

zu messende Substanz zwischen zwei vernickelten Messingelektroden zusammengepreßt. Das Pressen geschah durch einen auf den oberen Stempel aufgesetzten Bügel, an den die Gewichte angehängt wurden. Die beiden Messingelektroden waren mit einem Millivoltmeter von Siemens und Halske verbunden. Zur Messung wurde ein Strom von 6 Volt verwendet. Dieser ging von der Batterie durch einen Regulierwiderstand zum Milliampermeter, dann durch einen Schalter zum Meßapparat, durch diesen hindurch und zur Batterie zurück. Begonnen wurde mit einer Belastung von 40 kg. Messungen bei niedrigerer Belastung gaben Resultate, die von denen bei höherer Belastung zu weit ablagen. Die Belastung wurde in Intervallen von 20 kg gesteigert, bis zu 100 kg. Wesentlich war, daß nach jedesmaliger Steigerung der Belastung das Nachrutschen der Teilchen in die neue Lage durch Klopfen auf den oberen Stempel befördert wurde. Die Berechnung erfolgte nach der Formel $r = \frac{e - e_1}{i}$, worin

e die Spannung im gefüllten Apparat, e_1 die im ungefüllten und i die Ampère bedeuten. Der so errechnete Widerstand r wurde durch die Höhe der Pulversäule dividiert und mit ihrem Querschnitt multipliziert und so in den spezifischen Widerstand umgerechnet. Der reziproke Wert hiervon ergab die spezifische Leitfähigkeit. Wurde die Leitfähigkeit von einer und derselben Substanz mehrmals hintereinander bestimmt, so verbesserte sie sich merklich (vgl. die Werte für Achesongraphit). Die gefundenen Werte für die spezifischen Leitfähigkeiten sind:

Belastung kg	Kalkstickstoff- graphit	Achesongraphit	Ceylongraphit
40	46,37	51,25	—
60	50,99	61,17	60,94
80	58,70	65,90	67,56
100	61,77	68,90	74,56
120			77,29
140			79,07
160			81,43

Nach diesen Ergebnissen steht der Kalkstickstoffgraphit dem Achesongraphit (verwandt wurde die Sorte Pain-pigment) sehr nahe. Es sei noch hinzugefügt, daß amorphe Kohle ein 300 mal so kleines Leitvermögen wie Graphit hat⁶.

3. Entflammungspunkt. Dieser wurde im Verbrennungsrohr in reinem feuchten Sauerstoffstrom mit Hilfe eines Thermoelments bestimmt und stimmte für Kalkstickstoff- und Achesongraphit ziemlich überein. Er lag bei den reinsten Produkten zwischen 600 und 640°, während man in der Literatur⁷ 690° findet. Der tiefere Wert mag auf die besondere feine Verteilung beider Arten zurückzuführen sein. Bei Ceylongraphit lag er um etwa 100° höher.

4. Verhalten gegen Kaliumchlorat und konzentrierte Salpetersäure.

Die mit diesem Oxydationsmittel nach dem Verfahren von Brodie⁸ und Luzzi⁹ aus Kalkstickstoffgraphit hergestellte Graphitsäure war durch ihren stark kolloidalen Charakter, der einen Beweis für die äußerst feine Verteilung des untersuchten Kohlenstoffs ist, gekennzeichnet. Im übrigen stimmte sie mit der aus Achesongraphit hergestellten überein. In sieben Operationen wurde bei beiden Graphitarten die höchste Oxydationsstufe erreicht. Die Farbe änderte sich vom Graphitglanz über Grünschwarz, Grün-gelb, Braungelb, Schwefelgelb zum Ockergelb. Beim Ceylongraphit traten die grünlichen Zwischentöne weniger hervor. Ferner zeigte die hieraus bereitete Graphitsäure nur ganz geringen kolloidalen Charakter.

Die Verbrennungsanalysen der Graphitsäuren ergaben:

Ceylongraphit C = 55,25 H = 2,32 O = 42,43
Achesongraphit C = 55,10 H = 2,58 O = 42,32
Kalkstickstoffgraphit C = 54,81 H = 1,79 O = 43,40

Bei allen drei Graphitsäuren konnte im konvergent polarisierten Lichte negative Doppelbrechung festgestellt werden.

5. Verhalten gegen geschmolzenes Kaliumhydroxyd.

Die Schmelze wurde im Silbertiegel im elektrischen Ofen ausgeführt. Bei 500° traten sowohl bei Kalkstickstoffgraphit wie bei Achesongraphit zwischen Kaliumhydroxyd und dem Kohlenstoff lebhafte chemische Reaktionen unter Gasentwicklung ein. Das Gas wurde aufgefangen und untersucht. Es war reiner Wasserstoff¹⁰. Ceylongraphit bewirkte selbst bei 750° noch keine Gasentwicklung.

6. Verhalten gegen Salpetersäure.

Kalkstickstoffgraphit wurde wie Acheson- und Ceylongraphit im Gegensatz zu Kohlenstoffarten mit amorphem Charakter selbst von der konzentriertesten Säure nicht angegriffen.

Aus den ausgeführten Versuchen ergibt sich, daß der Kalkstickstoffgraphit ein hochdisperser Carbidkohlenstoff mit rein graphischen Eigenschaften ist. [A. 56.]

⁶) Streintz, Monatshefte für Chem. 21, 461.

⁷) Abegg, Handbuch III, 2.

⁸) Ann. d. Chim. 114, 6.

⁹) Ber. 26, 690 [1893].

¹⁰) Haber u. Bruner, Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 637.

Über die Entschwefelung organischer Verbindungen mit Arsentrioxyd.

Von Dr. Ing. WALTHER HERZOG, Wien.

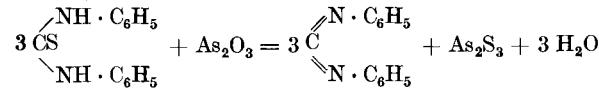
(Wissenschaftliches Laboratorium der Kunsthafabrik Dr. F. Pollak, G. m. b. H.)

(Eingeg. 20./2. 1920.)

Die Entschwefelungsmittel organischer Verbindungen sind recht zahlreich. Die beliebtesten und gebräuchlichsten Agentien solcher Art sind wohl die Oxyde oder Carbonate gewisser Schwermetalle (Hg, Pb), welche man auf die geschmolzenen oder gelösten schwefelhaltigen Verbindungen in der Wärme so lange einwirken läßt, bis eine filtrierte Probe auf weiteren Zusatz von Oxyd oder Carbonat keine Schwärzung infolge Bildung von Metallsulfid mehr gibt. Hierbei findet man nun keineswegs mit den stöchiometrischen Mengen des Entschwefelungsmittels das Auslaugen, sondern muß ganz erhebliche Überschüsse desselben (bis zu 100%) in Anwendung bringen, bis völlige Entschwefelung erzielt ist¹. Es kommen darum, wegen des hohen Molekulargewichtes dieser Schwermetalloxyde oder Carbonate ziemlich bedeutende Gewichtsmengen des Entschwefelungsmittels in Betracht, da ja theoretisch 1 Mol. Metalloxyd oder Carbonat bloß 1 Atom Schwefel zu binden vermag.

Es schien daher von Interesse, nach brauchbaren, leicht zugänglichen Oxyden der Sesquireihe von relativ niedrigem Molekulargewicht zu suchen, welche wohl definierte Trisulfide vom Typus Me_2S_3 zu bilden in der Lage sind²). Die Vorteile der Verwendung solcher Sesquioxide beruhen, selbst bei Anwendung auch hier nicht zu umgehender, größerer Überschüsse derselben, auf einer doppelten Ersparnis an Entschwefelungsmittel, einmal bedingt durch das niedrigere Molekulargewicht des betreffenden Oxydes, das andere mal durch Bindung von drei Atomen Schwefel durch je 1 Mol. des Sesquioxides.

Als recht brauchbar hat sich nun nach meinen Untersuchungen das Arsentrioxyd erwiesen, das, soweit ich die diesbezügliche chemische Literatur überblicken kann, zur Entschwefelung organischer Verbindungen bisher nicht herangezogen worden ist. Weiter spricht für dessen Verwendung der Umstand, daß sich das technische Arsentrioxyd trotz der eben gekennzeichneten Vorzüge im Preise nicht höher stellt als PbO oder PbCO_3 . (Als Vergleichszahlen wurden die Marktpreise 1914 herangezogen.) Das Verfahren soll an der Hand der Darstellung des für den Sandmeyerischen Indigoprozeß wichtigen Carbidphenylimids aus symmetrischem Diphenylthioharnstoff (Sulfocarbanilid), gemäß der Gleichung:



beschrieben werden.

S-Diphenylsulfoharnstoff (3 Mol.) und As_2O_3 (2 Mol., 100% Überschuß) werden in ungefähr der doppelten Menge des ersten an Xylo, Solventnaphtha oder irgend eines anderen, indifferenten, höher siedenden Lösungsmittels unter kräftigem Rühren in einem weithalsigen, mit Rückflußkühler versehenen und auf dem Sandbade bis zum Sieden des Lösungsmittels angeheizten Kolben, auf einander einwirken gelassen. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung des orangefarbenen Arsentrisulfides, welche nach wenigen Stunden beendet ist. Nun wird heiß vom überschüssigen Arsenik und gebildeten Trisulfid, am besten gleich in ein entsprechendes Fraktionskölbchen, abgesaugt und der Filterrückstand zweimal mit geringen Mengen des kochenden Lösungsmittels nachgewaschen. Nach Abdestillieren des letzteren hinterbleibt im Kölben, das rohe, polymere (?) Carbidphenylimid als braune, spröde Masse in einer Ausbeute von 85–90% der Theorie. Durch Rektifikation im Vakuum (etwa 218° bei 31 mm, oder 235–236° bei 65 mm) kann dasselbe in Form eines hellgelben, glasartig erstarrenden Destillates erhalten werden³.

Aus dem Rückstand kann durch Behandlung mit Schwefelammon das As_2S_3 heraus gelöst und durch Ansäuern, mit Schwefel gemengt, gewonnen werden, während das zurückbleibende, durch geringgradige Verunreinigungen grau gefärbte, kaum veränderte, überschüssige Arsentrioxyd neuerdings in den Prozeß zurückgeführt werden kann.

In gleicher Weise lassen sich auch die homologen und analogen Thioharnstoffe oder deren Derivate entschwefeln. [A. 26.]

¹) Beiträge zur Kenntnis der aromatischen Carbonimide. Adolf Huhn. Ber. 19, 2404 [1886].

²) Von der Verwendung der noch rationelleren Pentoxyde (Me_2O_5) mußte wegen der schwierigeren technischen Zugänglichkeit derselben Abstand genommen werden.

³) Weith, Ber. 7, 11 [1974]; Schall u. Paschkowetzky, Ber. 25, 2880 [1892].