

genden Mengen bei länger dauernder Verabreichung zu schwerer Erkrankung führen kann. In der toxikologischen Literatur findet sich hierfür eine Reihe von Anhaltspunkten. Am bekanntesten sind die Selbstversuche von Nobiling, bei denen wenige Milligramm von Brechweinstein nach wochenlanger Einnahme zu schweren Krankheiten nicht nur des Verdauungskanals, sondern auch des Nervensystems, der Nieren und des Kreislaufes geführt haben. Es wird berichtet, daß Kinder gegen Brechweinstein besonders empfindlich seien. Auch chronische Vergiftungen durch lange fortgesetztes Einverleiben von geringen Mengen Brechweinstein, z.B. Giftmordversuche, sind beschrieben.

Haupt und Popp fanden bei Kochversuchen in Geschirren, deren Email mit Leukonin (Natriummetantimonat) hergestellt war, in den Kochflüssigkeiten (1- bzw. 3%ige Weinsäure, Sauerkraut [Kochzeit nur 1 Stunde], Äpfelbrei) regelmäßig sowohl drei- wie fünfwertiges Antimon, von ersterem bis 15 mg, von letzterem bis 99 mg im Liter. Noch weit höher war der Gehalt bei Verwendung von Geschirren, deren Email mit „Timonox“ (Antimontrioxyd?) hergestellt war, pro Kochung 300 bis 400 mg dreiwertiges Antimon. Diese

Zahlen geben wertvolle und interessante Anhaltspunkte, können aber keinesfalls als feststehende Normen gelten. Es läßt sich leicht verstehen, daß die in Lösung gehenden Antimonmengen, je nach den Versuchsbedingungen, den größten Schwankungen unterworfen sein können. Hierüber müßten noch weitere Versuche angestellt werden, die auch die verschiedenen sonstigen Fruchtsäuren, besonders die als Komplexbildner mit Antimon in Frage kommenden Oxysäuren, ja selbst die Zuckerarten umfassen sollten. Jedenfalls ist es sehr zu beachten, daß relativ große Mengen von gesundheitlich recht bedenklichen komplexen Antimonverbindungen in die Nahrungsmittel gebracht werden.

Bei der heutigen Sachlage kann der medizinische Sachverständige nur einen Standpunkt vertreten. Seitdem nachgewiesen ist, daß antimonhaltige Emaille beim Kochen Antimon in solchen Mengen abgeben, die nicht mehr als „Spuren“ bezeichnet werden können, ist bei der Beurteilung größte Vorsicht am Platze. Die Verwendung von Antimon zu Email für Kochgeschirre ist auf alle Fälle bedenklich, und es muß gefordert werden, dasselbe, wenn irgend möglich, durch ungiftige Stoffe zu ersetzen.

[A. 89.]

## Über das Verhalten von Kohlenstoff und Schwefel bei hohen Temperaturen und über Kohlenstoffsulfide.

Von Prof. J. P. WIBAUT, Amsterdam.

Vorgetragen auf der ersten Tagung der Chemiedozenten Nordwestdeutschlands am 30. April 1927 zu Münster i. W.

(Eingeg. 15. Juli 1927.)

Steinkohlenkoks enthält immer eine kleine Menge Schwefel. Die Bindungsweise des Schwefels im Koks ist offenbar beständig gegen Hitze, da bei der Verkokung Temperaturen von 1000—1200° erreicht werden. Aus der älteren Literatur ist zu entnehmen, daß die Hauptmenge des Koksschwefels am Kohlenstoff gebunden vorliegt, und nur ein kleiner Teil in Form von Metallsulfiden anwesend ist. Vor einigen Jahren haben A. Stoffel<sup>1)</sup> und ich durch eine eingehende analytische Untersuchung gezeigt, daß während der Verkokung von Steinkohlenproben ein Teil des Schwefels, der in der Steinkohle an Eisen gebunden war (Pyrit), im Koks an Kohlenstoff gebunden wird. Diese Schlußfolgerung ist zu gleicher Zeit unabhängig von uns von den amerikanischen Forschern Parr und Powell<sup>2)</sup> gezogen worden. Wir haben auch gezeigt, daß die aschenfreie, organische Kohlensubstanz bei der Verkokung einen schwefelhaltigen Koks liefert.

Diese Beobachtungen gaben die Anregung, das Verhalten von Kohlenstoff und Schwefel bei erhöhter Temperatur genauer zu untersuchen als bisher geschehen war.

In den ersten Versuchen<sup>3)</sup> wurde Schwefeldampf über möglichst reinen amorphen Kohlenstoff geleitet bei verschiedenen Temperaturen oberhalb 500°, also oberhalb des Siedepunktes des Schwefels. Es werden dabei geringe Mengen von Schwefelkohlenstoff gebildet, aber es werden auch geringe Mengen Schwefel vom festen Kohlenstoff gebunden. Zum Beispiel wurde eine kohlenartige Substanz erhalten, welche rund 2% Schwefel enthält. Dieser gebundene Schwefel war weder durch Extraktion mit Lösungsmitteln noch durch Erhitzen auf 1000° im Vakuum zu entfernen. Wasserstoffgas wirkt aber schon bei etwa 450° C. auf diese Substanz unter Bildung von Schwefelwasserstoff ein, und durch andauerndes Er-

hitzen im Wasserstoffstrom auf 600—800° läßt sich der gebundene Schwefel fast quantitativ als Schwefelwasserstoff abspalten.

Bei dieser Versuchsanordnung ist der Schwefeldampf nur kurze Zeit mit dem Kohlenstoff in Berührung, und die Menge des am Kohlenstoff gebundenen Schwefels ist dementsprechend klein. Anders werden die Verhältnisse, wenn man Schwefel auf Kohlenstoff längere Zeit bei hoher Temperatur einwirken läßt. Wird eine Mischung gleicher Teile von amorphen Kohlenstoff und Schwefel in zugeschmolzenen Röhren während 24 Stunden auf 600° erhitzt und das Reaktionsprodukt erschöpfend mit Schwefelkohlenstoff und mit Toluol in der Siedehitze extrahiert, dann resultieren Substanzen, welche äußerlich dem amorphen Kohlenstoff täuschend ähnlich sind, jedoch 20 bis 25% Schwefel enthalten. Der Schwefelgehalt des Endproduktes ist größer wenn die Erhitzungsdauer länger war. Wird auf 500° erhitzt, dann werden nur etwa 15% Schwefel gebunden.

Der Schwefelgehalt dieser Stoffe wird durch Einwirkung von Lösungsmitteln, wie Toluol, Pyridin und Schwefelchlorür, in der Hitze nicht verringert.

Erhitzt man aber diese Stoffe im Vakuum (0,3 mm), dann werden bei 600° etwa 50% des gebundenen Schwefels als freier Schwefel abgespalten. Es werden auch kleine Mengen Schwefelkohlenstoff gebildet, aber schließlich resultiert eine kohlenartige Substanz, welche noch 2 bis 3% Schwefel enthält, der durch längeres Erhitzen auf 1000—1100° im Vakuum nicht abgespalten wird.

Läßt man auf diese geschwefelte Kohle erhitztes Wasserstoffgas einwirken, dann beobachtet man wiederum von etwa 450° an Bildung von Schwefelwasserstoff, und die ganze Menge des gebundenen Schwefels läßt sich als Schwefelwasserstoff abspalten, wenn man die Temperatur bis etwa 700° steigert. Diese Tatsachen, welche in einer mit Herrn G. La Bastide<sup>4)</sup> ausge-

<sup>1)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 38, 132 [1919].

<sup>2)</sup> Ind. engin. Chem. 12, 887, 1069 [1920]; 13, 33 [1921].

<sup>3)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 41, 153 [1922].

<sup>4)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 43, 731 [1924].

führten Untersuchung festgestellt worden sind, können wohl nur so gedeutet werden, daß der Schwefel in diesen Stoffen durch Valenzkräfte am Kohlenstoff gebunden ist. Die Annahme einer Adsorption oder einer festen Lösung wäre nicht mit den Versuchen in Übereinstimmung zu bringen. Man hat es also mit einem festen Kohlenstoffsulfid zu tun oder wahrscheinlicher mit einem Gemisch von Kohlenstoff und einem Sulfid. Da es auf keine Weise gelungen ist, eine bestimmte Verbindung abzuscheiden, läßt sich über die stöchiometrische Zusammensetzung eines derartigen Sulfids nichts aussagen.

Ich habe darauf mit Herrn E. J. van der Kam<sup>5)</sup> versucht, derartige hitzebeständige Kohlensulfide auf anderem Wege darzustellen. Dabei hat uns eine Untersuchung von Ciusa<sup>6)</sup> als Ausgangspunkt gedient. Dieser Forscher hat durch Erhitzen von Tetra-jod-thiophen auf beginnende Rotglut die Jodatome abgespalten und eine graphithähnliche Substanz erhalten, die er als Thiophengraphit bezeichnet, und deren Zusammensetzung durch die Formel C<sub>4</sub>S ausgedrückt werden soll. Allerdings zeigte die einzige von Ciusa angeführte Analyse nur 37,6% S und 54,7% C (Berechnet 40% S und 60% C).

Es ist uns nicht gelungen, bei der Zersetzung des Tetrajodthiophens nach Ciusa's Angaben eine Substanz der angenäherten Zusammensetzung C<sub>4</sub>S zu erhalten, da schon bei 450° Schwefel abgespalten wird. Trotzdem die Versuchsbedingungen manigfach variiert wurden, enthielten unsere Präparate immer viel weniger als 40% Schwefel und außerdem noch kleine Mengen Jod.

Die Untersuchung unserer etwa 30% Schefel enthaltenden Substanzen hat aber doch interessante Aufschlüsse gegeben. Diese Stoffe haben bei 500° eine merkliche Schwefeldampfspannung. Mit einem Quarzfedermanometer wurde der Schwefeldampfdruck zu etwa 4 cm Quecksilber bestimmt. Eine genaue Messung war wegen der großen experimentellen Schwierigkeiten nicht möglich.

Wird dieses Kohlenstoffsulfidpräparat auf 600° im Hochvakuum (etwa 10<sup>-6</sup> cm; gute Diffusions-Quecksilberpumpe) erhitzt, dann wird nur etwa 10% des gebundenen Schwefels abgespalten, nach dem Erhitzen auf 800° ist noch die Hälfte des ursprünglich anwesenden Schwefels vorhanden. Bei diesen Versuchen wird der größte Teil des Schwefels als solcher abgespalten. In der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage findet man nur sehr geringe Mengen Schwefelkohlenstoff. Schließlich resultieren nach sechsstündigem Erhitzen auf 1000° im Hochvakuum kohlenstoffähnliche Substanzen, welche in zwei Versuchsreihen 4,8 und 5,2% Schwefel (und eine Spur Jod) enthielten. Der Schwefelgehalt von etwa 5% läßt sich durch längeres Erhitzen auf 1000° C. im Hochvakuum nicht wesentlich verringern.

Dieses Kohlenstoffsulfid-Präparat hat also bei 1000° C. einen verschwindend kleinen Schwefeldampfdruck (weniger als 10<sup>-6</sup> cm). Auch diese Substanz wird

<sup>5)</sup> Noch nicht publiziert.

<sup>6)</sup> Gazz. chim. Ital. 55, 384 [1925].

aber von Wasserstoffgas bei 600° angegriffen, wobei der Schwefel als Schwefelwasserstoff abgespalten wird.

Es ist interessant, daß sich ein sehr ähnliches Produkt durch Erhitzen einer bestimmten Sorte amorphen Kohlenstoffs mit elementarem Schwefel herstellen läßt. Wir haben vergleichende Versuche angestellt, wobei verschiedene Sorten Kohlenstoff längere Zeit mit Schwefel auf 600°C erhitzt wurden. Dabei zeigte sich folgendes: Die Menge des vom Kohlenstoff gebundenen, durch Lösungsmittel nicht extrahierbaren Schwefels wird wesentlich durch die Art des Kohlenstoffpräparates bedingt.

Amorpher Kohlenstoff, welcher durch andauerndes Erhitzen von Zuckerkohle auf 1000° im Vakuum hergestellt worden war, bindet, wie schon im Anfang gesagt, bei 600° etwa 20—25% Schwefel. Aktivierter Kohlenstoff (hergestellt durch teilweise Oxydation von Zuckerkohle mit Luft bei 900—1000° nach Bartell und Miller) bindet bei 600° nur etwa 9,7% Schwefel, und fein gepulverter Achesongraphit nur etwa 1%.

Der am aktivierten Kohlenstoff gebundene Schwefel ist nicht, wie man vielleicht meinen könnte, in der Hauptsache durch Adsorptionskräfte gebunden. Denn es zeigte sich, daß der Schwefel in den Präparaten aus aktiviertem Kohlenstoff beim Erhitzen im Vakuum oder im Wasserstoffstrom viel weniger leicht abgespalten wird, als der Schwefel in den Präparaten aus nicht aktiviertem Kohlenstoff.

Aus den Präparaten aus aktiviertem Kohlenstoff mit etwa 10% Schwefel entsteht durch Erhitzen im Hochvakuum auf 1000° eine Substanz mit 4,5 bis 4,6% Schwefel; also annähernd denselben Schwefelgehalt, wie ihn das Produkt hatte, das aus dem „Thiophen-Graphit“ von Ciusa erhalten wurde. Auch das Verhalten gegenüber Wasserstoff ist dasselbe für Präparate, welche auf diesen verschiedenen Wegen dargestellt worden sind, wie daraus hervorgeht, daß beim Erhitzen im Wasserstoffstrom unter vergleichbaren Bedingungen dieselben Mengen Schwefelwasserstoff abgespalten werden. Das ist eine Andeutung dafür, daß in beiden Präparaten der Schwefel auf gleichartige Weise gebunden ist.

Anderseits spaltet eine schwefelhaltige Kohle von denselben Schwefelgehalt, welche aber aus nicht aktiviertem Kohlenstoff dargestellt wurde, unter denselben Bedingungen im Wasserstoffstrom erhitzt, die doppelte Menge Schwefelwasserstoff ab.

Zusammenfassend kann man also sagen: Schwefel kann mit Kohlenstoff ein festes Kohlenstoffsulfid bilden, das gegen hohe Temperaturen sehr beständig ist. Die stöchiometrische Zusammensetzung dieser Substanz läßt sich aus den Versuchen nicht ableiten.

Ausgehend von amorphem oder aktiviertem Kohlenstoff oder von Tetrajodthiophen erhält man schließlich denselben oder wenigstens sehr ähnlichen Kohlenstoffsulfid-Präparate. Auch sind geschwefelte Kohlen von wechselndem Schwefelgehalt hergestellt worden, worin der Schwefel mehr oder weniger fest, aber sicher durch Valenzkräfte gebunden ist. Stöchiometrische Beziehungen treten bis jetzt dabei nicht zutage. [A. 88.]

## Die Bedeutung des Sublimats als Holzimprägnationsmittel.

Von Dr.-Ing. Dr. phil. FRIEDRICH MOLL.

(Eingeeg. 4. Januar 1927.)

Gegen die Anwendung des Quecksilbersublates zum Holzschutz, auf welche sich seit hundert Jahren eine reiche Industrie in Deutschland aufgebaut hat, werden von Zeit zu Zeit verschiedene Einwände erhoben. Der Einwand, daß die Imprägnierung meist ohne Druck

erfolgt, ist für den Wert nicht ausschlaggebend. Bei Stoffen mit schwacher spezifischer Wirksamkeit, wie Chlorzink, Kupfervitriol, ist tatsächlich möglichst vollständige Durchtränkung des Holzes notwendig. Bei hochwirksamen Stoffen wie Sublimat genügt erfahrungs-