

Ueber Kohlenoxysulfid.

Von **Walther Hempel.**

Da die Bedingungen für die Entstehung des Kohlenoxysulfids überall gegeben sind, wo Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure bei schwacher Glühhitze zusammentreffen, so ist es wahrscheinlich, dass dasselbe bei den Destillationsprocessen der Kohlen und des Petroleums, sowie bei vulcanischen Ausbrüchen auftritt, so dass es zu den verbreitetsten vorkommenden Gasen gehören dürfte.

Quantitative Bestimmungen über die Mengen, in denen das Gas vorkommt, fehlen völlig. Auch scheint es unzweifelhaft, dass das chemisch reine Gas überhaupt noch nicht dargestellt worden ist. Das Arbeiten mit dem Gase bietet dadurch besondere Schwierigkeiten, weil es sich in Berührung mit Wasser, Alkalien und Säuren, besonders bei Belichtung, sehr leicht zersetzt, so dass der einzige Weg, um grössere Mengen des Gases aufzuheben, der ist, dass man es verflüssigt und im zugeschmolzenen Glasrohr aufbewahrt. Gasförmiges sowie verflüssigtes trocknes Kohlenoxysulfid wird vom Licht nicht verändert.

P. Klason¹⁾ hat eine sehr werthvolle Arbeit über die Darstellung und die Eigenschaften des Kohlenoxysulfids veröffentlicht.

Nach ihm stellt man das Gas am besten in der Weise dar, dass man 2080 g concentrirte reine Schwefelsäure mit 1000 ccm Wasser verdünnt und nach dem Abkühlen mit 200 ccm einer wässrigen gesättigten Rhodanammonlösung (138 g Rhodanammonium enthaltend) in einem 5 l-Kolben zusammenbringt. Man erhält dann eine ganz gleichmässige Gasentwicklung, wenn man die Mischung im Wasserbad erhitzt. Man erwärmt das Wasserbad zweckmässig im Anfang auf 42° und kühlt es, sobald die Entwicklung in Gang gekommen ist, wieder auf 20° ab. Lässt der so entstehende Gasstrom nach, so erhöht man die Temperatur langsam bis auf etwa 35°. Bei höherer Temperatur entwickelt sich ein stark mit Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff verun-

reinigtes Gas. Das so entstehende Rohgas enthält neben Kohlenoxysulfid grosse Quantitäten von Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoffsäure, Schwefelkohlenstoff und andere Zersetzungsproducte des Rhodanammoniums. Es wird nach Klason in der Weise gereinigt, dass man es durch zwei Waschflaschen mit Ätzkalilösung (1 Theil Ätzkali auf 2 Theile Wasser) durch eine Waschflasche mit conc. Schwefelsäure und schliesslich durch etwas Triäthylphosphin leitet und in einem Gasometer über Wasser auffängt.

Da der Versuch lehrte, dass das so dargestellte und aufbewahrte Gas sich in kurzer Zeit zersetzt, indem das Sperrwasser des Gasometers grosse Mengen von Schwefelwasserstoff aufnimmt, so ist eine Methode gesucht worden, um das Gas ganz rein darzustellen und unzersetzt aufzubewahren. Es ist dies gelungen, indem ich das Gas verflüssigte und dadurch von allen etwa beigemengten, schwer condensirbaren Gasen, vor Allem Stickstoff und Sauerstoff, trennte und an Stelle des reinen Triäthylphosphins als Waschflüssigkeit eine Mischung von 1 Theil Triäthylphosphin, 9 Theilen Pyridin und 10 Theilen Nitrobenzol benutzte, die gasförmig mitgeführten Dämpfe dieser Flüssigkeiten durch Abkühlung auf etwa 10—20° Kälte entfernte.

Diese Mischung wurde benutzt, da die Verbindung des Triäthylphosphins mit dem Schwefelkohlenstoff ein fester Körper ist, der sich nur wenig in Triäthylphosphin löst, so dass man unverhältnissmässig grosse Quantitäten dieses Reagens braucht, wenn man nicht Gefahr laufen will, dass die Absorptionsapparate sich verstopfen. Die angegebene Mischung ist das Resultat vielfacher Versuche, sie hat die Eigenschaft, die Verbindung des Schwefelkohlenstoffs mit dem Triäthylphosphin zu lösen und giebt die Möglichkeit, mit kleinen Mengen Triäthylphosphin grosse Mengen Schwefelkohlenstoff zu absorbiren. Der zur Darstellung des Kohlenoxysulfids benutzte Apparat erhält dadurch die in Fig. 1 dargestellte Anordnung.

A ist der in einem Wasserbad stehende 5 Literkolben. *B* und *C* sind die mit Ätzkalilösung gefüllten Waschflaschen. *D* ist eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche. *E* ein mit Triäthylphosphin,

¹⁾ P. Klason, Journ. prakt. Chemie, Neue Folge 36, 64—74.

Ch. 1901.

Pyridin und Nitrobenzol gefüllter Liebig-scher Kaliapparat, *F* der Kühler zur Abscheidung der Dämpfe der drei vorgenannten Flüssigkeiten. Derselbe besteht aus dem eigentlichen Kühlapparat *a*, dem Blechgefäß *b* und dem Holzkasten *c*. Der Kühler *a* ist in der Weise hergestellt, dass an ein etwa 1 cm weites mit Glassplittern gefülltes Glasrohr ein Zuleitungsrohr *d* angeschmolzen ist, er steckt in einer Mischung von gestossenem Eis und Kochsalz, die sich in dem Blechgefäß *b* befindet. Das Blechgefäß *b* ist, in gereinigte Schafwolle eingepackt, in dem Holzkasten *c* befestigt.

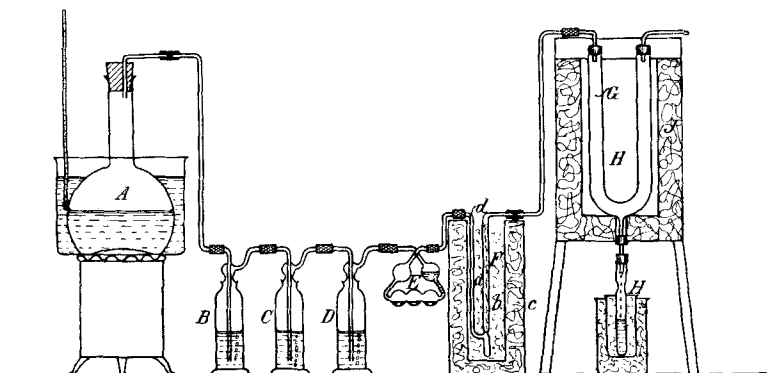


Fig. 1.

Das so vollständig gereinigte Kohlenoxysulfid tritt schliesslich zum Zweck der Verflüssigung in das mit fester Kohlensäure und Äther gekühlte U-förmige Rohr *G*, welches sich in einer aus Zinkblech hergestellten Tasche *H* befindet. Dieses Zinkblechgefäß ist in einem Holzkasten befestigt und mit reiner Schafwolle vor dem Zutritt der Wärme isolirt.

Das condensirte Gas wird in einer gewöhnlichen Einschnmelzröhre aufgefangen, die in einem mit etwas fester Kohlensäure und Äther gekühlten Becherglas steht, welches von Wolle umgeben in einem zweiten etwas grösseren Becherglas steckt²⁾.

Das reine Kohlenoxysulfid hat einen ganz schwachen Geruch, es wirkt stark auf das Nervensystem. Schon nach dem Einathmen geringer Quantitäten bekommt man einen eingenommenen Kopf. Eine Maus starb nach kurzer Zeit in dem stark verdünnten Gas, das Blut derselben zeigte jedoch nicht die für Kohlenoxydgas charakteristische Abänderung der Absorptionsstreifen. Die kritische Temperatur des reinen Gases ergab sich zu 105° C. Der kritische Druck wurde zu 63 kg pro qcm gefunden. Der Siedepunkt

des Gases unter Atmosphärendruck beträgt –47,5° C. Der Druck des Gases bei 17,4° C. beträgt 8 kg pro qcm.

Die Verbrennungswärme wurde in dem von dem Verfasser angegebenen Gascalorimeter³⁾ ausgeführt. Da es wegen der Zersetzbarkeit des Kohlenoxysulfids mit Wasser unthunlich erschien, das Gas über Wasser aufzufangen, so wurde in der Weise verfahren, dass man Quantitäten von 2–4 g Gas in Einschnmelzröhren wog, dann die Einschnmelzröhren durch Eintauchen in eine Mischung von fester Kohlensäure und Äther unter den Siedepunkt des Gases abkühlte,

hierauf mit dem Calorimeter verband und dann durch Erwärmen das flüssige Gas zur Verdampfung brachte. Da es so unmöglich war, einen ganz gleichmässigen Gasstrom zu entwickeln, so wurde während der ganzen Versuchsdauer das Wasserstoffzündflämmchen brennen gelassen.

Die erhaltenen Werthe sind die nachfolgenden:

Barometerstand 739 mm, Temperatur des Raumes 12,6°.

	Verwendete Mengen Kohlen- oxysulfid	Anfangs- temperatur des Calorimeters	Endtemperatur des Calorimeters	Temperatur- erhöhung des Wassers	Temperatur- erhöhung auf 1 g Kohlenoxysulfid berechnet
I.	2,3059	13,5	21,8	8,3	3,59
II.	2,2494	13,46	22,04	8,58	3,81
III.	3,8635	12,14	26,4	14,26	3,69

1 g Kohlenoxysulfid ergab als Mittel eine Temperaturerhöhung von 3,69° C.

2392 ccm Wasserstoff unter gleichzeitigem Brennen der Zündflamme verbrannt ergab 13,12° C.

²⁾ Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1898, S. 2995.

³⁾ Zeitschrift für angewandte Chemie 1901: Vortrag, gehalten in der Hauptversammlung Deutscher Chemiker in Dresden.

Da 1 l Wasserstoff bei 0° und 760 mm Druck 0,08958 g wiegt, so entsprechen die angewendeten 2392 ccm Wasserstoff von 12,6° und 739 mm Druck 0,1991 g Wasserstoff. Legt man die Werthe von Versuch 3 zu Grunde, so würde nach dem Ansatz $14,26 : 13,12 = 3,8635 : x \quad x = 3,554$ g Kohlenoxysulfid dieselbe Wärmemenge bei seiner Verbrennung erzeugen wie 0,1991 g Wasserstoff. 1 g Wasserstoff entsprechen dann 17,85 g COS.

1 g Wasserstoff giebt aber 34 462 Calorien bei seiner Verbrennung, es giebt daher 1 g COS 1930 Calorien. Abgesehen davon, dass das continuirlich brennende Zündflämmchen einen kleinen Fehler in die Bestimmung bringt, da man die Verbrennungszeiten nicht genau gleich machen kann, hat diese Bestimmung einen weit grösseren Fehler, indem ein Theil des Schwefels nicht zu schwefliger Säure, sondern zu Schwefelsäure verbrennt, die gefundene Zahl kann daher nur als ein für praktische Zwecke verwendbarer Annäherungswerth angesehen werden.

1 ccm Wasser löst bei 13,5° und 756 mm Barometerstand 0,8 ccm Kohlenoxysulfid.

Der zulässige Absorptionswerth⁴⁾ des Kohlenoxysulfids für ein Reagens, erhalten, indem man die Lösung von 1 Theil Ätzkali in 2 Theilen Wasser mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt, ist 18. Das Reagens vermag demnach 72 ccm Kohlenoxysulfid pro ccm zu absorbiren.

Angewandetes Reagens	Zulässige Absorptionswerthe		
	Kohlenoxy- sulfid	Schwefel- wasserstoff	Schwefel- kohlenstoff
Chloroform	—	—	2—3
1 Triäthylphosphin	—	—	16
9 Chloroform			
Pyridin	1,1	4—5	9
1 Triäthylphosphin	3	26	26
9 Pyridin			
10 Nitrobenzol	3	2	46
Nitrobenzol			
1 Theil Ätzkali in 2 Theilen Wasser zur Hälfte mit H ₂ S gesättigt, dann zusammengegossen	—	—	1
Eine gesättigte Lösung von Kupfervitriol in einer Mischung von 200 g Wasser und 200 g conc. Schwefelsäure	—	2,2	—

Im Vorstehenden ist eine Tabelle gegeben, deren Werthe erhalten wurden, indem

⁴⁾ Gasanalytische Methoden, Walther Hempel, S. 129.

man ein zuverlässiges Trennungsmittel von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff von Kohlenoxysulfid suchte.

Kohlenoxysulfid ist in einer salzsauren Kupferchlorürlösung nur sehr wenig löslich, 1 ccm absorbirt etwa 0,2 ccm des Gases.

Mischungen von Luft und Kohlenoxysulfid sind noch explosiv, wenn in 100 Volum der Mischung zwischen 11,9 und 28,5 Proc. Kohlenoxysulfid enthalten sind.

In einem Gemische von Luft und Kohlenoxysulfid lässt sich dasselbe durch Verbrennung quantitativ bestimmen, auch bei Arbeiten über wässrigen Flüssigkeiten, wenn man die Gesamttcontraction misst, die entsteht durch die Verbrennung und nachfolgende Absorption der gebildeten schwefligen Säure und Kohlensäure mit Kalilauge. Die Contraction ist das $2\frac{1}{2}$ fache des vorhandenen Kohlenoxysulfids.

In seinen Gemischen mit Schwefelwasserstoff und Kohlensäure bestimmt man das Kohlenoxysulfid in der Weise, dass man erst mit saurer Kupfervitriollösung den Schwefelwasserstoff absorbirt und hierauf durch Glühen das Kohlenoxysulfid in Kohlenoxyd und Schwefel zersetzt, das Kohlenoxyd mit salzsaurer Kupferchlorürlösung absorbirt und dann die etwa vorhandene Kohlensäure mit Ätzkali bestimmt.

Das Glühen geschieht in einer Platincapillare, wobei man darauf achten muss, dass die Platincapillare sich nicht an ihren Enden durch erstarrenden Schwefel verstopft. Sollte eine Verstopfung eintreten, so braucht man die Capillare nur auf 120° zu erhitzen, um den Schwefel zum Schmelzen zu bringen. Das Volum des gefundenen Kohlenoxyds entspricht genau dem des Kohlenoxysulfids; da das Kohlenoxysulfid von salzsaurer Kupferchlorürlösung nicht absorbirt wird, so kann man es mit diesem Reagens von Kohlenoxyd trennen.

Wegen der grossen Löslichkeit all der in Frage kommenden Gase und wegen der leichten Zersetzbarkeit des Kohlenoxysulfids sind derartige Bestimmungen immer mit erheblichen Fehlern behaftet, so dass es ganz unmöglich ist, eine sehr grosse Genauigkeit zu erreichen.

Ein künstlich hergestelltes Gasgemisch von

44,3 Proc. COS
37,6 - H₂S
14,2 - CO₂
3,9 - (N + O + H)

ergab bei der Analyse die folgenden Werthe:

62,2 ccm Gas, mit 15 ccm saurer Kupfersulfatlösung behandelt, ergaben 39,8 ccm entsprechend 22,4 ccm H₂S oder 36,0 Proc. Nach dem Glühen trat eine Volumverminde-

rung auf 39,1 ccm ein. Nach der Absorption mit salzsaurer Kupferchlorürlösung 13,5 ccm entsprechend 25,6 ccm COS gleich 41 Proc. COS.

Nach der Absorption mit Ätzkali verblieben 5,5 ccm entsprechend 8 ccm CO₂ oder 12 Proc. CO₂.

Die Werthe lehren, dass die Genauigkeit nur gering ist, welche bei der Trennung dieser Gase durch Absorptionen erreicht werden kann.

Die in vorstehender Abhandlung mitgetheilten Versuche hat Herr Dr. ing. Strohbach in meinem Laboratorium ausgeführt; für die umsichtige und sorgfältige Arbeit spreche ich ihm meinen verbindlichsten Dank aus.

Die Fabrikation der Thonerde und der schwefelsauren Thonerde.

Von J. Bronn.

[Schluss von S. 854.]

Zum Schluss soll noch eine Übersicht über die Weltlage der Thonerdeindustrie gegeben werden.

Als Hauptausgangsmaterial für die Thonerdefabrication muss Bauxit betrachtet werden.

Sehr bedeutende Lager desselben sind in Südfrankreich aufgefunden worden. Es giebt dort weissen Bauxit, der sehr wenig Eisenoxyd, aber viel Kieselsäure enthält und für saure Aufschliessung verwendet wird. Dann als Gegensatz hierzu rothen Bauxit, der wenig Kieselsäure, aber viel Eisenoxyd enthält und nach dem Aluminat-Verfahren verarbeitet wird. Die Bauxitlager befinden sich in 4—5 südlichen Departements in einer Entfernung von 100 bis 200 km von den Mittelmeershäfen, wohin der ganze Bauxit, der zum Export bestimmt ist, befördert wird. Der Bauxit, der für den französischen Consum bestimmt ist, wird per Eisenbahn versandt. In der Nähe der Bauxitlager fliesst zwar die Rhône, die viele Nebenflüsse und Canäle in sich aufnimmt, aber die im Südwesten von Frankreich allmächtige Eisenbahngesellschaft Paris-Lyon-Méditerranée (P.L.M.) wusste die Benutzung der Wasserwege mit solchen Schwierigkeiten verschiedenster Art zu umgeben, dass die Wasserwege so gut wie gar nicht in Betracht kommen.

In Folge dessen haben z. B. die um Paris gelegenen chemischen Fabriken für den französischen Bauxit mindestens eben so viel zu bezahlen, wie die den verschiedenen Nordsee- und Rheinhäfen nahe gelegenen auswärtigen Fabriken. Die Ausbeutung der Lager liegt zum Theil in Händen von wenigen

Grossunternehmern, die sich von den verschiedenen Communen (Gemeinden) Concessionen zu verschaffen wussten, zum Theil in Händen der Grundbesitzer selbst. Beim Verkauf muss meist garantirt werden, dass der weisse Bauxit höchstens 3 Proc. Eisenoxyd und mindestens 65 Proc. Thonerde und dass der rothe Bauxit höchstens 3 Proc. Kieselsäure und mindestens 60 Proc. Thonerde enthalte.

Auch in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, in Alabama, Georgia und 1899 in Arkansas sind mächtige Bauxitlager entdeckt worden; die Ausbeutung derselben findet durch einige grosse Gesellschaften statt. Der geförderte Bauxit wird in Amerika von dem anhaftenden Lehm-, Sand-, manchmal auch Phosphatschlamm durch starkes Waschen befreit und dann in rotirenden, geneigt aufgestellten Öfen von etwa 8 m Länge und 800 mm lichter Weite getrocknet. Soweit dem Verfasser Muster amerikanischen Bauxits vorlagen, waren sie rosa gefärbt und kieselreich. Das dritte Land, das reich an Bauxitlagern ist, ist Irland, wo die meisten Fundstätten unweit von Belfast und den Seehäfen sich befinden. Die British Aluminium Co. errichtete ihre Thonerdefabriken in der unmittelbaren Nähe ihrer Bauxitgruben, um so die billigeren irischen Arbeitslöhne bei der Bauxitverarbeitung ausnutzen und nach England schon die fertige Thonerde transportiren zu können. Inzwischen hat sich aber erwiesen, dass die irischen Bauxite sich zur Verarbeitung nach dem Aluminatverfahren nicht eignen.

Von geringerer Ausdehnung ist das Bauxit-Vorkommen in Österreich (Krain u. s. w.). Die Zusammensetzung des Gesteins ist recht verschieden, meistens enthält dasselbe viel Kieselsäure. Die Lager werden ausgebeutet; zuweilen gelangt der Bauxit sogar zur Ausfuhr nach Deutschland.

Die Bauxitgewinnung der verschiedenen hauptsächlich in Betracht kommenden Länder entwickelte sich seit 1892¹⁾ in folgender Weise (nach Rothwell, „The Mineral Industry“):

	Frankreich	England	Vereinigte Staaten
	in tons à 1000 kg		
1892	23 298	7 439	9 957
1893	33 923	8 800	11 204
1894	26 032	8 097	10 904
1895	17 958	10 574	19 101
1896	33 820	7 365	17 370
1897	41 740	13 449	20 919
1898	36 723	12 600	27 220

¹⁾ Die statistischen Angaben für die Jahre bis 1892 bez. 1893 sind in dem schon erwähnten