure und 500 g Wasser wurde in einem 3-l-Kolben mit 100 ccm gesättigter wäßriger Rhodanidlösung (70 g Salz) zusammengebracht. Beim Erwärmen auf 20° begann kräftige Gasentwicklung, die durch Kühlen mit Eiswasser, später durch Erhitzen bis auf 40° passend geregelt wurde. Das mit CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S und CS<sub>2</sub> verunreinigte feuchte COS ging durch einige leere, auf 0° gehaltene Flaschen, durch konz. Schwefelsäure, 30-proz. Natronlauge (in Zehnkugelnrohren, ebenfalls auf 0° gekühlt), über Chlorcalcium und Phosphorperoxyd und wurde in flüssiger Luft kondensiert. Das Kondensat enthielt außer COS nur noch CS<sub>2</sub> und Spuren CO<sub>2</sub>. Die weitere Reinigung erfolgte durch Destillieren und fraktioniertes Kondensieren nach unserem Vakuum-Verfahren in der Vakuum-Apparatur<sup>6)</sup>: Destillationsgut im Laufe einiger Stunden von -140° bis -80° erwärmt; I. Vorlage -120°, II. -140°, III. -185°. In II kondensierte sich reines COS, in I CS<sub>2</sub> mit etwas COS. Eine Darstellung lieferte etwa 71 COS, d. i. 45 % der Theorie; viel COS ging bei dem unvermeidlichen Waschen mit Natronlauge verloren. Wir stellten im ganzen 20 l COS her, die wir in drei mit der Vakuum-Apparatur durch Verblasen verbundenen 10-l-Kolben aufhoben. Nur mit Glas und Quecksilber in Berührung, hielt sich das Gas, von dessen völliger Reinheit wir uns durch Tensionsmessung, Dichtebestimmung und Analyse überzeugt hatten, jahrelang ganz unverändert.

<sup>5)</sup> Klason, J. pr. [2] 36, 67 [1887]; Hempel, Z. Ang. 1901, 865.

<sup>6)</sup> Zusammenfassende Beschreibung: B. 54 (A), 142 [1921]; das Verfahren wird hier als bekannt vorausgesetzt.

## 2. Apparatives.

Wie für die COS-Darstellung, so benutzten wir auch für die Zersetzungsversuche und für die Analyse der Gase durchweg die Vakuum-Apparatur (V.-A.) und das Vakuum-Verfahren, das auch hier eine anders nicht erreichbare Genauigkeit ermöglichte.

Die leichter kondensierbaren Stoffe ( $\text{COS}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ) führten wir nach Kondensation mit flüssiger Luft in die V.-A. ein; ihre Volumina wurden meist im Gasmeßkolben durch Druckmessung bestimmt. Das mit flüssiger Luft nicht zu kondensierende  $\text{CO}$  wurde über Quecksilber abgemessen und durch ein poröses Ventil in die V.-A. hineingelassen. Den in den Zuleitungen bleibenden Rest pumpten wir ab und maßen ihn über Quecksilber zurück.

Zur Messung der Bädertemperaturen dienten Tensionsthermometer<sup>7)</sup>. Mit  $\text{COS}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CS}_2$  gefüllte Tensionsthermometer erlaubten auf einfachste Weise, durch Vergleich der Tensionen, die Reinheit der genannten Stoffe zu prüfen, wenn diese bei den Versuchen auftraten.

Die COS-Zersetzungsversuche wurden teils mit stehendem, teils mit strömendem Gas vorgenommen.

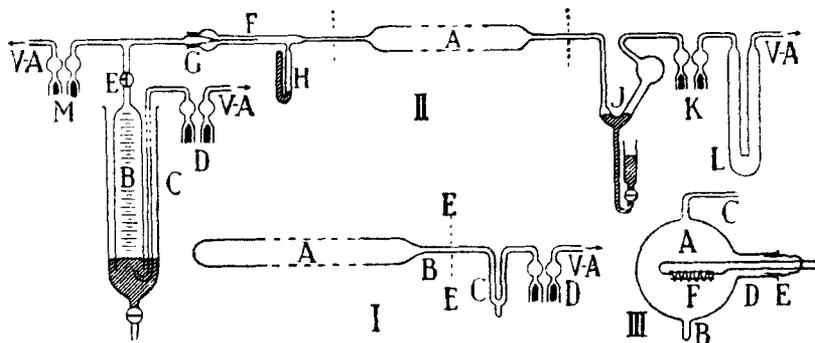


Fig. 1.

Die einfache Apparatur für stehendes Gas zeigt Fig. 1, I: Das röhrenförmige Zeretzungsgefäß A; das mit A durch das 2 mm weite Rohr B verbundene kleine Kondensationsrohr C; das zur V.-A. führende Schwimmerventil D. A war 40—45 cm lang, faßte 100—200 ccm und lag bis E-E in einem 65 cm langen elektrischen Ofen. Temperaturmessung mit Thermoelement. Rohr A bestand für die Versuche bis  $500^\circ$  aus gewöhnlichem Glas, für  $500^\circ$  übersteigende Temperaturen aus Jenaer Glas oder undurchsichtigem Quarz<sup>8)</sup>. Die Gasfüllung bemaßen wir im allgemeinen so, daß der Druck bei der Höchsttemperatur einer Atmosphäre nahekam. Beschickung: Die in der V.-A. abgemessene Menge  $\text{COS}$  wurde in C mit flüssiger Luft kondensiert und nach Schließen des Ventils D zur Verdampfung gebracht. Sollte ein Gemenge von  $\text{COS}$  und  $\text{CO}$  erhitzt werden, so ließen wir, während sich das  $\text{COS}$  in C in flüssiger Luft befand, durch D die gewünschte Menge  $\text{CO}$  einströmen, ehe wir das Ventil schlossen. Der Umstand, daß ein kleiner Teil des Gases während des Erhitzens von A in C auf Zimmertemperatur, in B auf Zwischentemperaturen blieb, verursachte bis zur Versuchstemperatur von  $500^\circ$  keinen störenden Fehler. Bei den langen Versuchsdauern, meist vielen Stunden, paßte sich die Gaszusammensetzung schließlich an allen Stellen dem der Ofentemperatur entsprechenden Gleichgewicht an; eine nachweisbare Gleichgewichtsverschiebung in B trat wegen der kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten nicht ein.

<sup>7)</sup> Z. El. Ch. 29, 354 [1923].

<sup>8)</sup> Verbindung mit B durch einen kleinen Schliff mit Quecksilber-Dichtung.

Für die hauptsächlich zur Prüfung katalytischer Einflüsse dienenden Versuche mit strömendem Gas benutzten wir die in Fig. 1, II wiedergegebene Apparatur. Sie gestattete, das Gas langsam mit gleicher Geschwindigkeit und unter beliebigem, gleichbleibendem Drucke durch das die Katalysatoren enthaltende, im elektrischen Ofen liegende Rohr A (30 cm lang, 35 ccm Inhalt) streichen zu lassen; sie empfiehlt sich für alle ähnlichen Fälle. Das COS befand sich zunächst über Quecksilber in dem mit cem-Teilung versehenen zylindrischen Rohr B<sup>9)</sup>, dem es durch Rohr C<sup>10)</sup> und Ventil D von der V.-A. aus zugeführt worden war. Es verließ B durch Hahn E<sup>11)</sup> und strömte durch die passend gewählte, haarfeine Drosselcapillare F (Verbindungsschliff G, mit Marineleim gedichtet) am Manometerchen H vorbei in das Zeretzungsrohr A (seitliche Ansatzrohre: etwa 1 mm weit) und weiter durch den Druckregler J, der in leicht ersichtlicher Weise durch Ändern der Quecksilberhöhe den Arbeitsdruck nach Belieben einzustellen gestattete, und durch das Schwimmerventil K in das mit flüssiger Luft gekühlte, mit der V.-A. in Verbindung stehende Kondensationsrohr L. Hier kondensierten sich COS, CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>; CO ging hindurch, wurde mit der selbsttätigen Pumpe abgepumpt und über Quecksilber aufgefangen. Die Apparatur war auch auf der anderen Seite durch Ventil M mit der V.-A. verbunden, damit der Raum vor der Capillare F von hier aus schneller evakuiert werden konnte, als es durch die enge Capillare hindurch möglich war. Der Druck in A lag bei unseren Versuchen zwischen 4 und 7 cm Quecksilber; nach Einstellung von J blieb er genau gleich. Die Capillare F war so fein, daß sie minütlich nur 1/2 ccm Luft von Atmosphärendruck in ein Vakuum hinein durchließ.

### 3. Analytisches.

Wir analysierten das Gemisch von COS, CO, CO<sub>2</sub> und CS<sub>2</sub><sup>12)</sup> in der V.-A., indem wir 1. COS, CO<sub>2</sub> und CS<sub>2</sub> mit flüssiger Luft kondensierten, das CO abpumpten und über Quecksilber maßen, 2. CS<sub>2</sub> von COS + CO<sub>2</sub> durch fraktionierte Kondensation trennten und die CS<sub>2</sub>-Menge im Gasmeßkolben der V.-A. bestimmten, 3. im COS-CO<sub>2</sub>-Gemisch das COS an einem glühenden Platindraht in CO und Schwefel zersetzten<sup>13)</sup>, das CO<sub>2</sub> mit flüssiger Luft kondensierten und das — dem COS an Volumen gleiche — CO abpumpten und maßen, 4. das CO<sub>2</sub>-Volumen im Meßkolben bestimmten. Dieses analytische Verfahren hatte gegenüber dem früheren den Vorteil, genauer und schneller zu arbeiten (die vollständige Analyse erledigte sich in 4—5 Stdn.) und die Stoffe wirklich voneinander zu scheiden, so daß man die Reinheit prüfen konnte: CO durch Absorption mit Kupfer(1)-chlorid-Lösung, CS<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> durch Tensionsmessungen.

Die zur Zerstörung des COS dienende »Glühbirne« (Fig. 1, III) bestand aus dem Kölbchen A von 400 ccm Inhalt. Es trug unten das Ansatzröhrchen B, in welchem das COS-CO<sub>2</sub>-Gemisch zunächst mit flüssiger Luft kondensiert wurde. Rohr C führte zu einem fettlosen porösen Ventil, an das sich ein Kondensations-U-Rohr, ein Schwimmerventil und die V.-A. anschlossen. Durch den seitlichen, einige Zentimeter langen, 1 1/2 cm weiten Hals D ragte, vom Schliff E (Marineleim-Dichtung) getragen, der elektrisch zu heizende »Glühdraht« F (15 cm langer, 0.15 mm starker, spiralförmig gewickelter Platindraht) in den Kolben hinein; zwei starke in E eingeschmolzene, zugleich den Strom zuführende Platindrähte<sup>14)</sup> und ein Stückchen dünnes Glasrohr

<sup>9)</sup> Der Druck, unter dem es hier stand, war durch Zutropfen oder Ablassen von Quecksilber gleich zu halten.

<sup>10)</sup> In der Figur verkürzt gezeichnet; es hatte in Wirklichkeit über Barometerlänge.

<sup>11)</sup> Mit T-Bohrung, die erlaubte, auch die Bohrung zuvor zu evakuieren.

<sup>12)</sup> CS<sub>2</sub> war in der V.-A. als Gas zu behandeln.

<sup>13)</sup> Daß COS an glühendem Platin zerfällt, hatte schon v. Than (A. Suppl. 5, 242 [1867]) beobachtet.

<sup>14)</sup> Andere Metalle, durch die wir das Platin zu ersetzen suchten, wurden durch Sulfid-Bildung zerstört.

gaben ihm Halt. Er ließ sich durch einen Strom von etwa 2 Ampere (25 Volt Spannung; Regulierwiderstand von 50 Ohm) auf helle Glut erhitzen. Für die Analysen benutzten wir meist eine Temperatur von  $1100^{\circ}$  (Temperaturbestimmung optisch<sup>15)</sup>), wobei sich COS schnell in CO und Schwefel zersetzte. Der Schwefel schlug sich auf der Kolbenwandung nieder<sup>16)</sup>. Stärkere Erwärmung des Kolbens und des Schließes verhinderten wir durch Anblasen mit Preßluft.

Für die COS-Analysen war zu beachten, daß COS bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck etwas assoziiert ist<sup>17)</sup>: Seine Dichte übertrifft die theoretische um etwa  $\frac{1}{2}\%$ . 100 Raunteile COS geben daher bei der Zersetzung 100.5 Raunteile CO. Schon bei  $\frac{1}{3}$  Atm. Druck wird die Abweichung der Dichte von den berechneten Werten aber so klein, daß wir sie praktisch vernachlässigen konnten (so bei den meist unter noch geringerem Drucke erfolgenden Volumenmessungen im Gasmaßkolben).

Die Zersetzung des COS in CO und Schwefel am  $1100^{\circ}$  heißen Glühdraht erfolgte quantitativ; das Gleichgewicht  $\text{COS} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{S}$  liegt bei dieser hohen Temperatur schon ganz auf der CO-Seite und wird durch die Beseitigung des Schwefels in derselben Richtung noch weiter getrieben. Die folgenden Zahlen veranschaulichen die Zerfallsgeschwindigkeiten bei einigen Temperaturen<sup>18)</sup>:

Glüh Temperatur:	600°	600°	850°	1000°	1000°	1100°	1100°	1100°
Glühdauer, Minuten:	5	60	5	5	20	20	30	40,
COS angew., ccm:	37.3	27.5	37.1	25.3	27.6	31.15	32.65	36.0,
CO entstand., ccm:	0.2	1.9	11.8	22.8	27.5	31.3	32.8	36.2,
COS zerfallen, %:	$\frac{1}{2}$	7	32	90	99 $\frac{1}{2}$	100	100	100.

Bei 20 Min. langem Erhitzen und  $1100^{\circ}$  Glühdraht-Temperatur war die Zersetzung bei COS-Mengen von 30 ccm also praktisch vollständig. Bei mehr COS oder bei Verdünnung des COS durch  $\text{CO}_2$  mußte etwas länger erhitzt werden. Im übrigen störte Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  den COS-Zerfall in keiner Weise<sup>19)</sup>, wie nachstehende Analysen (20 Min. auf  $1100^{\circ}$  erhitzt) bewiesen:

Angewandt:	I.	II.	III.
COS <sup>20)</sup> :	4.8 ccm = 5.3 Vol.-%	21.0 ccm = 54.7 Vol.-%	89.0 ccm = 95.7 Vol.-%;
$\text{CO}_2$ :	85.6 » = 94.8 » »	17.4 » = 45.3 » »	4.0 » = 4.3 » ».

Gefunden:

CO:	4.8 ccm = 5.3 Vol.-%	21.0 ccm = 54.8 Vol.-%	88.85 ccm = 95.4 Vol.-%;
$\text{CO}_2$ :	85.5 » = 94.6 » »	17.3 » = 45.0 » »	4.2 » = 4.5 » ».

Bei mehr als 50 ccm Gas verfahren wir später immer so, daß wir zunächst 10 Min. glühten,  $\text{CO}_2$  und noch unzersetztes COS mit flüssiger Luft kondensierten,

<sup>15)</sup> Einfaches Vergleichen (unbewaffnetes Auge oder besser Ablese-Fernrohr) mit einer Metallfaden-Glühlampe, für welche das Verhältnis Stromverbrauch : Fadentemperatur mittels eines optischen Pyrometers ermittelt worden war.

<sup>16)</sup> Nach längerem Gebrauch des Kolbens färbte sich der allmählich sehr dicht werdende Schwefel-Beschlag schwarz (Quecksilbersulfid-Bildung infolge der die V.-A. erfüllenden Quecksilberdämpfe). Für die Beobachtung der Glühdraht-Temperatur ließen sich durch leichtes Erwärmen mühelos »Fenster« herstellen.

<sup>17)</sup> Wie wir außer durch Bestimmung der beim Zerfall entstehenden CO-Menge auch durch Dichtemessungen bei wechselnden Drucken nachwiesen.

<sup>18)</sup> Alle Gasvolumina in dieser Mitteilung beziehen sich auf  $0^{\circ}$  und 760 mm.

<sup>19)</sup> Die Reaktion  $2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2$  spielte bei diesen Temperaturen (nach der Literatur zerfallen bei  $1100^{\circ}$  nur einige Hundertstel %  $\text{CO}_2$ ) um so weniger eine Rolle, als hier CO im Überschuß vorhanden war. Bei stundenlangem Berührung von 200 ccm  $\text{CO}_2$  mit dem  $1100^{\circ}$  heißen Platindraht in der Glühbirne entstand durch Reaktion mit dem Marineleim-Dampf etwa  $\frac{1}{10}$  ccm CO, was praktisch belanglos war. Ebensovienig störte die Reaktion  $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ , da auch CO bei  $1100^{\circ}$  nicht mehr merklich in  $\text{CO}_2$  und C zerfällt.

<sup>20)</sup> Hier und weiterhin sind die COS-Volumina so korrigiert, daß die Störung durch die erwähnte Assoziation fortfällt und sich genau gleiche Volumina CO und COS entsprechen.

das CO abpumpten und dann erst das noch vorhandene COS durch nochmaliges Glühen (20–30 Min.) zu Ende zersetzen.

Übrigens gab es eine außerordentlich empfindliche Prüfung, ob das COS vollständig zerfallen und das zurückbleibende CO<sub>2</sub> ganz COS-frei war. Schon Spuren COS erhöhten nämlich die Tensionen des CO<sub>2</sub> deutlich. Dies erschien zunächst sonderbar, weil COS weniger flüchtig ist (Sdp. –50°) als CO<sub>2</sub> (Sdp. –78½°), erklärte sich aber dadurch, daß sich COS im festen CO<sub>2</sub> nur wenig löste und daß deshalb die Tensionen der Mischungen von (überschüssigem) CO<sub>2</sub> mit COS der Summe der Tensionen des CO<sub>2</sub> und COS nahe kamen. Hierfür bezeichnend waren folgende beiden Versuche:

1. Ein Gemisch von 80% CO<sub>2</sub><sup>21)</sup> und 20% COS hatte

bei der Temperatur:	–107,3°	–90,8°	–88,2°
die Tensionen:	66 mm	325 mm	405 mm;
Tension des reinen CO <sub>2</sub> :	47 •	260 »	330 » ;
also weniger:	19 »	65 •	75 » ;
Tension des reinen COS <sup>22)</sup> :	18 »	68 »	ca. 85 » .

2. Wir kondensierten eine Mischung (650 ccm) von 73% CO<sub>2</sub> und 27% COS mit flüssiger Luft, brachten sie langsam auf –83,5° (gemessene Tension: 580 mm; Tension des CO<sub>2</sub> bei –83,5°: 500 mm, des COS: 122 mm) und analysierten einen Teil des dabei abgegebenen Dampfes: 96,9 ccm enthielten 21,4 ccm, entspr. 22,1% COS. Danach entfielen von den 580 mm Dampfdruck 22% = 128 mm auf den COS-Dampf, fast genau entsprechend dem Sättigungsdruck des COS bei –83,5°.

Hundertstel Procente COS im CO<sub>2</sub> waren durch die Tensionsmessung noch deutlich zu erkennen. Andererseits erhöhte auch eine kleine CO<sub>2</sub>-Beimengung die COS-Tension erheblich: 30 ccm COS + 0,1 ccm CO<sub>2</sub> zeigten bei –110,8° 17,5 mm Druck (reines COS: 12,7 mm).

Hervorgehoben sei, daß COS am heißen Platin nur in CO + S, nicht aber auch in CO<sub>2</sub> + CS<sub>2</sub> zerfällt. Hierauf wird später (Abschnitt 6) noch zurückgekommen.

Die vollständige Analyse eines COS–CO–CO<sub>2</sub>–CS<sub>2</sub>-Gemisches spielte sich folgendermaßen ab: Kondensation im U-Rohr mit flüssiger Luft, Abpumpen und Messen des nicht kondensierten CO (Prüfung der Reinheit mit Kupfer(I)-chlorid). Langsames Verdampfen des COS–CO<sub>2</sub>–CS<sub>2</sub>-Gemisches (anfangs bei –90°, Vorlage I auf –130° bis –120°, Vorlage II auf –185° (flüssige Luft), dauerndes Pumpen mit der Quecksilberdampfmaschine; in I kondensierte sich CS<sub>2</sub>, in II COS + CO<sub>2</sub>; CS<sub>2</sub> (als Dampf) im Gasmeßkolben gemessen, Reinheit durch Tensionsmessung geprüft. COS–CO<sub>2</sub>-Gemisch in die Glühbirne gebracht; Zersetzen des COS durch etwa ½-stdg. Glühen (1100°; bei mehr als 50 ccm Gas das CO, wie oben angegeben, zwischendurch nach 10 Min. abgepumpt); Kondensieren des CO<sub>2</sub> in flüssiger Luft; Abpumpen und Messen des CO (Reinheitsprüfung wie oben). Messen des CO<sub>2</sub> im Meßkolben, Reinheit durch Tensionsbestimmung geprüft.

Einige Beispiele mögen die Leistungsfähigkeit dieses analytischen Verfahrens bei stark wechselnden Konzentrationen der einzelnen Bestandteile dartun (s. Tabelle S. 725).

Alle Analysen der vorliegenden Untersuchung wurden auf diese Weise ausgeführt.

#### 4. Nebenreaktionen.

Bei der COS-Zersetzung spielen sich verschiedene Nebenreaktionen ab. So ist die mit steigender Temperatur zunehmende Dissoziation des durch die CO-Reaktion entstehenden Schwefels anzuführen: S<sub>8</sub> → S<sub>6</sub> → S<sub>2</sub>. Unsere Versuche konnte sie nicht merklich beeinflussen. Die früher beschriebenen nicht, weil der Schwefeldampf bei 800° und 950°, zumal sein Teildruck nur Bruchteile einer Atmosphäre betrug, praktisch ganz aus den Molekülen S<sub>2</sub>

<sup>21)</sup> Wo nichts anderes angegeben, bedeutet in dieser Mitteilung % immer (Gas-) Vol.-%.

<sup>22)</sup> Stock und Kuss, B. 50, 161 [1917].

COS	CO	CO <sub>2</sub>	CS <sub>2</sub>
<b>Analyse 1.</b>			
angew. 22.7 ccm = 16.1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	88.25 ccm = 28.6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	16.7 ccm = 11.9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	68.2 ccm = 48.5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
gef. 22.7 » = 16.2 •	88.0 » = 28.5 »	16.5 » = 11.8 »	68.1 » = 48.5 »
<b>Analyse 2.</b>			
angew. 29.2 ccm = 17.0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	45.45 ccm = 26.5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	3.7 ccm = 2.15 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	93.35 ccm = 54.4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
gef. 29.6 » = 17.2 »	45.2 » = 26.3 »	3.5 » = 2.1 »	93.6 » = 54.6 •
<b>Analyse 3.</b>			
angew. 6.9 ccm = 13.0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	8.0 ccm = 15.1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	35.5 ccm = 67.1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	2.5 ccm = 4.8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
gef. 6.9 » = 13.0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	7.8 » = 14.8 »	35.4 » = 67.0 »	2.4 » = 4.5 »
<b>Analyse 4.</b>			
angew. 32.7 ccm = 80.7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	2.2 ccm = 5.5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	3.25 ccm = 8.0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	2.4 ccm = 5.8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
gef. 32.6 » = 80.7 »	2.4 » = 5.9 •	3.2 » = 7.9 •	2.4 • = 5.8 »

bestehen mußte. Bei den heute beschriebenen Versuchen über die CO<sub>2</sub>-Reaktion wurden die CO-Reaktion und die Schwefelbildung überhaupt ausgeschaltet (vergl. Abschnitt 5).

Wichtiger war die Gleichgewichtsreaktion  $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ . Nach Boudouard<sup>23)</sup>, der sie zuerst untersuchte, und nach den Arbeiten anderer Forscher liegen die Gleichgewichte bei Atmosphärendruck etwa folgendermaßen:

	450°	500°	600°	700°	800°	900°	1000°
CO <sub>2</sub>	98 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	95 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	77 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	42 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	3 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ;
CO	2 »	5 »	23 »	58 »	93 •	96 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> •	99 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> • .

Sie sind natürlich stark vom Druck abhängig. Außerdem aber auch im höchsten Grade von launischen katalytischen Einflüssen, wie aus den Literaturangaben hervorgeht und wie wir bei vielen Versuchen mit COS beobachten konnten. Oft blieben sogar bei Rotglut Zersetzung des CO und Abscheidung von Kohlenstoff aus. In anderen Fällen trat die Reaktion schon bei niedrigen Temperaturen deutlich ein, wofür sich in Abschnitt 5 Beispiele finden. Hier seien einige Versuche mit reinem CO<sup>24)</sup> angeführt:

(I). 85 ccm CO im Quarzrohr 4 Stdn. auf 700° erhitzt<sup>25)</sup>. Es entstanden nur 0.3 ccm CO<sub>2</sub>; schwacher Kohlenstoff-Beschlag an vereinzelt Stellen, während das übrige Rohr glasklar geblieben war.

(II). 55.4 ccm CO; neues, sorgfältigst mit Chromsäure gereinigtes, im Hochvakuum durch starkes Erhitzen getrocknetes Glasrohr; 48 Stdn. bei 400°: 0.5 ccm CO<sub>2</sub> (2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> CO zerfallen).

(III). 110.9 ccm CO in demselben, nicht neu gereinigten Rohre, dessen Wandung von einem (mit dem Auge nicht erkennbaren) Kohlenstoff-Beschlag überzogen sein mußte; wieder 48 Stdn. bei 400°: 0.14 ccm CO<sub>2</sub> (zerfallen: nur 1<sup>1</sup>/<sub>4</sub><sup>0</sup>/<sub>0</sub>).

(IV). 76.6 ccm feuchtes (bei Zimmertemperatur mit Wasserdampf gesättigtes<sup>26)</sup>)

<sup>23)</sup> A. ch. [7] 24, 5 [1901].

<sup>24)</sup> Wir benutzten das bei der COS-Zersetzung abfallende sehr feine Gas.

<sup>25)</sup> In der Apparatur Abbildung 1, I mit stehendem Gas (wie immer, wenn nicht besonders erwähnt wird, daß ein Versuch mit strömendem Gas (»Ström.«; Apparatur: Abbildung 1, II) vorgenommen wurde.

<sup>26)</sup> Sauerstoff blieb ausgeschlossen; das zur Anfeuchtung des CO dienende Wasser war im Vakuum entlüftet worden.

CO in demselben Rohr ebenfalls 48 Stdn. bei 400°: 0,95 ccm CO<sub>2</sub> (zerfallen: 2½%). Das Rohr zeigte nun einen gleichmäßigen dunklen, stellenweise etwas wolkigen Beschlag.

Anwesenheit von Wasser begünstigte, wie II—IV zeigten, offenbar den Zerfall des CO, vielleicht durch vorübergehende Bildung von Ameisensäure. Auf den Einfluß von Spuren Feuchtigkeit (die sich ja bei Anwendung von Glasgefäßen ohne außerordentliche Vorsichtsmaßregeln niemals ganz ausschließen lassen) dürften auch die stärkere Zersetzung in dem zum ersten Mal gebrauchten Rohre (II) und ebenso die unberechenbaren Verschiedenheiten im Übergang von CO in CO<sub>2</sub> bei den späteren Versuchen mit COS zurückzuführen sein.

Die beiden nächsten Versuche mit starkem CO-Zerfall bei kurzer Erhitzungsdauer bewiesen, daß der Zerfall des CO eine ausgesprochene Oberflächenreaktion ist und durch Vergrößerung der Oberfläche beschleunigt werden kann.

(Va). 52,7 ccm CO; Ström.; mit Quarzsplittern und feinem Quarzstaub gefülltes Rohr; 70 mm Druck; 60 Sek. Erhitzungsdauer<sup>27)</sup>; 400°: 1,1 ccm CO<sub>2</sub> (zerfallen: 4%).

(Vb). 47,3 ccm CO; wie bei Va: 0,85 ccm CO<sub>2</sub> (zerfallen: 4%).

Ein Versuch über die Zersetzung von CO bei 800° wird weiter unten beschrieben (VII).

Wir sahen von weiteren Versuchen dieser Art ab, als eine Arbeit von Fester und Brude<sup>28)</sup> erschien, die sich ebenfalls mit der katalytischen Zersetzung von CO bei niedrigen Temperaturen (bis fast Zimmertemperatur herunter) befaßte.

Von weiteren Nebenreaktionen verdient die von Koref<sup>29)</sup> untersuchte, ebenfalls katalytisch sehr zu beeinflussende Reaktion  $CS_2 \rightleftharpoons C + 2S$  Erwähnung. Auch sie konnte unsere Versuche nur wenig beeinträchtigen. Unterhalb 800° ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein. Bei 800° sind von reinem Schwefelkohlenstoff im Gleichgewicht 6%, bei 950° 13% in Kohlenstoff und Schwefel zerfallen. Der große Schwefel-Überschuß, zu dem die COS-Zersetzung bei 800° und 950° infolge des Überwiegens der CO-Reaktion führte, mußte die Dissoziation des CS<sub>2</sub> stark zurückdrängen und sie praktisch bedeutungslos machen. Auch die Bildung von CS<sub>2</sub> aus dem Schwefeldampf und dem durch die Reaktion  $2CO \rightarrow CO_2 + C$  abgeschiedenen Kohlenstoff konnte keine nennenswerte Rolle spielen, weil die Reaktion bei den hier in Betracht kommenden Temperaturen außerordentlich langsam verlief; wie die beiden folgenden bei 400° und 700° ausgeführten Versuche zeigten:

(VI). Das Rohr, in dem wir (II, III, IV) dreimal CO auf 400° erhitzt hatten und das einen gleichmäßigen dünnen Beschlag von Kohlenstoff (etwa 0,8 mg Gewicht, entsprechend den 1,5 ccm CO<sub>2</sub>, die aus dem CO entstanden waren) aufwies, wurde mit 6,2 mg Schwefel beschickt, völlig evakuiert, zugeschmolzen und 16 Stdn. auf 400° erwärmt. Wir prüften danach auf Schwefelkohlenstoff, indem wir, nach vorherigem Kondensieren des noch vorhandenen Schwefels an einer anderen Rohrstelle, eine mit dem Rohr verbundene Capillare in flüssiger Luft kühlten. Es war kein CS<sub>2</sub>-Kondensat zu bemerken. Beim Absprengen der Capillare trat ein eben wahrnehmbarer Geruch nach CO<sub>2</sub> auf. 6,1 mg Schwefel ließen sich unverändert zurückwägen.

(VII). In einem Quarzrohr, das mit sehr feinem, ausgeglühtem Quarzpulver<sup>30)</sup> lose angefüllt und zunächst im Hochvakuum aufs sorgfältigste ausgeglüht war, wurden 29,3 ccm CO unter häufigem Drehen des Rohres 10 Stdn. auf 700° erhitzt. Das Gas

<sup>27)</sup> d. h. das einzelne Gasteilchen durchströmte das erhitzte Rohr in durchschnittlich 60 Sekunden.

<sup>28)</sup> B. 56, 2245 [1923].      <sup>29)</sup> Z. a. Ch. 66, 73 [1910].

<sup>30)</sup> 1/60 mm Teilchendurchmesser; 44 g; etwa 85 000 qcm Oberfläche.

bestand danach aus 17,4 ccm CO und 5,9 ccm CO<sub>2</sub><sup>31)</sup>, was der Abscheidung von 3,2 mg Kohlenstoff (5,9 ccm »C-Gas«) entsprach. Als wir nach Entfernen der Gase das Rohr mit 96,3 mg Schwefel 5 Stdn. auf 700° erhitzen, bildeten sich nur 0,9 ccm (»CS<sub>2</sub>-Gas« von 0° und 760 mm) Schwefelkohlenstoff, während aus dem vorhandenen Kohlenstoff 5,9 ccm hätten entstehen können (Schwefel war in großem Überschuß zugegen). Also auch hier trotz der günstigen Bedingungen — Kohlenstoff von sehr großer Oberfläche — nur geringfügige CS<sub>2</sub>-Bildung!

Nach Winternitz<sup>32)</sup> soll beim Zerfall des COS auch Schwefeldioxyd auftreten. Wir wiesen früher bereits nach, daß dies für die Temperaturen 800—1200° nicht zutrifft. Jetzt überzeugten wir uns, daß sich auch bei tieferen Temperaturen kein SO<sub>2</sub> nachweisen ließ. Wir sammelten allen Schwefelkohlenstoff, der sich bei unseren Versuchen aus COS gebildet hatte und der etwa entstandenes SO<sub>2</sub> enthalten mußte, in der V.-A., ließen ihn zum Schluß verdampfen und prüften seinen Geruch: keine Spur von SO<sub>2</sub>.

#### 5. Das Gleichgewicht $2\text{COS} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CS}_2$ .

Bei 400° war das Gleichgewicht in einigen Stunden zu erreichen.

Ein erster Versuch (VIII), bei dem wir 102,3 ccm reines COS 40 Stdn. auf 400° erhitzen, zeigte, daß sich auch bei dieser tiefen Temperatur die CO-Reaktion noch bemerkbar machte: Es entstanden 1,8 ccm CO und 2,6 mg Schwefel, der sich im kalten Teile des engen Rohres B (Fig. 1, I) kondensierte; die Menge entsprach genau dem Verhältnis 1 CO:1 S (berechnet: 2,5 mg Schwefel). In CO<sub>2</sub>+CS<sub>2</sub> waren etwa 38% des COS<sup>33)</sup> zerfallen.

Es kam uns jetzt nur auf die Ermittlung der Gleichgewichte der CO<sub>2</sub>-Reaktion an. Die CO-Reaktion störte hierbei. Deren Gleichgewicht ließ sich mit der von uns verwendeten Apparatur nicht gleichzeitig bestimmen, weil es durch das Ausscheiden des an den kalten Stellen des Apparates kondensierten Schwefels in unberechenbarer Weise verschoben wurde. Die CO<sub>2</sub>-Reaktion mit ihren gasförmigen Produkten CO<sub>2</sub> und CS<sub>2</sub> (dessen Teildruck den Sättigungsdruck nicht erreichte) wurde durch den Umstand, daß ein kleiner Teil der Apparatur Zimmertemperatur hatte, nicht beeinflusst.

Von nun an schalteten wir die CO-Reaktion aus unseren Versuchen ganz aus, indem wir dem COS von vornherein CO zusetzten. Jetzt zerfiel das COS nur in CO<sub>2</sub>+CS<sub>2</sub>. Daß der CO-Zerfall wirklich unterdrückt wurde, ließ sich am Ausbleiben des Schwefel-Beschlages in Rohr B sicher erkennen. Erst oberhalb 500° trat auch die CO-Reaktion trotz des CO-Zusatzes ein. Wir mußten bei diesem Verfahren allerdings in Kauf nehmen, daß sich ein wechselnder, doch immer nur ganz kleiner Teil CO in CO<sub>2</sub> und Kohlenstoff zersetzte.

Die nächsten Versuche betrafen die Dauer der Gleichgewichtseinstellung bei 400°:

(IX). Angewandt: 105,1 ccm COS + 19,05 ccm CO (zusammen: 124,15 ccm), 80 Min. auf 400° erhitzt; gefunden: 72,35 ccm COS, 18,7 ccm CO, 16,6 ccm CO<sub>2</sub>, 16,5 ccm CS<sub>2</sub>,

<sup>31)</sup> d. s. 75% CO und 25% CO<sub>2</sub>; das Gleichgewicht beträgt nach Boudouard bei 700° (für Atmosphärendruck; bei unserem Versuche stand das CO bei 700° unter etwa 700 mm Druck) 58% CO und 42% CO<sub>2</sub>; es war hier also trotz des langen Erhitzens noch nicht erreicht.

<sup>32)</sup> vergl. Mitteilung I, S. 682.

<sup>33)</sup> Die Angabe »0% zerfallen« bezieht sich durchweg auf das prozentische Volumenverhältnis »Zerfallsprodukt: (im Gleichgewicht vorhandenes unverändertes COS + in der betreffenden Richtung zerfallenes COS)«, hier also auf (CO<sub>2</sub>+CS<sub>2</sub>): (COS + CO<sub>2</sub> + CS<sub>2</sub>).

kein Schwefel-Beschlag<sup>34)</sup> (zusammen: 124.15 ccm). 15.7% des ursprünglichen COS in CS<sub>2</sub> verwandelt; CO<sub>2</sub>-Zerfall (COS → CO<sub>2</sub> + CS<sub>2</sub>) also 31.4%<sup>35)</sup>.

(X). 101.6<sup>36)</sup> COS + 26.7 CO, 4 Stdn. 400°: 63.8 COS, 26.1 CO, 18.3 CO<sub>2</sub>, 17.9 CS<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub>-Zerf.: 35.2%.

(XI). 96.5 COS + 15.4 CO, 24 Stdn. 400°: 60.05 COS, 15.3 CO, 18.05 CO<sub>2</sub>, 17.8 CS<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub>-Zerf.: 37.0%.

(XII). 100.5 COS + 17.9 CO, 44 Stdn. 400°: 63.3 COS, 17.6 CO, 18.65 CO<sub>2</sub>, 18.4 CS<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub>-Zerf.: 36.8%.

(XIII). 103.8 COS + 21.2 CO, 360 Stdn. 400°: 66.9 COS, 21.1 CO, 19.0 CO<sub>2</sub>, 18.7 CS<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub>-Zerf.: 36.4%.

Näch 4-stdg. Erhitzen war also das Gleichgewicht (37% Zerfall) schon fast erreicht. Man kam zu ihm auch von der CO<sub>2</sub> + CS<sub>2</sub>-Seite:

(XIV). 50.5 CO<sub>2</sub> + 47.3 CS<sub>2</sub> + 19.6 CO, 100 Stdn. bei 400°: 62.7 COS, 18.6 CO, 19.95 CO<sub>2</sub>, 16.1 CS<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub>-Zerf.: 34% (der etwas niedrigere Wert erklärt sich durch den CO<sub>2</sub>-Überschuß bei diesem Versuche).

Wie es die Gleichung  $2\text{COS} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CS}_2$  verlangte, war das Gleichgewicht unabhängig vom Druck. Beim folgenden Versuch war der COS-Druck nur halb so hoch wie bei den vorhergehenden:

(XV). 47.9 COS + 63.2 CO, 15 Stdn. 400°: 30.05 COS, 63.1 CO, 9.0 CO<sub>2</sub>, 8.9 CS<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub>-Zerf.: 37.4%.

(XVI). (CS<sub>2</sub>-Überschuß) 79.0 COS + 23.8 CO + 15.2 CS<sub>2</sub>, 20 Stdn. 400°: 56.9 COS, 23.55 CO, 11.2 CO<sub>2</sub>, 26.2 CS<sub>2</sub>.

Zweifellos handelt es sich hier um wahres Gleichgewicht zwischen COS und CO<sub>2</sub> + CS<sub>2</sub>. Dies beweist besonders deutlich die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten  $K = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{CS}_2]}{[\text{COS}]^2}$ :

Versuch:	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	Mittel
CO <sub>2</sub> -Zerfall:	37.0%	36.8%	36.4%	—	37.4%	—	— ;
K:	0.089	0.086	0.080	0.082	0.089	0.091	0.086.

Versuche bei anderen Temperaturen:

(XVII). 103.9 COS + 43.4 CO, 40 Stdn. 300°: 68.8 COS, 43.4 CO, 18.25 CO<sub>2</sub> (unsichere Messung), 17.85 CS<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub>-Zerf.: 34.4%.

(XVIII). 102.2 COS + 43.5 CO, 48 Stdn. 300°: 66.95 COS, 43.5 CO, 17.85 CO<sub>2</sub>, 17.8 CS<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub>-Zerf.: 34.8%.

Aus XVII und XVIII berechnet sich K für 300° im Mittel zu 0.070.

(XIX). 56.6 COS + 11.4 CO, 22 Stdn. 480°: 32.2 COS, 11.3 CO, 12.6 CO<sub>2</sub>, 12.45 CS<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub>-Zerf.: 44%.  $K = 0.152$ .

Bei höheren Temperaturen war der CO-Zerfall des COS durch Zugeben von CO nicht mehr zu verhindern. Auch verschob sich das Gleichgewicht (besonders bei der schnell verlaufenden CO-Reaktion) ersichtlich in dem alle Zwischentemperaturen aufweisenden Verbindungsrohr B. Ein bei 580° (Jenaer Rohr) angestellter Versuch sei angeführt:

(XX). 32.9 COS + 6.0 CO, 44 Stdn. 580°: 19.1 COS, 6.9 CO, 6.3 CO<sub>2</sub>, 6.2 CS<sub>2</sub>, 1.2 mg Schwefel (0.86 ccm »S-Gas«). CO<sub>2</sub>-Zerf.: 40%. Dieser Wert kann aus dem genannten Grunde, und auch weil wir wegen der starken Volumenvermehrung der Gase bei der hohen Temperatur kleine Gasmengen anwenden mußten, nur wenig genau sein.

<sup>34)</sup> Auch bei allen folgenden Versuchen schied sich kein Schwefel ab, sofern nichts anderes bemerkt ist.

<sup>35)</sup>  $= 2 \times \%$  CS<sub>2</sub>. Die CO<sub>2</sub>-Menge wurde wegen der wechselnden Reaktion  $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$  meist ein wenig größer gefunden als die CS<sub>2</sub>-Menge. Dementsprechend verschwand meist etwas CO, wie z. B. Versuch X zeigte.

<sup>36)</sup> Der Kürze halber wird »ccm« fortgelassen.

Der Berechnung der  $\text{CO}_2$ -Gleichgewichte legen wir die folgenden Daten zugrunde:

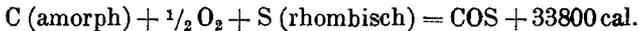
	300°	400°	480°
$\text{CO}_2$ -Zerfall:	35 %	37 %	44 %;
$K = [\text{CO}_2] \cdot [\text{CS}_2] / [\text{COS}]^2$ :	0.070	0.086	0.152.

Diese Zahlen zeigen, daß die Reaktion  $2 \text{COS} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CS}_2$  endotherm ist und daß die Gleichgewichte verhältnismäßig wenig temperaturabhängig sind.

Die Wärmetönung (Q) der Reaktion  $\text{CO}_2 + \text{CS}_2$  (gasförmig) =  $2 \text{COS}$  ergibt sich nach der Nernstschen Näherungsformel  $\log K = -Q/4.571 T + \Sigma \nu C^{37}$ )

für	300°	400°	480°	im Mittel
zu	3300 cal.	3600 cal.	3200 cal.	3350 cal.

Aus dem Mittelwert von Q berechnet sich die Bildungswärme des  $\text{COS}^{38}$ ):



Thomsen fand sie, durch Verbrennen von  $\text{COS}$ , zu 37030 cal.<sup>39</sup>). Seine zwei Bestimmungen der Verbrennungswärme wichen um 1½ % voneinander ab. Dies bedeutet für die Bildungswärme einen Unterschied von 2000 cal. Die Übereinstimmung zwischen Thomsons und unserem Werte entspricht unter diesen Umständen allem, was man erwarten darf<sup>40</sup>).

Die Nernstsche Näherungsformel für Q und die vorstehenden Berechnungen gelten für Zimmertemperatur. Über die Abhängigkeit der spezifischen Wärme des  $\text{COS}$  von der Temperatur ist nichts bekannt. Daß sie irgendwie ungewöhnlich sei, ist unwahrscheinlich, da sich die spezifischen Wärmen des  $\text{CO}_2$  und  $\text{CS}_2$  mit der Temperatur regelmäßig ändern.

Die mittlere Wärmetönung 3350 cal. liefert folgende Zahlen für die Gleichgewichte der  $\text{CO}_2$ -Reaktion:

t°	K	Zerfall des $\text{COS}$ in $\text{CO}_2 + \text{CS}_2$ (%)	t°	K	Zerfall des $\text{COS}$ in $\text{CO}_2 + \text{CS}_2$ (%)
20	0.004	11	500	0.143	43
100	0.014	19	600	0.183	46
200	0.036	27	700	0.223	49
300	0.066	34	800	0.262	50
400	0.103	39 <sup>41</sup> )	950	0.317	53.

<sup>37</sup>)  $\Sigma \nu C$  = algebraische Summe der chemischen Konstanten (C) der Reaktions-  
teilnehmer ( $C_{\text{CO}_2} + C_{\text{CS}_2} - 2 C_{\text{COS}}$ ); wir setzen hier  $C_{\text{CO}_2} = 3.2$ ,  $C_{\text{CS}_2} = 3.1$  (nach  
Pollitzer, »Die Berechnung chemischer Affinitäten usw.«, Stuttgart 1912),  $C_{\text{COS}} = 3.1$   
(Abegg-Auerbach, »Handbuch der anorganischen Chemie« III, 2, S. 208).

<sup>38</sup>) Bildungswärmen von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CS}_2$  (Thomsen):  $\text{C (amorph)} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$   
+ 96960 cal.;  $\text{C (amorph)} + 2 \text{S (rhombisch)} = \text{CS}_2$  (gasförmig) - 26 010 cal.

<sup>39</sup>) »Thermochemische Untersuchungen« II, 1, S. 381 [1883]. Berthelot, A. ch.  
[5] 17, 129 [1879], gab früher einen viel niedrigeren Wert (22 900 cal.) an. Dieser verdient  
wegen des unzuverlässigen Verfahrens, nach dem er erhalten wurde (Be-  
stimmung der Lösungswärme beim Lösen von  $\text{COS}$  in Lauge, kein Vertrauen).

<sup>40</sup>) Übrigens führt die Thomsonsche Zahl zu einer negativen Wärmetönung für  
die  $\text{COS}$ -Bildung aus  $\text{CO}_2 + \text{CS}_2$ , so daß sich das Gleichgewicht - im Widerspruch  
mit unseren Versuchsergebnissen! - mit steigender Temperatur nach der  $\text{COS}$ -Seite  
verschieben müßte.

<sup>41</sup>) Wir hatten früher, B. 52, 693 [1919], den Zerfall bei 400° höher (zu etwa  
48 %) angenommen, indem wir der Berechnung den gefundenen  $\text{CO}_2$ -Wert, nicht den  
erheblich niedrigeren  $\text{CS}_2$ -Wert zugrundelegten, dem wir weniger trauten, weil  $\text{CS}_2$

Aus der Art, wie diese Zahlen experimentell und rechnerisch erhalten wurden, ergibt sich, daß ihre Genauigkeit nur eine annähernde sein kann und daß man mit Fehlern von mehreren Prozenten rechnen muß. Der bei einem später beschriebenen Versuch (XXXIIc) von uns für 200° beobachtete Gleichgewichtswert (26%) stimmte mit dem berechneten (27%) befriedigend überein.

### 6. Katalytisches.

Fast alle beim COS-Zerfall in Frage kommenden Haupt- und Nebenreaktionen sind in hohem Maße von katalytischen Einflüssen und von der Größe der festen Oberflächen abhängig, an denen sie sich abspielen.

Die CO<sub>2</sub>-Reaktion, die in Glas- oder Quarzgefäßen in der Wärme ganz regelmäßig vor sich ging, blieb am heißen Platindraht aus. Viele Versuche in der bei der Analyse verwendeten »Glühbirne«, bei denen wir die COS-Menge und die Glühdraht-Temperatur in weiten Grenzen änderten und die Zersetzung des COS in CO und Schwefel bald mehr, bald weniger weit trieben, zeigten, daß sich niemals nachweisbare Mengen CO<sub>2</sub> und CS<sub>2</sub> bildeten.

Auch die CO-Reaktion ist ausgesprochen katalytischer Natur. Der glühende Platindraht, der sie sonst so glatt bewirkte (Analyseverfahren), war in seiner Wirkung stark geschwächt, wenn er zuvor durch Erhitzen in CS<sub>2</sub>-Dampf oder in einer Mischung von COS und CS<sub>2</sub> »vergiftet« wurde. Durch starkes Glühen im Vakuum (1100°) ließ er sich »entgiften« und wieder zur gewöhnlichen Wirksamkeit bringen. Einige Versuchszahlen (vergl. hierzu die Übersicht über den COS-Zerfall am Glühdraht bei verschiedenen Temperaturen in Abschnitt 3):

(XXI). Der Glühdraht wurde durch 1/2-stdg. Erhitzen in CS<sub>2</sub>-Dampf (30 ccm »CS<sub>2</sub>-Gas«) auf 700° vergiftet. Er lief dabei dunkel an. Nach Entfernen des CS<sub>2</sub> 29.2 COS eingefüllt. Draht 70 Min. auf 700°. Entstanden: 7.3 CO, entspr. 25% CO-Zerfall. Nun Draht durch 10 Min. langes Erhitzen im Vakuum auf 1100° entgiftet; das Platin wurde dabei wieder hell und blank. Jetzt lieferten 30.2 COS, 70 Min. mit dem 700° heißen Draht in Berührung, 29.0 CO, entspr. 96% CO-Zerfall. Bei einem ähnlichen Versuch (Vergiftung 20 Min. bei 750°; COS 60 Min. auf 750° erhitzt) betrug der CO-Zerfall 8%, nach der Entgiftung 76 1/2%.

Die folgenden Versuche zeigten, daß schon sehr kleine CS<sub>2</sub>-Beimengungen vergiftend wirkten. Der Glühdraht wurde jedesmal 20 Min. auf 1100° erhitzt. Unter diesen Bedingungen zerfällt COS am unvergifteten Draht vollständig (s. Abschnitt 3).

	Angewandt			Gefunden		
	ccm COS	ccm CS <sub>2</sub>	% CS <sub>2</sub>	ccm CS <sub>2</sub>	ccm CO	CO-Zerfall in %
(XXII)	30.45	27.7	48	27.7	15.0	49
(XXIII)	27.3	21.4	44	21.1	14.3	52
(XXIV)	27.1	8.0	23	7.8	24.4	90
(XXV)	28.4	3.9	12	3.6	26.3	93
(XXVI)	54.9	2.9	5	3.0	53.0	97
(XXVII)	49.6	0.5	1	0.5	49.5	99.8

Über 900° gewann der vergiftete Draht nach Entfernen des CS<sub>2</sub> seine Wirksamkeit bald wieder. Bei den dies beweisenden nächsten Versuchen erfolgte die Vergiftung durch kurzes Erhitzen im COS—CS<sub>2</sub>-Gemisch (1:1)

von dem in der Apparatur kondensierten Schwefel zurückgehalten wurde. Nach unseren neuen Erfahrungen können aber auch schon bei 400° erhebliche Mengen CO<sub>2</sub> aus CO (wir gingen damals von CO und Schwefel aus) entstehen.

auf 1100°, die Entgiftung durch 5 Min. langes Glühen im Vakuum ebenfalls bei 1100°. Das COS wurde je 60 Min. behandelt:

	Vergifteter Draht			CO-Zerfall in %	Entgifteter Draht		
	Glühdraht- Temperatur	angew. ccm COS	entstand. ccm CO		angew. ccm COS	entstand. ccm CO	CO-Zerfall in %
(XXVIII)	600°	27.5	0.9	3 $\frac{1}{2}$	27.5	2.0	7
(XXIX)	750°	29.2	10.1	34 $\frac{1}{2}$	28.6	21.8	76
(XXX)	900°	23.4	18.1	77 $\frac{1}{2}$	24.6	23.5	95 $\frac{1}{2}$
(XXXI)	1000°	25.7	25.65	99.8	26.7	26.6	99.6

Auch die Bildung von COS aus CO<sub>2</sub> + CS<sub>2</sub>, die an Glas oder Quarz in der Hitze glatt verlief, blieb am glühenden Platindraht, offenbar infolge der Vergiftung des Katalysators durch CS<sub>2</sub>, aus oder erfolgte nur äußerst langsam:

	Temp. d. Glühdrahtes	Glühdauer Min.	angew. ccm CO <sub>2</sub>	angew. ccm CS <sub>2</sub>	wiedergef. ccm CO <sub>2</sub>	wiedergef. ccm CS <sub>2</sub>	entstand. ccm CO
(XXXII)	600°	60	24.3	30.6	24.5	30.5	—
(XXXIII)	1100°	60	27.4	24.3	27.1	23.8	0.9
(XXXIV)	1100°	140	54.0	48.5	53.3	47.8	2.0.

Der dünne, dunkle, die Vergiftung verursachende Beschlag auf dem Platin enthielt Kohlenstoff und Schwefel (Bildung von CO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> beim Ausglühen in Sauerstoff). Daß sich CS<sub>2</sub> bei höheren Temperaturen, zumal in Gegenwart von Metallen, zu C- und S-haltigen festen Stoffen (neben C<sub>3</sub>S<sub>2</sub> und S) zersetzt, wurde bei früherer Gelegenheit nachgewiesen<sup>42)</sup>.

Weitere Versuche über die katalytische Wirkung verschiedener Stoffe (Glas, Quarz, Kohle) auf die COS-Zersetzung nahmen wir mit strömendem Gas (Apparatur: Abb. 1, II, Glasrohr) vor. Im folgenden bedeutet p den Druck, unter dem das COS, durch das erhitzte Rohr geleitet wurde, E. die Erhitzungsdauer, d. h. die (aus Strömungsgeschwindigkeit, Rohrvolumen<sup>43)</sup>, Druck und Temperatur berechnete) Zeit, während der die einzelnen Gasteilchen durchschnittlich in dem heißen Rohr verweilten. Wir stellten die meisten Versuche doppelt an. Die Geschwindigkeit der CO<sub>2</sub>-Reaktion erwies sich ausnahmslos als völlig reproduzierbar; der CO-Zerfall unterlag starken Schwankungen (vergl. z. B. XXXXa—c).

(XXXV a). Ohne Katalysator; 400°, p = 39 mm, E. = 72 Sek. (Gesamt-Durchströmungsdauer etwa 3 Std.); 100.1 COS: 95.2 COS, 0.2 CO, 2.4 CO<sub>2</sub>, 2.3 CS<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub>-Zerf.: 5 $\frac{0}{10}$ .

(XXXV b). Dass. wiederholt; 98.9 COS: 94.0 COS, 0.15 CO, 2.4 CO<sub>2</sub>, 2.4 CS<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub>-Zerf.: 5 $\frac{0}{10}$ .

(XXXVI). Ohne Katal.; 300°, p = 39 mm, E. = 84 Sek.; 46.4 COS: 45.8 COS, einige Kubikmillimeter CO, 0.3 CO<sub>2</sub>, 0.3 CS<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub>-Zerf.: 1.2 $\frac{0}{10}$ .

(XXXVII a). Katal.: sehr dünne Glassplitter (24 $\frac{1}{2}$  g, 1100 qcm Oberfläche); 300°, p = 55 mm, E. = 84 Sek.; 49.4 COS: 47.1 COS, 0.2 CO, 1.0 CO<sub>2</sub>, 0.9 CS<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub>-Zerf.: 4 $\frac{0}{10}$ .

(XXXVII b). Dass. wied.; 51.0 COS: 48.8 COS, 0.3 CO, 0.8 CO<sub>2</sub>, 0.8 CS<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub>-Zerf.: 3 $\frac{0}{10}$ .

(XXXVIII a). Katal.: Glaswolle (7 $\frac{1}{2}$  g; ca. 6000 qcm Oberfläche); 400°, p = 39 mm, E. = 67 Sek.; 49.2 COS: 33.4 COS, 0.4 CO, 7.7 CO<sub>2</sub>, 7.5 CS<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub>-Zerf.: 31 $\frac{0}{10}$ .

(XXXVIII b). Dass. wied.; 50.9 COS: 35.6 COS, 0.4 CO, 7.5 CO<sub>2</sub>, 7.3 CS<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub>-Zerf.: 29 $\frac{0}{10}$ .

An so großen Glasoberflächen wurde also das 400°-Gleichgewicht (CO<sub>2</sub>-Zerf.: 39 $\frac{0}{10}$ ) in einer Minute schon zu drei Vierteln erreicht.

<sup>42)</sup> Stock und Praetorius, B. 45, 3568 [1913].

<sup>43)</sup> nach Abzug des Katalysator-Volumens.

Quarz ist ein ausgezeichnete Katalysator für die  $\text{CO}_2$ -Reaktion, dabei von weit geringerem Einfluß auf die CO-Reaktion:

(XXXIX). Katal.: Quarzsplitter (29 g Bruchstücke eines undurchsichtigen Quarzrohres; ca. 200 qcm Oberfläche);  $300^\circ$ ,  $p=64$  mm,  $E.=84$  Sek.; 48.3 COS: 45.3 COS, 0.05 CO, 1.5  $\text{CO}_2$ , 1.3  $\text{CS}_2$ .  $\text{CO}_2$ -Zerf.: 6 % (vergl. den entsprechenden Versuch XXXVII mit Glas).

(XXXX a). Katal.: Quarzsplitter, überstäubt mit feinem Quarzstaub (durch Entwässern von gefällttem Kieselsäurehydrat dargestellt);  $400^\circ$ ,  $p=70$  mm,  $E.=85$  Sek.; 96.0 COS: 61.6 COS, 0.1 CO, 17.2  $\text{CO}_2$ , 16.7  $\text{CS}_2$ .  $\text{CO}_2$ -Zerf.: 35 %, schon nahe dem Gleichgewicht (39 %). 0.5 ccm mehr  $\text{CO}_2$  als  $\text{CS}_2$ : Offenbar war ein erheblicher Teil CO in  $\text{CO}_2$  und Kohlenstoff zerfallen.

(XXXX b). Dass. wied.; 64.2 COS: 40.0 COS, 1.5 CO, 11.4  $\text{CO}_2$ , 11.2  $\text{CS}_2$ .  $\text{CO}_2$ -Zerf.: 35 %. Stärkere CO-Bildung als beim vorigen Versuch; vielleicht infolge der katalytischen Wirkung des bei Vers. XXXX a entstandenen Kohlenstoffs.

(XXXX c). Dass. wied.; 60.7 COS: 37.1 COS, 1.5 CO, 11.1  $\text{CO}_2$ , 10.9  $\text{CS}_2$ .  $\text{CO}_2$ -Zerf.: 36 %. Dasselbe Ergebnis wie bei XXXX b.

(XXXXI a). Derselbe Katal.;  $300^\circ$ ,  $p=64$  mm,  $E.=84$  Sek.; 95.0 COS: 62.1 COS, 0.3 CO, 16.3  $\text{CO}_2$ , 16.1  $\text{CS}_2$ .  $\text{CO}_2$ -Zerf.: 34 %.

(XXXXI b). Dass. wied.; 58.9 COS: 38.2 COS, 0.2 CO, 10.4  $\text{CO}_2$ , 10.2  $\text{CS}_2$ .  $\text{CO}_2$ -Zerf.: 35 %.

Der bei XXXXI beobachtete  $\text{CO}_2$ -Zerfall entsprach dem  $300^\circ$ -Gleichgewicht (34 %).

(XXXXII a). Ders. Katal.;  $200^\circ$ ,  $p=70$  mm,  $E.=121$  Sek.; 64.3 COS: 44.9 COS, 0.2 CO, 9.5  $\text{CO}_2$ , 9.6  $\text{CS}_2$ .  $\text{CO}_2$ -Zerf.: 30 %.

(XXXXII b). Dass. wied.; 61.0 COS: 43.3 COS, Spuren CO, 8.8  $\text{CO}_2$ , 8.8  $\text{CS}_2$ .  $\text{CO}_2$ -Zerf.: 29 % (ber. 27 %).

Der folgende dem letzten entsprechende Versuch wurde zur Prüfung des  $200^\circ$ -Gleichgewichtes mit langer Erhitzungsdauer vorgenommen:

(XXXXII c). Stehendes Gas (Apparatur: Abb. 1, I); Katal. wie vorher;  $200^\circ$ , 75 Min. erhitzt; 15.2 COS<sup>44)</sup>: 11.2 COS, 0.01 CO, 2.0  $\text{CO}_2$ , 1.9  $\text{CS}_2$ .  $\text{CO}_2$ -Zerf.: 26 %.

Dieser Versuch bewies, daß unsere Berechnung des  $\text{CO}_2$ -Gleichgewichtes (ber. 27 %) auch für die niedrigen Temperaturen mit den Tatsachen übereinstimmte.

(XXXXIII). Wieder strömendes Gas. Ders. Katal.;  $100^\circ$ ,  $p=70$  mm,  $E.=154$  Sek.; 60.6 COS: 58.0 COS, winzige Spur CO, 1.3  $\text{CO}_2$ , 1.1  $\text{CS}_2$ .  $\text{CO}_2$ -Zerf.: 4 %; auch bei  $100^\circ$  also in wenigen Minuten mit Quarzstaub als Katalysator noch starker, wenn auch das berechnete Gleichgewicht (19 %) nicht erreichender Zerfall.

(XXXXIV). Ders. Katal.; Zimmertemperatur. 103.3 COS mit Quarzstaub (10 g Kieselsäurehydrat, bei  $450^\circ$  im Hochvakuum entwässert) im Einschlußrohr 3 Wochen geschüttelt. Es entstanden neben  $\text{CO}_2$  und einigen Zehnteln ccm CO etwa 12 ccm  $\text{CS}_2$  (Dampf).

Also selbst bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt Quarz einen verhältnismäßig schnellen Zerfall des COS, das sich in Glasgefäßen jahrelang ganz unverändert hält. Die durch die große Oberfläche im Verein mit der niedrigen Versuchstemperatur veranlaßte Adsorption des COS und seiner Zerfallsprodukte am Quarz beeinflusste hier den Verlauf der Reaktion sehr stark, so daß von homogenem Gleichgewicht keine Rede mehr sein konnte.

Auch Kohle (ausgeglühte, im Vakuum erhitzte Kokoskohle in bohnen großen Stücken) wirkte stark katalytisch. Wir verzichteten auf eine nähere

<sup>44)</sup> Kleine Gasmenge, weil das Rohr größtenteils von dem Katalysator ausgefüllt wurde.

Untersuchung, weil Nebenreaktionen (Mitreagieren der Kohle, Adsorptionen) das Bild trübten:

(XXXXVa). Katal.: Kokoskohle (1.8 g); 200°, p = 72 mm, E. = 163 Sek.; 60.7 COS: 38.4 COS, 1.9 CO, 10.9 CO<sub>2</sub>, 8.9 CS<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub>-Zerf.: 29%. Die Kohle gab, als wir sie nach dem Versuch im Vakuum bis auf 450° erhitzen, 3.1 cm Gas ab.

(XXXXVb). Dass, wied.; 61.9 COS: 41.4 COS, 2.9 CO, 9.5 CO<sub>2</sub>, 7.5 CS<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub>-Zerf.: 24%. Beim nachträglichen Erhitzen der Kohle auf 450° wurden abgegeben: 0.8 COS, 0.3 CO, 0.9 CO<sub>2</sub>, 1.7 CS<sub>2</sub>.

## 7. Berechnung des Gleichgewichtes $\text{COS} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{S}$ .

Die Grundlagen für die folgende Berechnung sind (vergl. die Einleitung):

1. Für 800° war der CO-Dissoziationsgrad des COS experimentell zu etwa 47% bestimmt worden, und zwar galt dies, da wir unsere Versuche unter Atmosphärendruck vornahmen und da bei 800° im Gleichgewicht  $\frac{1}{3}$  des COS in CO<sub>2</sub> + CS<sub>2</sub> übergegangen ist (vergl. die in Abschnitt 8 gegebene Übersicht über den Gesamt-COS-Zerfall), für etwa 0.7 Atm. Druck (vergl. Anmerkung 45 und 47).

2. Bei 950°, der zweiten Temperatur unserer früheren Versuche, fanden wir im Reaktionsgase nach Erreichung des CO<sub>2</sub>-Gleichgewichtes je 9% CO<sub>2</sub> und CS<sub>2</sub>, zusammen 18%<sup>45)</sup>. Der CO<sub>2</sub>-Dissoziationsgrad berechnete sich (s. Abschnitt 5) für 950° zu 53%. Im Gleichgewicht mußten also bei 950° in den Reaktionsgasen neben den 18% CO<sub>2</sub> + CS<sub>2</sub>  $18 \cdot (100 - 53) / 53 = 16\%$  unzersetztes COS und dementsprechend  $100 - (18 + 16) = 66\%$  CO<sup>46)</sup> vorhanden gewesen sein. Somit berechnet sich der CO-Dissoziationsgrad für 950° zu 80 $\frac{1}{2}$ %, und zwar für einen Druck (COS + CO + S<sub>2</sub>)<sup>47)</sup> von etwa 0.86 Atm.

Das Gleichgewicht  $2 \text{COS} \rightleftharpoons 2 \text{CO} + \text{S}_2$  ist, im Gegensatz zu dem Gleichgewicht  $2 \text{COS} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CS}_2$ , druckabhängig. Bei kleinen Drucken verschiebt es sich durch Druckänderung sehr stark, in der Nähe des Atmosphärendruckes verhältnismäßig wenig<sup>48)</sup>.

Aus den CO-Dissoziationsgraden 47% für 800° (0.7 Atm. Teildruck) und 80 $\frac{1}{2}$ % für 950° (0.86 Atm. Teildruck) ergibt sich die Gleichgewichtskonstante K<sub>p</sub><sup>49)</sup> für 800° zu 0.105, für 950° zu 4.21.

Nach der Nernstschen Näherungsformel<sup>50)</sup> berechnet sich weiter die Wärmetönung Q der Reaktion  $2 \text{CO} + \text{S}_2 = 2 \text{COS}$ :

<sup>45)</sup> Vom Schwefel (der bei unseren Analysen ausschied, da er durch vorherige Kondensation entfernt wurde) wird hier abgesehen und kann abgesehen werden, weil 1 COS beim CO-Zerfall 1 CO liefert. Die angeführten Prozentzahlen beziehen sich also auf das Reaktionsgas abzüglich Schwefel. In Wirklichkeit enthält das Gas in der Hitze, seinem Schwefelgehalt entsprechend, weniger Prozente COS, CO, CO<sub>2</sub> und CS<sub>2</sub>.

<sup>46)</sup> Das CO-Gleichgewicht ließ sich, wie wir in der Einleitung ausführten, nicht unmittelbar experimentell feststellen, weil es sich auch bei schnellster Abkühlung des erhitzten Gases ersichtlich verschob.

<sup>47)</sup> Hier darf der Schwefeldampf nicht unberücksichtigt bleiben.

<sup>48)</sup> Beispielsweise entsprechen 80 $\frac{1}{2}$ % CO-Dissoziationsgrad (950°) bei 0.86 Atm.: 79% bei 1 Atm.; 47% (800°) bei 0.7 Atm.: 43 $\frac{1}{2}$ % bei 1 Atm.

<sup>49)</sup> K<sub>p</sub> = P · x<sup>2</sup> / (x + 2) · (1 - x)<sup>2</sup>; P = Druck in Atmosphären, x = Dissoziationsgrad (vergl. B. 52, 694 Anm. 2 [1919]; die Gleichung war dort durch einen Druckfehler entstellt).

<sup>50)</sup> Die für Verschwinden eines Gasvolumens geltende Form:  $\log K_p = -Q/4.571 T + 1.75 \log T + E_r C$ .

$Q_{800^\circ} = 50200 \text{ cal.}$ ,  $Q_{950^\circ} = 48800 \text{ cal.}$ , im Mittel = 49500 cal.<sup>51)</sup>.

Dieser Mittelwert führt zu folgenden  $K_p$  und CO-Dissoziationsgraden (a. für 1 Atm. CO-Reaktion-Teildruck, b. für die CO-Reaktion-Teildrucke, welche ungefähr auftreten, wenn sich COS unter Atmosphärendruck zersetzt) bei verschiedenen Temperaturen:

	$K_p$	CO-Dissoziationsgrad	
		a)	b)
950°	3.16	77 % (1 Atm.)	79 % (0.86 Atm.);
800°	0.145	47 » »	50 » (0.70 » »);
700°	0.011	24 » »	28 » (0.6 » »);
600°	$490 \times 10^{-6}$	9 » »	11 » (0.6 » »);
500°	$9.9 \times 10^{-6}$	$2\frac{1}{2}$ » »	3 » (0.6 » »);
400°	$0.065 \times 10^{-6}$	$\frac{1}{2}$ » »	$\frac{1}{2}$ » (0.6 » »).

### 8. Überblick über den Zerfall des COS.

Der Verlauf des COS-Zerfalles in  $\text{CO}_2 + \text{CS}_2$  einerseits, in  $\text{CO} + \text{S}$  andererseits, der wegen der verschiedenen Hindernisse (schnelle Verschiebung des CO-Gleichgewichtes bei Temperaturänderung, katalytische Einflüsse, Nebenreaktionen) unmittelbar experimentell kaum zu bestimmen ist, läßt sich nun übersehen. Die Verknüpfung der Ergebnisse der Abschnitte 5 und 7 ergibt folgende Zahlen:

	bei 950°	800°	700°	600°	500°	400°	300°	200°	100°
a) in $\text{CO}_2 + \text{CS}_2$ (%):	19	33	41	43	42	39	34	27	19;
b) in $\text{CO} + \text{S}$ (%):	64	33	16	6	$1\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	—	—	—;
c) bleiben unverändert (%):	17	34	43	51	56	61	68	73	81.

Die CO-Gleichgewichte sind vom Druck abhängig, die  $\text{CO}_2$ -Gleichgewichte dagegen nicht.

Die  $\text{CO}_2$ -Dissoziationszahlen (a) geben zugleich an, wieviele Prozente des COS-Schwefels im Gleichgewichtszustande in Schwefelkohlenstoff übergehen.

Es sei noch einmal betont, daß die Zahlen in Anbetracht ihrer Herleitung nur als ungefähr genau betrachtet werden dürfen und mit einer Unsicherheit von mehreren Prozenten behaftet sein können. Daß sie der Wahrheit nahekommen, folgt aus ihrer befriedigenden Übereinstimmung mit allen experimentellen Beobachtungen und aus den mit den thermochemischen Literaturangaben im Einklang stehenden thermodynamischen Berechnungen.

Das Kurvenbild (Fig. 2) gewährt einen anschaulichen Überblick über die Verhältnisse. Bemerkenswert ist das Gleichbleiben der  $(\text{CO}_2 + \text{CS}_2)$ -Kon-

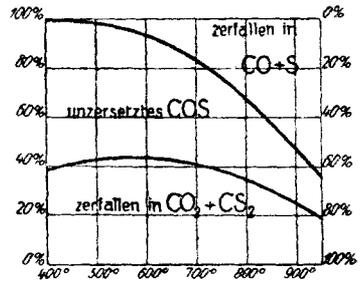


Fig. 2.

<sup>51)</sup> Vergleich mit den Literaturangaben: Aus den Gleichungen  $\text{C}(\text{amorph}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{S}(\text{rhombisch}) = \text{COS} + 33800 \text{ cal.}$  (vergl. Abschnitt 5) und  $\text{C}(\text{amorph}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO} + 29000 \text{ cal.}$  (Thomson, »Thermochem. Unters.« II, S. 289) folgt:  $2\text{CO} + 2\text{S}(\text{rhomb.}) = 2\text{COS} + 9600 \text{ cal.}$  Die Bildungswärme für  $2\text{S}(\text{rhomb.}) = \text{S}_2(\text{Dampf})$  beträgt nach Thomson, II, S. 411:  $-38500 \text{ cal.}$ , nach Preuner, Ph. Ch. 68, 156 [1910]:  $-29000$  bis  $32500 \text{ cal.}$  Mit diesen Zahlen berechnet sich die Wärmetönung der Reaktion  $2\text{CO} + \text{S}_2 = 2\text{COS}$  zu  $+48100 \text{ cal.}$  (Thomson),  $+40600 \text{ cal.}$  (Preuner).

zentrationen in dem weiten Temperaturgebiet von 400° bis 700°. Die Kurven lassen auch etwaige technische Anwendungsmöglichkeiten dieser Reaktionen beurteilen, z. B. wie weit COS günstigstenfalls in CS<sub>2</sub> übergeführt werden kann<sup>52</sup>).

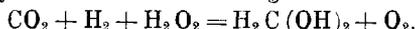
Wir danken Frl. Magdalene Neidhardt für ihre eifrige Hilfe.

**186. A. Bach und M. Monosson: Die vermeintliche Reduktion der Kohlensäure zu Formaldehyd durch Hydroperoxyd und die Assimilations-Hypothese von T. Thunberg.**

[Aus dem Karpow-Institut für Chemie in Moskau.]

(Eingegangen am 10. März 1924.)

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit, »Ein neuer Weg von der Kohlensäure zum Formaldehyd. Ein Beitrag zur Theorie der Kohlensäure-Assimilation«, stellt T. Thunberg<sup>1)</sup> eine neue Assimilations-Hypothese auf und sucht dieselbe experimentell zu begründen. Im Anschluß an die Wielandsche Dehydrierungs-Theorie der Oxydations-Vorgänge faßt er die Reduktion der Kohlensäure als einen Hydrierungs-Prozeß auf und nimmt an, daß der photochemische Vorgang nicht in das Kohlensäure-Molekül, sondern in das Wasser eingreift, wobei aus letzterem Wasserstoff und Hydroperoxyd entstehen:  $2\text{H}_2\text{O} + \text{Sonnenlicht} = \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ . Die Reduktion geschieht dann in der Weise, daß die Kohlensäure den freigemachten Wasserstoff und den Wasserstoff des Hydroperoxyds unter Bildung von Formaldehyd-Hydrat und Entbindung von Sauerstoff addiert:



Um diese Hypothese zu unterstützen, versuchte Thunberg verschiedene Carbonate mittels Hydroperoxyds zu reduzieren. Die Versuche ergaben aber negative Resultate, jedoch mit einer Ausnahme: bei der Destillation einer wäßrigen Aufschlammung von basischem Bleicarbonat mit Hydroperoxyd konnte im Destillat eine unzweideutige positive Reaktion auf Formaldehyd festgestellt werden.

F. Weigert<sup>2)</sup>, welcher die Reduktion der Kohlensäure zu Formaldehyd durch Hydroperoxyd für bewiesen hält, versuchte die Thunbergsche Assimilations-Hypothese elektronisch zu deuten und stellte für den Assimilations-Prozeß recht komplizierte Gleichungen auf. Allerdings läßt er unentschieden, »ob die freien Wasserstoffatome und Hydroxylradikale oder die H<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküle schließlich mit Kohlensäure in Reaktion treten«.

Uns interessierte hier die rein chemische Seite der Frage — die Reduktion der Kohlensäure durch Hydroperoxyd — und zwar aus folgenden

<sup>52</sup>) Eine vor einiger Zeit erschienene Abhandlung von Rassow und Hoffmann »Über die Bildung von Schwefelkohlenstoff bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle«, J. pr. [2] 104, 207 [1922], wollte in erster Linie die praktischen CS<sub>2</sub>-Ausbeuten feststellen. Bei der genannten Reaktion verschwindet das SO<sub>2</sub>; es handelt sich dann auch dort um Gleichgewichte zwischen COS, CO, CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, Schwefel und Kohlenstoff. Die Verfasser, die mit strömendem Gas arbeiteten, haben die Gleichgewichte ersichtlich nicht erreicht, deren Ermittlung auch nicht erstrebt. Ihre Beobachtungen weichen von unseren vielfach stark ab. So wird z. B. angegeben, daß die CS<sub>2</sub>-Bildung — trotz Anwesenheit großer Mengen COS — erst oberhalb 700° einsetze.

1) Ph. Ch. 106, 305 [1923].

2) Ph. Ch. 106, 313 [1923].